

Die Intensität der Mehrfachlinien und ihrer Zeemankomponenten.

Von **A. Sommerfeld** und **W. Heisenberg** in München.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 26. August 1922.)

Das Korrespondenzprinzip gestattet, wie bekannt, aus dem kinematischen Charakter der Atombahnen auf die Intensität der Spektrallinien zu schließen, die dem Wechsel der Atombahnen entspringen. Der kinematische Charakter einer Atombahn ist qualitativ bekannt, wenn die sie charakterisierenden Quantenzahlen festgestellt sind. Die letztere Aufgabe darf heutzutage für große Gruppen von Spektrallinien als gelöst gelten, nicht nur für Einfachlinien, sondern auch für Mehrfachlinien (Dubletts, Triplets, allgemein „Multiplets“) und ihre magnetischen Aufspaltungen (die anomalen Zeemankomponenten).

Für die Einfachterme genügen zwei Quantenzahlen, die Hauptquantenzahl n (wir benutzen Bohrs Bezeichnungen), welche die Laufzahl des Serienterms bestimmt, und die azimutale Quantenzahl k , welche die verschiedenen Serienterme unterscheidet ($k = 1$: s -Term, $k = 2$: p -Term, $k = 3$: d -Term, $k = 4$: b -Term). Alle Bemühungen der Spektroskopiker um die Serienordnung der Linien zielten, schon vor der Quantentheorie der Serienspektren, unbewußter Weise auf die Feststellung dieser beiden Quantenzahlen. Für die Mehrfachterme kommt die innere Quantenzahl j hinzu, welche die natürlichen Aufspaltungen eines Terms, z. B. die drei Niveaus eines Triplets, voneinander unterscheidet. Auch die Bestimmung dieser inneren Quantenzahl ist heutzutage für viele Klassen von Mehrfachtermen gesichert. Die durch ein äußeres Magnetfeld hervorgerufenen Zeemanaufspaltungen schließlich werden durch eine vierte, die magnetische Quantenzahl m unterschieden; und die formale Theorie, die Landé für die Zeemanterme aufgestellt hat, bestimmt die Werte von m innerhalb des einzelnen Zeemanschen Zerlegungsbildes.

Die kinematische Bedeutung dieser Quantenzahlen ist die folgende: n charakterisiert (mittels des in n enthaltenen Radialquantums) die Bahnform des äußeren Elektrons („Serielektrons“), wobei $n = k$, kurz gesagt, eine Kreisbahn, $n > k$ eine Ellipsenbahn bedeutet, von um so größerer Exzentrizität, je größer $n - k$ ist. Der Quantenzahl k andererseits ist kinematisch ein Umlauf des Perihels der Bahnellipse in der Ebene derselben zugeordnet. Die Normale zu dieser Ebene, um welche das Perihel fort schreitend gedreht wird,

nennen wir die k -Achse. Wegen des Perihelumlaufes nimmt die Bahnkurve die Form einer Rosette an. Die Quantenzahl j bedeutet das gesamte Impulsmoment des jeweiligen Atomzustandes. Die Achse desselben nennen wir j -Achse. Sie ist im allgemeinen von der k -Achse verschieden. Um die j -Achse führt die Bahnebene eine Drehung oder Präzession („Innenpräzession“) aus, entsprechend der Bedeutung von j als Impulsmoment des Atoms. Schließlich führt das ganze so bewegte System noch eine Drehung um die Kraftlinienrichtung des äußeren Magnetfeldes, die wir auch m -Achse nennen, aus. Diese „magnetische Präzession“ ist durch die Quantenzahl m bestimmt und besteht im einfachsten Falle aus einer Larmorpräzession.

Die Umlaufzahlen dieser vier Bewegungen, pro Zeiteinheit gerechnet, nennen wir bzw.

$$\nu_n, \nu_k, \nu_j, \nu_m,$$

die zugehörigen Winkelgeschwindigkeiten, d. h. die mit 2π multiplizierten Umlaufzahlen, heißen bzw.

$$\vartheta_n, \vartheta_k, \vartheta_j, \vartheta_m.$$

Sie sind in dieser Folge der Größe nach geordnet, d. h. es ist stets $\vartheta_n \gg \vartheta_k$, $\vartheta_k \gg \vartheta_j$ und im allgemeinen auch $\vartheta_j \gg \vartheta_m$. Wenn letztere Bedingung bei ausnehmend starken Feldern verletzt wird, treten Besonderheiten (Paschen-Back-Effekte) auf, auf die wir in § 3 zurückkommen werden. Bei unserer eigentlichen Behandlung der Zeemanintensitäten in § 6 und 7 werden wir uns ausdrücklich auf kleine Felder beschränken, so daß hier $\vartheta_m \ll \vartheta_j$ gelten wird. Die im allgemeinen bestehende Größenfolge der ϑ bringt es mit sich, daß wir jede dieser Bewegungen ohne Rücksicht auf die folgenden, im Verhältnis unendlich langsamen Bewegungen betrachten dürfen, entsprechend dem Verfahren einer sukzessiven Störungsrechnung.

Nebenbei bemerkt lassen sich nach allgemeinen Regeln der Mechanik die Umlaufzahlen ν aus dem Ausdruck der Bahnenergie durch Differentiation nach der betreffenden Quantenzahl berechnen. Da nach dem Gesagten in vielen Fällen die Termenergie als Funktion der Quantenzahlen empirisch bekannt ist, können die ν , also auch, wegen $\vartheta = 2\pi\nu$, die ϑ als bekannt angesehen werden. Doch werden wir ihre genaueren Werte im folgenden nicht nötig haben.

Auch über den modellmäßigen Ursprung der Atombahnen brauchen wir uns keine genaueren Vorstellungen zu bilden; es genügt für das Folgende die vorangehende allgemeine kinematische Beschreibung. Wir werden Dublett- und Triplettssysteme (allgemeiner: geradzahlige

und ungeradzahlige Spektren) nach demselben Schema behandeln können, während die genaue Modelltheorie sehr verschiedene Voraussetzungen für beide machen muß. Da Intensitätsfragen wesentlich qualitative Fragen sind, wird es auf quantitative Einzelheiten vielfach nicht ankommen. Z. B. ist es nicht von Belang, ob wir das Impulsmoment des Serienspektrums direkt gleich der azimuthalen Quantenzahl k oder gleich $k^* = k - 1/2$ setzen, wie es im Falle der Dublettsysteme das von Heisenberg vorgeschlagene magnetooptische Modell verlangt.

§ 1. Allgemeines über die Bewegung und ihre Fourierdarstellung. Streng genommen würde es sich bei der im klassischen Sinne gerechneten Ausstrahlung eines Atoms um das gesamte elektrische Moment, d. h. um die Koordinatensumme über alle Elektronen des Atoms handeln. Wenn wir trotzdem nur von den Koordinaten eines Elektrons, des „Serielektrons“, sprechen, so liegt das daran, daß wir nur Beobachtungen im sichtbaren Gebiet im Auge haben. Die Bewegung der anderen, dem Atominnern angehörenden und daher steif gebundenen Elektronen, stehen zu den Röntgenlinien in derselben korrespondenzmäßigen Beziehung wie die Bewegung des Serielektrons mit den sichtbaren Linien. Es scheint daher erlaubt, bei Beschränkung auf das sichtbare Gebiet die Bewegung der inneren Elektronen zu übergehen.

Die Bewegung des Serielektrons betrachten wir in erster Näherung als eben. In die Bahnebene legen wir die rechtwinkligen Koordinatenachsen ξ, η . Wäre die Bahn rein periodisch, z. B. elliptisch, so hätten wir bei komplexer Zusammenfassung von ξ und η :

$$\xi + i\eta = \sum_{s=-\infty}^{s=+\infty} a_s e^{i s \nu_n t}. \quad (1)$$

Die ganze Zahl s vertritt korrespondenzmäßig die Quantensprünge Δn . Die Koeffizienten a_s der Fourierreihe sind komplexe Konstante.

In Wirklichkeit ist die Bahn bei allgemeiner Atomstruktur nicht periodisch, sondern mit einer Periheldrehung ν_k versehen. Wir dürfen voraussetzen, daß die von der Elektronenhülle herrührenden störenden Kräfte klein gegen die Kernanziehung sind und folgern daraus (vgl. die Einleitung)

$$\nu_k \ll \nu_n.$$

Für die gestörte Bewegung ist ebenso wie für die ursprüngliche periodische das Azimut eine zyklische Koordinate, in der demnach der Flächensatz gilt. Unter der besonderen Voraussetzung, daß die störenden Kräfte als Zentralkräfte angesetzt werden können, läßt sich dies sofort verifizieren. Aber auch abgesehen von dieser speziellen Annahme ist die

Zyklizität des Azimuts gesichert, schon allein dadurch, daß es überhaupt eine azimutale Quantenzahl k gibt; die Berechtigung zu ihrer Einführung folgt gerade aus der Zyklizität des Azimuts. Gleichzeitig folgt daraus, daß die Periheldrehung gleichförmig erfolgt.

Demnach tritt an die Stelle von (1)

$$\xi + i\eta = e^{i\nu_k t} \sum a_s e^{i s \nu_n t}. \quad (2)$$

Wir gehen von dem $\xi\eta$ -System zu einem xyz -System über. Die z -Achse sei die „ j -Achse“, ϑ sei der Winkel zwischen ihr und der Normalen zur Bahnebene, unserer „ k -Achse“, vgl. die Einleitung. Die y -Achse wollen wir mit der η -Achse zusammenfallen lassen. Die Transformationsformeln lauten dann:

$$x = \xi \cos \vartheta, \quad y = \eta, \quad z = \xi \sin \vartheta. \quad (3)$$

Daraus folgt

$$x + iy = \xi \cos \vartheta + i\eta. \quad (3a)$$

Nun liegt die Bahnebene, die $\xi\eta$ -Ebene, im System der xyz nicht fest, sondern wird um die z -Achse mit der Winkelgeschwindigkeit ν_j umgedreht („Innenpräzession“). (3a) geht dadurch über in

$$x + iy = e^{i\nu_j t} (\xi \cos \vartheta + i\eta). \quad (3b)$$

Wir nehmen an, vgl. die Einleitung, daß

$$\nu_j \ll \nu_k.$$

Dies bedeutet, daß die Abweichung der wirklichen Störung von der eines Zentralfeldes klein ist, und es spiegelt sich darin wieder, daß die Feinstruktur der Linien (z. B. die Dublett- oder Tripletstruktur) in Wellenzahlen gerechnet klein ist gegen die Wellenzahldifferenz der Linien verschiedener Serien.

Da j das Impulsmoment des ganzen Atoms bedeutet (vgl. die Einleitung), gilt beim kräftefreien Atom der Flächensatz um die j -Achse in Strenge; er rechtfertigt seinerseits die Einführung der Quantenzahl j . Die Drehung um die j -Achse erfolgt daher gleichförmig, wie Gleichung (3b) zum Ausdruck bringt. Befindet sich andererseits das Atom in einem äußeren Kraftfelde, z. B. einem Magnetfelde, so gilt das Gesagte in Annäherung so lange, als das äußere Feld hinreichend schwach ist gegenüber den störenden Kräften, welche die Innenpräzession bewirken.

Wir berechnen aus (2), indem wir den reellen und imaginären Teil bilden:

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \frac{1}{2} \left(\sum a_s e^{i(s\nu_n + \nu_k)t} + \sum \bar{a}_s e^{-i(s\nu_n + \nu_k)t} \right), \\ \eta &= \frac{1}{2i} \left(\sum a_s e^{i(s\nu_n + \nu_k)t} - \sum \bar{a}_s e^{-i(s\nu_n + \nu_k)t} \right). \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

\bar{a}_s bedeutet dabei den konjugierten Wert zu a_s . Wir setzen (4) in (3b) und (3) ein und erhalten zunächst:

$$\left. \begin{aligned} x + iy &= e^{iv_j t} \left\{ \frac{\cos \vartheta + 1}{2} \sum a_s e^{i(sv_n + v_k)t} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\cos \vartheta - 1}{2} \sum \bar{a}_s e^{-i(sv_n + v_k)t} \right\}, \\ z &= \frac{\sin \vartheta}{2} \left\{ \sum a_s e^{i(sv_n + v_k)t} + \sum \bar{a}_s e^{-i(sv_n + v_k)t} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Diese Formeln lassen sich bequemer als Doppelsumme schreiben: die eine Summation erstreckt sich über s von $-\infty$ bis $+\infty$, wobei wir benutzen

$$\sum \bar{a}_s e^{-isv_n t} = \sum \bar{a}_{-s} e^{+isv_n t};$$

die andere Summation betrifft den Summationsindex r in

$$e^{irv_k t}$$

und erstreckt sich nur auf die zwei Werte $r = \pm 1$. Statt (5) ergibt sich so

$$\left. \begin{aligned} x + iy &= \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-1}^{+1} c_{s,r} e^{i(sv_n + rv_k + v_j)t}, \\ z &= \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-1}^{+1} d_{s,r} e^{i(sv_n + rv_k)t}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Das Zeichen ' bei der zweiten Summe deutet an, daß der Wert $r = 0$ auszuschließen ist. Die neu eingeführten Koeffizienten c und d haben, wie der Vergleich von (6) und (5) ergibt, die folgende Bedeutung:

$$\left. \begin{aligned} c_{s,1} &= \frac{1 + \cos \vartheta}{2} a_s, & c_{s,-1} &= -\frac{1 - \cos \vartheta}{2} \bar{a}_{-s}, \\ d_{s,1} &= \frac{\sin \vartheta}{2} a_s, & d_{s,-1} &= \frac{\sin \vartheta}{2} \bar{a}_{-s}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Wir gehen zu einem dritten Koordinatensystem über, das wir XYZ nennen. Die Z-Achse sei die „m-Achse“, d. h. die Richtung der magnetischen Kraftlinien. Θ sei der Winkel zwischen ihr und der j -Achse. Die Y-Achse lassen wir mit der y -Achse zusammenfallen. Die Transformationsformeln lauten jetzt:

$$\left. \begin{aligned} X &= x \cos \Theta - z \sin \Theta, & Y &= y, \\ Z &= x \sin \Theta + z \cos \Theta. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Man hat also zunächst

$$X + iY = x \cos \Theta + iy - z \sin \Theta. \quad (8a)$$

Wir beachten nun die „magnetische Präzession“, der zufolge das ganze Atom, insbesondere die j -Achse, mit der gleichförmigen

Winkelgeschwindigkeit ω_m um die Z -Achse gedreht wird. Daß die Geschwindigkeit gleichförmig ist, folgt aus der Homogenität des Magnetfeldes. Wir ersetzen deshalb (8a) durch

$$X + iY = e^{i\omega_m t} (x \cos \Theta + iy - z \sin \Theta). \quad (8b)$$

Aus der ersten Gleichung (6) folgt, wenn wir den reellen und imaginären Teil bilden:

$$x = \frac{1}{2} \sum_s \sum_r' (c_{s,r} e^{i(s\omega_n + r\omega_k + \omega_j)t} + \bar{c}_{s,r} e^{-i(s\omega_n + r\omega_k + \omega_j)t}),$$

$$y = \frac{1}{2i} \sum_s \sum_r' (c_{s,r} e^{i(s\omega_n + r\omega_k + \omega_j)t} - \bar{c}_{s,r} e^{-i(s\omega_n + r\omega_k + \omega_j)t}).$$

Tragen wir dies und den Wert von z aus (6) in (8b) und (8) ein, so entsteht:

$$X + iY = e^{i\omega_m t} \left\{ \frac{1 + \cos \Theta}{2} \sum_s \sum_r' c_{s,r} e^{i(s\omega_n + r\omega_k + \omega_j)t} \right. \\ \left. - \frac{1 - \cos \Theta}{2} \sum_s \sum_r' \bar{c}_{s,r} e^{-i(s\omega_n + r\omega_k + \omega_j)t} - \sin \Theta \sum_s \sum_r' d_{s,r} e^{i(s\omega_n + r\omega_k)t} \right\}$$

$$Z = \frac{\sin \Theta}{2} \sum_s \sum_r' \left\{ c_{s,r} e^{i(s\omega_n + r\omega_k + \omega_j)t} + \bar{c}_{s,r} e^{-i(s\omega_n + r\omega_k + \omega_j)t} \right\} \\ + \cos \Theta \sum_s \sum_r' d_{s,r} e^{i(s\omega_n + r\omega_k)t}.$$

Wir vereinfachen die Schreibweise, indem wir dreifache Summen einführen, nämlich außer den Summationen nach s und r eine solche nach q . Wir fassen nämlich

$$e^{+i\omega_j t}, \quad 1, \quad e^{-i\omega_j t}$$

zusammen in die Form

$$e^{iq\omega_j t}, \quad q = +1, 0, -1.$$

Daraufhin können wir schreiben

$$X + iY = \left. \begin{aligned} & \sum_s \sum_r' \sum_q C_{s,r,q} e^{i(s\omega_n + r\omega_k + q\omega_j + \omega_m)t} \\ & \sum_s \sum_r' \sum_q D_{s,r,q} e^{i(s\omega_n + r\omega_k + q\omega_j)t} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Die hier eingeführten Koeffizienten C und D haben die folgende Bedeutung:

$$\left. \begin{aligned} C_{s,r,1} &= \frac{1 + \cos \Theta}{2} c_{s,r}, & C_{s,r,0} &= -\sin \Theta d_{s,r}, \\ & & C_{s,r,-1} &= -\frac{1 - \cos \Theta}{2} \bar{c}_{s,-r} \\ D_{s,r,1} &= \frac{\sin \Theta}{2} c_{s,r}, & D_{s,r,0} &= \cos \Theta d_{s,r}, & D_{s,r,-1} &= \frac{\sin \Theta}{2} \bar{c}_{s,-r} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Die Gleichungen (6) und (7) beantworten in einem allgemeinen Sinne das Intensitätsproblem für die feldfreien Linienstrukturen. In gleicher Weise enthalten die Gleichungen (9) und (10) die Aussagen, die man über die Intensität in magnetooptischen Zerlegungsbildern machen kann.

§ 2. Die Auswahlregeln für die Quantenzahlen k, j, m . Es ist wohlbekannt, wie Bohr aus dem Ansatz (2) heraus auf das Auswahlprinzip für die azimutale Quantenzahl k schließt. Während hinsichtlich der „ n -Bewegung“ beliebige Oberschwingungen, d. h. Glieder vom Exponenten $i_{0n}t$ in (2) auftreten, ist hinsichtlich der „ k -Bewegung“ nur die Grundschwingung vom Exponenten $i_{0k}t$ vertreten. Korrespondenzmäßig können daher beliebige Sprünge $\Delta n = s$ der Hauptquantenzahl auftreten, aber die mit ihnen verbundenen Sprünge der azimutalen Quantenzahl sind auf die Werte $\Delta k = \pm 1$ eingeschränkt. Dabei ist der Sprung $\Delta k = -1$ insofern durch (2) angezeigt, als hier das Vorzeichen von i auf der rechten und linken Seite umgekehrt werden kann.

Auf die Gruppen (pp') und (dd') der Erdalkalien und analoge Gruppen in den komplizierten Spektren, die eine Ausnahme von diesem Auswahlprinzip zu bilden scheinen, kommen wir in § 4 zurück.

Genau so schließen wir aus (6) auf das Auswahlprinzip für die innere Quantenzahl j . Hinsichtlich der j -Bewegung kommen in $x + iy$ bzw. bei Vertauschung des Vorzeichens von i in $x - iy$ die Exponenten $\pm i_{0j}t$ vor, zugleich kommt in z die j -Bewegung überhaupt nicht vor. Dasselbe sagen wir uns, wenn wir den in (9) eingeführten Summationsindex q auf die Werte $+1, 0, -1$ einschränken. Aus dem Korrespondenzprinzip folgt nun die gleiche Einschränkung für den Quantensprung Δj : er ist nur der Werte ± 1 und 0 fähig. Die Auswahlregel der inneren Quantenzahl, insbesondere auch ihre Abweichung von derjenigen für die azimutale Quantenzahl, ursprünglich rein empirisch aus den Linienstrukturen der Nebenserien erschlossen, wird auf diese Weise eine kinematische Selbstverständlichkeit. Wir könnten auch eine Polarisationsregel hinzufügen (die Komponente $\Delta j = 0$ schwingt parallel, die Komponenten $\Delta j = \pm 1$ senkrecht zur j -Achse), aber diese wäre bei der räumlich undefinierten Lage der j -Achse im feldfreien Falle unkontrollierbar.

Sehr lehrreich ist es, daß die Durchbrechung des Auswahlprinzips der inneren Quantenzahl, nämlich die Realisierung ¹⁾ verbotener Linien in starken Magnetfeldern durch Paschen und Back, auf Grund

¹⁾ Zeemanheft der Physica 1, 261, 1921.

unserer Korrespondenzformel (6) hätte vorhergesehen werden können. Wie schon bei der Aufstellung dieser Gleichung im vorigen Paragraphen bemerkt wurde, wird ein Magnetfeld, welches nicht mehr schwach ist gegen die Kräfte, die die Innenpräzession hervorrufen, die Gleichförmigkeit dieser Präzession stören. Dann müssen aber in (6) außer dem Exponenten $i\omega_j t$ die allgemeinen Zusatzglieder $i q \omega_j t$ auftreten mit $q > 1$. Korrespondenzmäßig werden dann auch die Übergänge $\Delta j > 1$ möglich, d. h. das Auswahlprinzip der j wird durchbrochen. Bemerkenswert ist in dieser Hinsicht auch die Beobachtung von Paschen und Back, daß der Übergang $\Delta j = 2$ leichter, nämlich bei kleineren Magnetfeldern zu realisieren ist, als der Übergang $\Delta j = 3$.

Bohr hat diesen Sachverhalt bereits als Zusatz¹⁾ zu einem Vortrage vom Jahre 1921 angedeutet. Er hat später auch den Grund dafür erkannt, warum gerade ein magnetisches, nicht ein elektrisches Feld dazu befähigt ist, die verbotenen Linien hervorzulocken. Das elektrische Zentrum, d. h. der mittlere Angriffspunkt der elektrischen Kraft während der Rosettenbewegung des Elektrons in einer Bahnebene, fällt nämlich mit dem Kern zusammen. Der Hebelarm der elektrischen Kraft ist also im Mittel gleich Null; das elektrische Feld übt also kein Drehmoment aus und ändert die Lage der Bahnebene nicht ab — umgekehrt wie das Magnetfeld, welches in erster Linie auf eine Präzession der Bahn hinwirkt.

Wir kommen schließlich zu dem Auswahlprinzip für die magnetische Quantenzahl m , welches in den Gleichungen (9) enthalten ist. Da die Frequenz ω_m hier in gleicher Weise vorkommt, wie die Frequenz ω_j in (6), lautet auch das Auswahlprinzip für m formal ebenso wie das für j : Es sind nur die Quantensprünge $\Delta m = \pm 1$ und 0 zulässig. Auch diese Regel war zunächst empirisch postuliert in der Landéschen Theorie der anomalen Zeemaneffekte; auch sie wird nunmehr im Sinne des Korrespondenzprinzips eine kinematische Selbstverständlichkeit.

In Hinsicht auf die Polarisationsverhältnisse unterscheiden sich aber die Sprünge der magnetischen Quantenzahl m von denjenigen des inneren Quantums j : Die zu $\Delta m = 0$ gehörenden Komponenten sind nach der Z -Achse, d. h. der Richtung der Kraftlinien polarisiert, die zu $\Delta m = \pm 1$ sind im Quereffekt senkrecht dazu, im Längseffekt zirkular polarisiert. Diese Polarisationen sind in der Beobachtung wohl nachweisbar, da die Kraftlinienrichtung im Raume festliegt.

¹⁾ Vgl. ZS. f. Phys. 9, 27, 1922.

Es gibt noch einen anderen Unterschied zwischen dem Auswahlprinzip der m und der j : Jenes bleibt auch bei stärksten Magnetfeldern streng gültig, dieses wird, wie wir sahen, schließlich durchbrochen. In der Tat begründeten wir die Gleichförmigkeit der magnetischen Präzession, aus der das Auswahlprinzip der m folgt, lediglich mit der Homogenität des Magnetfeldes [vgl. den Übergang von Gleichung (8a) zu (8b)], und diese wird durch Verstärkung des Feldes nicht beeinträchtigt. Wollten wir auch das magnetische Auswahlprinzip durchbrechen, so müßten wir, umgekehrt wie bei den j , nicht magnetische, sondern elektrische Felder, z. B. senkrecht gegen die Richtung des homogenen Magnetfeldes, anlegen. Diese würden die magnetische Präzession ungleichförmig machen und daher Übergänge $\Delta m > 1$ realisieren. Andeutungen solcher Übergänge hat man, wie bekannt, in Aufnahmen der Balmerlinien¹⁾ von Paschen und Back aus dem Jahre 1912 bemerkt, wo überzählige magnetische Komponenten sichtbar sind.

§ 3. Die Landéschen Zusatzverbote $0 \rightarrow 0$ für die innere und die magnetische Quantenzahl. Während im allgemeinen der Übergang $\Delta j = 0$ nach dem Auswahlprinzip der inneren Quantenzahl möglich ist, ist er verboten, wenn $j = 0$ ist. Dies ist die erste der Landéschen Zusatzregeln. Die zweite lautet: Der Übergang $0 \rightarrow 0$ in der magnetischen Quantenzahl ist verboten, wenn gleichzeitig $\Delta j = 0$ ist (ohne daß hierbei j selbst gleich Null zu sein braucht).

Beide Zusatzverbote sind empirisch gesichert, insbesondere das erste durch den Ausfall der Linie Sp_3 im Spektrum der Erdalkalien und der analogen Elemente. Wir zeigen, daß sie nach dem Korrespondenzprinzip in der Tat zu erwarten sind.

Im ersten Falle ist der Gesamtimpuls j des Atoms sowohl im Anfangs- wie im Endzustande Null. Die Lage der j -Achse ist also völlig unbestimmt. Daher wird auch die Intensität der Linie, in welche, wie wir im nächsten Paragraphen noch näher ausführen werden, der Winkel ϑ zwischen der j - und k -Achse eingeht, unbestimmt. Ebenso die Polarisation des zwar nicht zu beobachtenden, aber physikalisch zu fordernden Einzelvorganges. Wir können mit Landé sagen: Wegen $\Delta j = 0$ müßte das emittierte Licht parallel zur j -Achse polarisiert sein. Diese Achse hat aber keine physikalische Bedeutung. Also wird auch die Lichtemission physikalisch bedeutungslos.

¹⁾ Ann. d. Phys. 39, Tafel VIII, Fig. 4.

Was das zweite Zusatzverbot betrifft, so folgt dieses als Sonderfall aus unserer allgemeinen Intensitätsberechnung der Zeemankomponenten in § 6; vgl. auch § 7 im Anschluß an Gleichung (20). Es ist daher eine notwendige Folge des Korrespondenzprinzips.

Weshalb wir schon hier besonders auf diese Verbote hinweisen, hat folgenden Grund: Das Verbot $0 \rightarrow 0$ in der inneren Quantenzahl und seine korrespondenzmäßige Deutung zeigt zweifelsfrei, daß die innere Quantenzahl, wie zuerst Landé begründet hat, das gesamte mechanische Impulsmoment des Atoms bedeutet. Wenn man andererseits nach der Methode von Stern und Gerlach das magnetische Moment in einem Zustande feststellt, dessen j bekannt ist, so kann man prüfen, ob der klassische Zusammenhang zwischen magnetischem und mechanischem Moment zu recht besteht. Diese Prüfung ist für die gegenwärtige Entwicklung der Atomphysik entscheidend.

Ein anderer Grund, weshalb das Zusatzverbot $0 \rightarrow 0$ für die innere Quantenzahl fundamental ist, besteht darin, daß es gestattet, die absoluten Werte der j zu normieren, die sonst nur bis auf eine additive Größe bestimmt sind. Dies läßt sich z. B. am Spektrum von Chrom zeigen ¹⁾.

§ 4. Die Intensität der natürlichen, magnetisch nicht zerlegten Linienstrukturen. Allgemein sind die Intensitäten nach dem Korrespondenzprinzip als Fourierkoeffizienten bestimmt ²⁾. In einfachster Form treten solche in Gleichung (2) unter der Bezeichnung a_s auf. Sie geben ein Maß für die Stärke der aufeinander folgenden Linien einer Serie. Bei den Bahnen, die nicht in das Atominnere eindringen und die daher als voll ausgebildete, angenäherte Ellipsen verlaufen, könnte man die a_s ähnlich berechnen, wie es Bessel bei den Planetenbahnen getan hat (Ursprung der Besselschen Funktionen!) und wie es Kramers in seiner Dissertation für die Wasserstoffellipsen durchgeführt hat. Diese Koeffizienten interessieren uns hier indessen nicht, da sie (wegen der Anregungsbedingungen) nicht gut mit der Erfahrung vergleichbar werden. Unser Problem betrifft vielmehr die relativen Intensitäten innerhalb eines Liniengebildes, welches bei gegebenem $\Delta n = s$ und gegebenem Δk den verschiedenen Werten

¹⁾ Gieseler, Diss. Tübingen; A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 1923 (im Erscheinen).

²⁾ Dabei tritt die bekannte, für das Korrespondenzprinzip charakteristische Schwierigkeit auf: Soll man die Fourierreihe des Anfangs- oder Endtermes betrachten oder die einer geeignet gemittelten Zwischenbahn? Wir brauchen uns hierüber nicht zu entscheiden, da unsere Schlüsse mehr qualitativer Art und für Anfangs-, End- oder Zwischenbahn wesentlich dieselben sind.

von Δj und j entspricht¹⁾. Die hierbei in Betracht kommenden Fourierkoeffizienten sind durch die $c_{s,r}$ und $d_{s,r}$ in Gleichung (6) und (7) gegeben. Die a_s , welche in letzteren als Faktoren auftreten, fallen für die Frage der relativen Intensitäten heraus.

Wir betrachten an erster Stelle ein Gebilde, welches dem gewöhnlichen Auswahlprinzip der k genügt und setzen $\Delta k = +1$ voraus. Wegen des Auswahlprinzips für j haben wir drei Fälle zu unterscheiden:

$$\Delta k = +1, \quad \begin{cases} \Delta j = +1, \\ \Delta j = 0, \\ \Delta j = -1. \end{cases}$$

Bei den Dubletts fällt der letzte Übergang fort; bei den zusammengesetzten Triplets und erst recht bei Multipletts der komplizierten Spektren treten einzelne Übergänge mehrfach auf, entsprechend verschiedenen Werten von j (bei gleichem Δj).

Die den beiden ersten Übergängen korrespondenzmäßig zuzuordnenden Fourierkoeffizienten können aus den Gleichungen (6) und (7) direkt übernommen werden. Man hat $r = \Delta k = +1$ zu nehmen und $s = \Delta n$ beliebig zu lassen, indem man für $\Delta j = +1$ die erste, für $\Delta j = 0$ die zweite Gleichung (6) benutzt. Die fraglichen Koeffizienten lauten daher nach (7)

$$\left. \begin{aligned} \Delta j = +1: \quad c_{s,1} &= \frac{1 + \cos \vartheta}{2} a_s = \cos^2 \frac{\vartheta}{2} a_s, \\ \Delta j = 0: \quad d_{s,1} &= \frac{\sin \vartheta}{2} a_s = \sin \frac{\vartheta}{2} \cos \frac{\vartheta}{2} a_s, \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Für $\Delta j = -1$ hat man den Koeffizienten des Fouriergliedes

$$e^{i(s\nu_n + \nu_k - \nu_j)t}$$

aufzusuchen. Dieses Glied tritt in der ersten Gleichung (6) auf, wenn man $+i$ mit $-i$, $+s$ mit $-s$ vertauscht und $r = -1$ setzt. Der zugehörige Koeffizient ist daher mit Rücksicht auf den Wert von $c_{s,-1}$ in (7)

$$\bar{c}_{-s,-1} = - \frac{1 - \cos \vartheta}{2} a_s.$$

Somit ergibt sich in Vervollständigung der Gleichung (11)

$$\Delta j = -1: \quad \bar{c}_{-s,-1} = - \frac{1 - \cos \vartheta}{2} a_s = - \sin^2 \frac{\vartheta}{2} a_s.$$

¹⁾ Wir verabreden, unter Δ die Differenz: Anfangs- minus Endwert der betr. Quantenzahl: zu verstehen, also die Abnahme einer Quantenzahl mit positivem Vorzeichen zu rechnen. Der Hauptserie (Übergang $p \rightarrow s$) entspricht daher $\Delta k = +1$, der II. N. S. (Übergang von $s \rightarrow p$) $\Delta k = -1$.

Um die diesen drei Schwingungen entsprechenden Intensitäten zu berechnen — wir nennen sie J_{+1} , J_0 und J_{-1} —, nehmen wir eine beliebige Beobachtungsrichtung w und ergänzen sie durch zwei dazu senkrechte Achsen u , v . Wir haben also rechtwinklige, beliebig gegeneinander gedrehte Achsenkreuze xyz und uvw . Um z. B. J_{+1} zu berechnen, nehmen wir bei unserer ersten Schwingung die Komponenten von x und y nach u und v — die Komponenten nach w kommen für die Ausstrahlung nicht in Frage —, bilden

$$(x_u + y_u)^2 + (x_v + y_v)^2$$

und mitteln über alle Lagen von u , v , w . Wir finden leicht

$$J_{+1} = \frac{2}{3} |c_{s,1}|^2 = \frac{2}{3} \cos^4 \frac{\vartheta}{2} |a_s|^2,$$

ebenso

$$J_{-1} = \frac{2}{3} |\bar{c}_{-s,-1}|^2 = \frac{2}{3} \sin^4 \frac{\vartheta}{2} |a_s|^2.$$

Bei der Berechnung von J_0 haben wir zu bedenken, daß in der zweiten Gleichung (6) die beiden konjugierten Glieder

$$d_{s,1} e^{i(sv_n + vk)t} + d_{-s,-1} e^{-i(sv_n + vk)t}$$

die gleiche Frequenz haben und zusammenzufassen sind; ferner daß hier noch eine Mittelbildung nach der Zeit hinzukommt. Schließlich wird

$$J_0 = \frac{1}{3} |2d_{s,1}|^2 = \frac{4}{3} \cos^2 \frac{\vartheta}{2} \sin^2 \frac{\vartheta}{2} |a_s|^2.$$

Die relativen Intensitäten sind also gegeben durch die Proportion

$$J_{+1} : J_0 : J_{-1} = \cos^4 \frac{\vartheta}{2} : 2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cos^2 \frac{\vartheta}{2} : \sin^4 \frac{\vartheta}{2}. \quad (12)$$

Man beachte wohl, daß der Winkel ϑ in den drei Gliedern unserer Proportion je ein anderer ist. Auch wenn es sich um Übergänge handelt, die vom gleichen Anfangsniveau ausgehen, sind die Endniveaus, zu denen sie führen, verschieden. Als Winkel ϑ kommen dann die Winkel zwischen j und k -Achse in drei voneinander verschiedenen Zwischenzuständen in Frage (vgl. den Anfang dieses Paragraphen). Ebenso, wenn es sich um Übergänge handelt, die zu demselben Endniveau führen.

Wir betrachten an zweiter Stelle den Übergang $\Delta k = -1$ mit den drei Unterfällen

$$\Delta k = -1 \begin{cases} \Delta j = -1, \\ \Delta j = 0, \\ \Delta j = +1. \end{cases}$$

Als Fourierkoeffizienten für die beiden ersten entnimmt man aus (6), wenn man $r = 1$ setzt und $+i, +s$ mit $-i, -s$ vertauscht:

$$\bar{c}_{-s,1} = \frac{1 + \cos \vartheta}{2} \bar{a}_{-s}, \quad \bar{d}_{-s,1} = \frac{\sin \vartheta}{2} \bar{a}_{-s}.$$

Der dritte Fourierkoeffizient ergibt sich aus (6), wenn man $r = -1$ und $-s$ statt s setzt:

$$c_{-s,-1} = -\frac{1 - \cos \vartheta}{2} \bar{a}_{-s}.$$

Somit die gemittelten Intensitäten:

$$J_{-1} : J_0 : J_{+1} = \cos^4 \frac{\vartheta}{2} : 2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cos^2 \frac{\vartheta}{2} : \sin^4 \frac{\vartheta}{2}. \quad (13)$$

Man beachte, daß die Reihenfolge jetzt gegenüber (12) umgekehrt ist.

An dritter Stelle betrachten wir den Übergang $\Delta k = 0$, der im Widerspruch mit dem Auswahlprinzip für die azimutale Quantenzahl steht. Er tritt auf bei den Kombinationen (pp') und (dd') im Ca- und Sr-Spektrum, die Herr R. Götze formal nach der Methode der inneren Quantenzahl gedeutet hat und deren modellmäßige Auffassung, wie wir gesprächsweise erfahren haben, von Herrn J. Franck im Anschluß an die neuen Bohrschen Atommodelle vertieft worden ist. Auch im Spektrum des Mn und Cr gibt es analoge, aber viel kompliziertere Strukturen.

Offenbar unterscheiden sich zwei solche Terme wie np, np' bei gleicher azimutaler Quantenzahl und annähernd gleicher Bahn des äußeren Serienelektrons durch die Konstitution des Atomrumpfes. Wir müssen also hier außer dem Serienelektron mindestens ein atominneres Elektron mit in Betracht ziehen und seine Bewegung in der Fourierentwicklung zum Ausdruck bringen. In der Gleichung (2) treten deshalb Zusatzglieder auf, welche nicht ohne einige Willkür hingeschrieben werden können. Da die Bahnebene des inneren Elektrons von der des äußeren verschieden sein wird, kommt zu der Gleichung für $\xi + i\eta$ (jetzt als $\Sigma\xi + i\Sigma\eta$ zu schreiben) eine zur $\xi\eta$ -Ebene senkrechte ξ -Komponente der Bewegung hinzu, die zum Teil von der Bahn des inneren, zum Teil von der Koppelung zwischen innerem und äußerem Elektron herrührt.

Gewisse Überlegungen (Mittelbildung über die Rosette des äußeren Elektrons, Unterscheidung zwischen den Schwingungen, die dem inneren Elektron als solchem zugehören und nach Abtrennung des äußeren Elektrons zum Funkenspektrum führen, und den Schwin-

gungen, die nur durch die Mitwirkung des äußeren Elektrons ermöglicht werden) führen dazu, anzunehmen, daß die Hauptglieder der Entwicklung die von a_k freien Koppelungsglieder in der ζ -Komponente sind. Ihr Fourierkoeffizient sei b . Indem wir die Transformation (3), jetzt mit Rücksicht auf die ζ -Komponente, ausführen, erhalten wir als Koeffizienten der Hauptglieder in der nunmehrigen Entwicklung (6) für $x + iy$ bzw. z :

$$\left. \begin{aligned} \Delta j &= \pm 1 : c = b \cos \vartheta, \\ \Delta j &= 0 : d = b \sin \vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Hieraus folgt für die Intensitäten J_0, J_{+1}, J_{-1} der drei Übergänge

$$\Delta k = 0 \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta j &= 0 \\ \Delta j &= +1 \\ \Delta j &= -1 \end{aligned} \right.$$

die Proportion

$$J_0 : J_{+1} : J_{-1} = 2 \cos^2 \vartheta : \sin^2 \vartheta : \sin^2 \vartheta. \quad (15)$$

Die Reihenfolge haben wir abermals gegenüber (12) und (13) abgeändert, indem wir immer an erster Stelle die (unter der noch zu diskutierenden Annahme eines kleinen Winkels ϑ) größte Intensität geschrieben haben. Wir bringen so die folgende Intensitätsregel zum Ausdruck:

Diejenigen Übergänge in der inneren Quantenzahl sind die stärksten, die mit dem Übergange in der azimutalen Quantenzahl parallel gehen (gleichsinnige Übergänge); die Intensität wird um so schwächer, je mehr der Sinn des einen Überganges von dem des anderen abweicht (minder oder mehr ungleichsinnige Übergänge).

Diese Regel wurde bereits früher aus den empirischen Intensitätsdaten abgelesen¹⁾. Daß sie aus den vorstehenden Formeln folgt, soll im nächsten Paragraphen erörtert werden.

§ 5. Prüfung der Intensitätsregel an der Erfahrung. Unsere Intensitätsformeln (12), (13) und (15) ergeben eine deutliche Größenabstufung, wenn der Winkel ϑ klein ist. (Richtiger gesagt: „die Winkel ϑ “, da jeder Übergang seinen eigenen Winkel ϑ hat.) In diesem Falle gehen die rechten Seiten von (12), (13) und (15) über in:

$$1 : \frac{1}{2} \vartheta^2 : \frac{1}{16} \vartheta^4 \quad \text{bzw.} \quad 1 : \frac{1}{2} \vartheta^2 : \frac{1}{2} \vartheta^2. \quad (16)$$

¹⁾ Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., S. 447.

Es fragt sich also, wann der Winkel ϑ , d. h. die Neigung der j - gegen die k -Achse klein sein wird. Nun setzt sich das gesamte Impulsmoment j zusammen (und zwar im allgemeinen vektoriell) aus dem Impulsmoment des unangeregten Atoms (j_0) und dem Impulsmoment der Anregung (j_1). Letzteres ist im wesentlichen¹⁾ gleich der azimutalen Quantenzahl k . Wenn also k groß ist gegen j_0 , so bildet k den Hauptbestandteil von j und die j -Achse fällt merklich mit der k -Achse zusammen.

I. Wir erwarten also, daß unsere Intensitätsregel in den Termen von großem k , dem d -, b -, ... -Term, ausgeprägt zur Geltung kommen wird, daß sie dagegen bei kleinem k weniger hervortreten wird. Wir werden sogleich sehen, wie vollständig die Erfahrung diesen Schluß bestätigt.

Der Winkel ϑ wird aber auch klein, wenn zwar nicht $k \gg j_0$ ist, aber j_0 und j_1 (bzw. k) sich algebraisch, nicht vektoriell addieren. Dieses findet statt im Hauptniveau jedes Termes, im Niveau der größten inneren Quantenzahl, welche zugleich im allgemeinen — wenigstens bei den gewöhnlichen Dublett- und Triplettsystemen — das oberste Niveau, dasjenige des größten Termwertes darstellt.

II. Wir erwarten also, daß unsere Intensitätsregel bei den verschiedenen Termniveaus verschieden stark zur Geltung kommen wird, am ausgesprochensten bei dem Niveau des größten j , und sich bei kleinerem j verwischen wird. Auch diese Erwartung wird durch die Erfahrung bestätigt.

a) $\Delta k = \pm 1$, Tripletts. Wir prüfen unseren Satz (I) zunächst bei den Triplettsystemen. Für die Kombinationen (pd) der I. N. S. von Ca, z. B. $2p - 4d$, findet man in Kayzers Handbuch die folgenden Intensitätsangaben (10 stark, 0 schwach):

$$J_{+1} : J_0 : J_{-1} = 10 : 8 : 4.$$

Es handelt sich hier um die wohlbekannteste Struktur des zusammengesetzten Triplett. Der Übergang $\Delta j = +1$ tritt dreimal auf,

¹⁾ Wenn der unangeregte Atomzustand eine s -Bahn ($k = 1$) ist, hätte man $j_1 = k - 1$ zu setzen. Dies hat in der Tat bei den Triplettsystemen (allgemeiner den „ungeradzahlig Systemen“) zu geschehen. Dagegen scheint es geboten, bei den Dublettsystemen (allgemein den „geradzahlig Systemen“) $j_1 = k^* = k - \frac{1}{2}$ zu nehmen. Vgl. hierzu die S. 140 zitierte Arbeit von Sommerfeld in den Ann. d. Phys. Offenbar sind diese Unterscheidungen für unsere mehr qualitativen Intensitätsbetrachtungen belanglos.

nämlich zwischen den Termen¹⁾ $d_3 \rightarrow p_2$, $d_2 \rightarrow p_1$, $d_1 \rightarrow p_0$. Dies sind die „Hauptlinien“ der Struktur und sämtlich von der Intensität 10. Der Übergang $\Delta j = 0$ kommt zweimal vor, nämlich bei $d_2 \rightarrow p_2$ und $d_1 \rightarrow p_1$. Dies sind „die Satelliten erster Ordnung“ und beide von der schwächeren Intensität 8. Der Übergang $\Delta j = -1$ ist der „Satellit zweiter Ordnung“ $d_1 \rightarrow p_2$ und hat die geringste Intensität. Da in der I. N. S. $\Delta k = +1$ ist, sind die Hauptlinien gleichsinnige, die Satelliten entgegengesinnige Übergänge, wobei der Satellit zweiter Ordnung in bezug auf den Änderungssinn von k und j stärker abweicht als die Satelliten erster Ordnung. Durch unsere Intensitätsregel wird also erstmalig der Gegensatz — Satellit und Hauptlinie — theoretisch gefaßt.

Von den Satelliten in der Bergmannserie der Triplets stehen uns Intensitätsmessungen leider nicht zur Verfügung. Wir erwarten nach (I), daß hier der Unterschied zwischen Hauptlinien und Satelliten noch stärker ausgeprägt sein wird als in der I. N. S., weil die azimutale Quantenzahl hier in Anfangs- und Endterm je um 1 höher ist als dort.

Wir gehen zur H. S. und II. N. S., d. h. zu den Kombinationen (sp) zurück. Hier ist zunächst zu bemerken, daß die Intensitätsabstufung in der H. S. zwischen den Triplettlinien $p_2 \rightarrow s$, $p_1 \rightarrow s$ und $p_0 \rightarrow s$, $\Delta k = +1$, dieselbe ist wie in der II. N. S. zwischen den (umgekehrt gelegenen) Linien $s \rightarrow p_2$, $s \rightarrow p_1$, $s \rightarrow p_0$, $\Delta k = -1$. Dies ist eine unmittelbare Folge unserer Regel von den gleichsinnigen und ungleichsinnigen Übergängen, nach der es nicht auf die Richtung des Überganges in j , sondern nur auf ihr Verhältnis zur Richtung des Überganges in k ankommt. Wir verweisen auch auf die Gleichung (12) (H. S., $\Delta k = +1$) und (13) (II. N. S., $\Delta k = -1$), welche beide dieselben Intensitäten in der entsprechend umgekehrten Zuordnung zu den Quantensprüngen Δj aufweisen.

Als Zahlenwerte finden wir bei Kayser z. B. für Ca $2p - 1s$ (II. N. S.)

$$J_{-1} : J_0 : J_{+1} = 10 : 10 : 8.$$

¹⁾ Wir bezeichnen die Terme hier so, daß wir die innere Quantenzahl als Index beifügen, und möchten diese Bezeichnungsweise, obwohl sie von der üblichen abweicht, allgemein empfehlen. Bei den sonst mit d_1 , d_2 , d_3 bezeichneten Termen kehrt sich dann die Indizierung gerade um in d_3 , d_2 , d_1 ; statt der bisherigen p_1 , p_2 , p_3 hat man zu schreiben p_2 , p_1 , p_0 . In der neuen Bezeichnung gehören die Linien D_1 , D_2 zu den Termen p_1 , p_2 , nicht wie bisher zu bzw. p_2 , p_1 . Die früher rein konventionellen Indizes bekommen bei diesem Verfahren eine wichtige physikalische Bedeutung und lassen unmittelbar die möglichen Kombinationen übersehen.

Voigt sieht beim Zeemaneffekt von Sauerstoff 3:3:2 als typischen Wert an. Diese ausgesprochen geringe Intensitätsabnahme entspricht in Anbetracht des kleinen Anfangs- und Endwertes von k ganz der Erwartung I).

b) $\Delta k = \pm 1$, Dubletts. Von den Dubletts der Alkalien wählen wir als am weitesten getrennt das Cs. Die Kayzerschen Angaben für die H. S. und II. N. S. schwanken untereinander und je nach der Gliednummer (vgl. auch die Untersuchungen von Füchtbauer und Roschdestwensky). Für die I. N. S. finden wir z. B. folgende Angaben:

$$J_1 : J_0 = 9 : 6 \quad 2p - 5d \\ 8 : 2 \quad 2p - 6d, \quad 2p - 7d.$$

Am charakteristischsten ist die Angabe von K. W. Meissner¹⁾ über die Bergmann-Satelliten von Cs:

$$J_1 : J_0 = 10 : 2 \quad 3d - 5b, \quad 3d - 6b.$$

Hier ebenso wie in den vorhergehenden Proportionen bezieht sich die erste Zahl auf die beiden Hauptlinien $b_4 \rightarrow d_3$ und $b_3 \rightarrow d_2$ des zusammengesetzten Dubletts, die zweite auf den einzigen vorhandenen Satelliten $b_3 \rightarrow d_2$. Ergänzen wir nach dem Vorbilde von $D_2 : D_1$ als entsprechendes Intensitätsverhältnis für die Hauptserie etwa 2:1, so haben wir in der Skala

$$\frac{2:1}{\text{H. S.}} \quad \frac{4:1}{\text{I. N. S.}} \quad \frac{5:1}{\text{B. S.}}$$

einen Maßstab für die Verkleinerung des Winkels ϑ und für die Gültigkeit unseres Satzes I).

c) $\Delta k = \pm 1$, Multipletts. Den Satz II) können wir nur an den „Multipletts“ der verwickelten Spektren von Cr, Mn, prüfen, weil nur hier die nötige Zahl vergleichbarer und voll entwickelter Termniveaus vorhanden ist, während z. B. bei den zusammengesetzten Triplets nur ein Triplett voll, die beiden anderen abgebrochen sind. Die Zuordnung der Linien und die Intensitätsangaben für Cr und Mn entnehmen wir einer Arbeit von Catalan²⁾, die Deutung und Bezeichnung³⁾ der Linien entspricht der S. 140 zitierten Arbeit von Sommerfeld.

1) Ann. d. Phys. **65**, 378, 1921.

2) Series and other regularities in the spectrum of manganese. Trans. R. Soc. London (im Erscheinen).

3) Mit dem Unterschied, daß die Indizierung der Terme dort in der bisher üblichen Weise, hier nach den inneren Quantenzahlen (vgl. die Anmerkung zu S. 145) erfolgt ist.

Von Cr benutzen wir ein Multiplett vom Charakter (PD) bei $\lambda = 525$ bis $541 \mu\mu$ und eines vom Charakter (DB) bei $\lambda = 388$ bis $394 \mu\mu$. Die Anordnung läßt den Aufbau der Liniengebilde nach dem Auswahlprinzip der inneren Quantenzahlen erkennen.

	D_4	D_3	D_2	D_1	D_0
P_3	8	: 6	: 4		
P_2		7	: 7	: 6	
P_1			5	: 6	: 6
	B_5	B_4	B_3	B_2	B_1
D_4	40	: 20	: 6		
D_3		25	: 20	: 6	
D_2			20	: 20	: 6
D_1				20	: 15
D_0					12

Am ausgeprägtesten ist der Intensitätsabfall $J_{+1}:J_0:J_{-1}$, wie wir es nach Satz II erwarten, in der obersten Zeile des (DB) -Schemas; er schwächt sich von hieraus in den unteren Zeilen schrittweise ab. Auch in der obersten Zeile von (PD) ist der Intensitätsabfall deutlich, wenn auch, vgl. Satz I, nicht so stark wie in (DB) ; in den unteren Zeilen von (PD) verwischt er sich bis zur Umkehr.

Wir fügen entsprechende Schemata für Mn hinzu. Hier sind die inneren Quantenzahlen nicht absolut, sondern nur relativ bekannt. Wir bezeichnen daher die Indizes mit $x, x+1$ usw. Die gegensätzliche Bezeichnung $p, d; D, B$ ist durch das Vorhandensein von Interkombinationslinien zwischen beiden Termsystemen, ähnlich wie bei den Erdalkalien, begründet.

	d_{x+3}	d_{x+2}	d_{x+1}	d_x	d_{x-1}		
p_{x+2}	10	: 9	: 7				
p_{x+1}		$8\frac{1}{2}$: 8	: $7\frac{1}{2}$			
p_x			$7\frac{1}{2}$: 8	: 8		
	B_{x+3}	B_{x+2}	B_{x+1}	B_x	B_{x-1}	B_{x-2}	B_{x-3}
D_{x+2}	10	: 3	: 1				
D_{x+1}		9	: 6	: 2			
D_x			8	: 5	: 2		
D_{x-1}				5	: 6	: 2	
D_{x-2}					4	: 4	: 2

Sehr bezeichnend ist wieder die starke Ausprägung des Intensitätsabfalles in der obersten Zeile von (DB) und seine graduelle Abschwächung nach unten hin. Dasselbe zeigt (pd) in schwächerem Maße, wie es nach Satz I sein soll.

d) $\Delta k = 0$, Erdalkalien, Chrom, Mangan. Wir kommen jetzt zu den Kombinationen (pp') , (dd') , $\Delta k = 0$, der Erdalkalien. Gleichsinnig sind hier die Übergänge $\Delta j = 0$, die in der Diagonalfolge unserer Schemata stehen; die Übergänge $\Delta j = \pm 1$ sind in gleichem Maße ungleichsinnig. Für letztere erwarten wir unter sich gleiche, aber schwächere, für erstere stärkere Intensitäten. Der Intensitätsunterschied zwischen ersteren und letzteren soll nach Satz I stärker ausgeprägt sein bei (dd') als bei (pp') und ferner nach Satz II deutlicher sein in den oberen Zeilen als in den unteren. Alles dies bestätigen in der Tat die beiden folgenden, aus der Arbeit von R. Götze¹⁾ entnommenen Schemata:

	p_2	p_1	p_0		d_3	d_2	d_1
p'_2	20	15		d'_3	20	8	
p'_1	15	15	15	d'_2	8	15	8
p'_0		15	—	d'_1		8	10

Die entsprechenden Schemata von Cr und Mn bei $\lambda = 388$ bis $394 \mu\mu$ bzw. $\lambda = 402$ bis $483 \mu\mu$ sind:

	D_4	D_3	D_2	D_1	D_0		D_{x+2}	D_{x+1}	D_x	D_{x-1}	D_{x-2}
D'_4	12	8				D'_{x+2}	10	6			
D'_3	10	10	10			D'_{x+1}	8	8	6		
D'_2		10	6	8		D'_x		5	4	6	
D'_1			9	5	7	D'_{x-1}			4	2	6
D'_0				6	—	D'_{x-2}				2	2

Auch hier bemerken wir: Betonung der Übergänge $\Delta j = 0$ gegenüber $\Delta j = \pm 1$, wenigstens in den oberen Zeilen, ungefähre Gleichheit von $\Delta j = +1$ und $\Delta j = -1$. Das Verbot des Überganges $0 \rightarrow 0$, das bei Cr zur absoluten Festlegung der j gedient hat, ist in dem Schema für Cr und im Schema (pp') der Erdalkalien durch das Zeichen — angedeutet.

¹⁾ Ann. d. Phys. **66**, 285, 1921. (pp') ist bei Ca die Fraunhofersche Gruppe G , $\lambda = 428$ bis $432 \mu\mu$, bei Sr die Gruppe $\lambda = 427$ bis 488 . (dd') ist bei Ca, Sr und Ba je einmal mit gleicher Verteilung der Intensitäten beobachtet. Man beachte auch, daß die durch — angedeutete Linie $0 \rightarrow 0$ bei (pp') , ebenso bei (DD') ausfällt.

§ 6. Die Intensität der Zeeman-Komponenten. Die Intensitäten der Zeemankomponenten sind nach dem Korrespondenzprinzip durch die Koeffizienten $C_{s,r,q}$ und $D_{s,r,q}$ der Gleichung (9) gegeben, die die Bewegung des Serienelektrons im XYZ-System darstellen (Z -Achse = m -Achse = Richtung der magnetischen Kraftlinien). Während wir die analogen Überlegungen des § 4 nach den Fällen $\Delta k = +1, -1, 0$ anordneten, haben wir jetzt die Fälle $\Delta j = +1, -1, 0$ zu unterscheiden; während früher die Unterfälle zu jedem Falle sich auf die Werte von Δj bezogen, betreffen sie jetzt die Änderungen Δm der magnetischen Quantenzahl.

Wir betrachten also zuerst

$$\Delta j = +1 \quad \begin{cases} \Delta m = +1, \\ \Delta m = 0, \\ \Delta m = -1. \end{cases}$$

Zu $\Delta j = +1, \Delta m = +1$ gehört bei übrigens beliebigen Übergängen in den Quantenzahlen n und k nach der ersten Gleichung (9) der Fourierkoeffizient $C_{s,r,+1}$, zu $\Delta j = +1, \Delta m = 0$ nach der zweiten Gleichung (9) der Koeffizient $D_{s,r,+1}$. Im Falle $\Delta j = +1, \Delta m = -1$ haben wir in der ersten Gleichung (9) $+i, +s, +r$ zu vertauschen mit $-i, -s, -r$ und dementsprechend $q = -1$ zu setzen. Das für diesen Fall benötigte Fourierglied lautet dann

$$\bar{C}_{-s,-r,-1} e^{i(s v_n + r v_k + v_j - v_m)t}.$$

Für die drei hiernach in Betracht kommenden Fourierkoeffizienten entnimmt man aus den Gleichungen (10)

$$C_{s,r,+1} = \frac{1 + \cos \Theta}{2} c_{s,r}, \quad D_{s,r,+1} = \frac{\sin \Theta}{2} c_{s,r},$$

$$\bar{C}_{-s,-r,-1} = -\frac{1 - \cos \Theta}{2} c_{s,r}.$$

Die Intensitäten bezeichnen wir je nach den Werten von Δm mit J_{+1}, J_0, J_{-1} ; wir haben sie gleich den Quadraten der absoluten Beträge der drei vorstehenden Koeffizienten zu setzen, unter Hinzufügung des Faktors 4 bei J_0 (die räumliche Mittelung fällt jetzt fort, da die Lage der Z -Achse im Atom physikalisch bestimmt ist; die zeitliche Mittelung bleibt bestehen). Somit

$$J_{+1} : J_0 : J_{-1} = \frac{1}{4} (1 + \cos \Theta)^2 : \sin^2 \Theta : \frac{1}{4} (1 - \cos \Theta)^2 \quad (17)$$

Wir haben hier nicht, wie in der analogen Gleichung (12), den halben Winkel eingeführt, weil dies für das folgende unbequem wäre.

Wir betrachten an zweiter Stelle (man bemerke die abgeänderte Reihenfolge der Unterfälle):

$$\Delta j = -1 \begin{cases} \Delta m = -1, \\ \Delta m = 0, \\ \Delta m = +1. \end{cases}$$

Der Fourierkoeffizient im ersten Unterfalle ist nach (9) $\bar{C}_{-s, -r, +1}$, im zweiten $D_{s, r, -1}$, im dritten $C_{s, r, -1}$. Nach (10) ist

$$\begin{aligned} \bar{C}_{-s, -r, +1} &= \frac{1 + \cos \Theta}{2} \bar{c}_{-s, -r}, & D_{s, r, -1} &= \frac{\sin \Theta}{2} \bar{c}_{-s, -r}, \\ C_{s, r, -1} &= -\frac{1 - \cos \Theta}{2} \bar{c}_{-s, -r}. \end{aligned}$$

Die Intensitäten verhalten sich also

$$J_{-1} : J_0 : J_{+1} = \frac{1}{4} (1 + \cos \Theta)^2 : \sin^2 \Theta : \frac{1}{4} (1 - \cos \Theta)^2. \quad (18)$$

Es bleiben noch die Fälle

$$\Delta j = 0 \begin{cases} \Delta m = 0, \\ \Delta m = +1, \\ \Delta m = -1. \end{cases}$$

Die in Frage kommenden Fourierkoeffizienten sind jetzt nach (9) und (10):

$$\begin{aligned} D_{s, r, 0} &= \cos \Theta \bar{d}_{s, r}, & C_{s, r, 0} &= -\sin \Theta \bar{d}_{s, r}, \\ \bar{C}_{-s, -r, 0} &= -\sin \Theta \bar{d}_{-s, -r}. \end{aligned}$$

Da in Gleichung (16) z reell ist, müssen die Koeffizienten \bar{d} konjugiert imaginär sein, also $\bar{d}_{-s, -r} = \bar{\bar{d}}_{s, r}$, oder auch $\bar{d}_{-s, -r} = \bar{d}_{s, r}$. Wir erhalten von da aus für die Intensitäten:

$$J_0 : J_{+1} : J_{-1} = \cos^2 \Theta : \frac{1}{4} \sin^2 \Theta : \frac{1}{4} \sin^2 \Theta. \quad (19)$$

Wie schon in § 4 für den Winkel ϑ hervorgehoben, hat auch Θ in jedem Gliede dieser und der vorangehenden Proportionen je einen anderen, für den betreffenden Übergang eigens zu wählenden Wert.

§ 7. Graphische Darstellung der Intensität der Zeemankomponenten und Vergleich mit der Erfahrung. Zunächst müssen wir uns über die Wahl des Winkels Θ schlüssig werden, bei der wir uns nicht wie bei ϑ in § 5 auf kleine Werte beschränken dürfen. Θ bedeutet, wie wir wissen, den Winkel zwischen der m - und der j -Achse. Hätten wir mit den einfachen Verhältnissen des Wasserstoffmodells und seiner räumlichen Quantelung zu tun, so hätten wir zu nehmen

$$\cos \Theta = \frac{m}{j}. \quad (20)$$

Diesem Ansatz liegt die Auffassung zugrunde, daß die magnetische Quantenzahl m die Projektion des Gesamtimpulses j auf die Rich-

tung der magnetischen Kraftlinien bedeutet, eine Auffassung, die allgemein durch die empirisch bestätigte Bedingung $|m| \leq j$ gestützt wird (vgl. die Landésche Theorie der anomalen Zeemaneffekte). Wie weit Gleichung (20) allgemein zutrifft, ließe sich nur aus den Einzelheiten der Atommodelle entnehmen. Im folgenden werden wir uns im wesentlichen an Gleichung (20) halten. Nur bei kleinen Werten von j , wo die Berechnung von Θ besonders empfindlich wird, werden wir Gleichung (20) im Sinne der von Heisenberg vorgeschlagenen magnetooptischen Modelle korrigieren.

Einschaltungsweise wollen wir hier das Zusatzverbot für die magnetische Quantenzahl aus § 3 begründen. Es besagte, daß der Übergang $0 \rightarrow 0$ in m verboten ist, wenn $\Delta j = 0$. Nun sehen wir aus (20), daß beim Übergange $0 \rightarrow 0$ $\cos \Theta = 0, \sin \Theta = 1$ wird, und zwar sowohl für die Anfangs- wie für die Endbahn, also auch für eine beliebige Zwischenbahn. Aus Gleichung (19) folgt aber dann für $\Delta j = 0$:

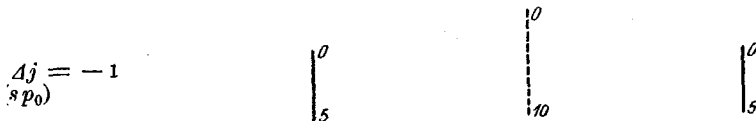
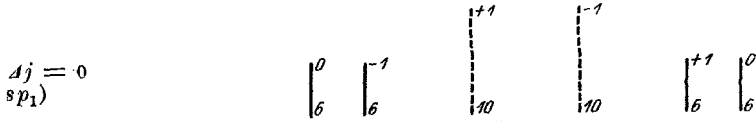
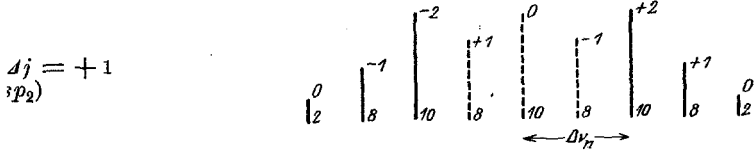
$$J_0 : J_{\pm 1} = 0 : \frac{1}{4};$$

also gilt in der Tat $J_0 = 0$, was zu beweisen war.

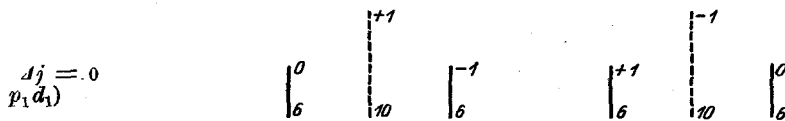
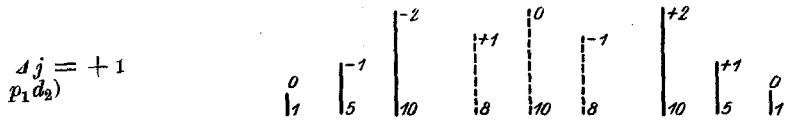
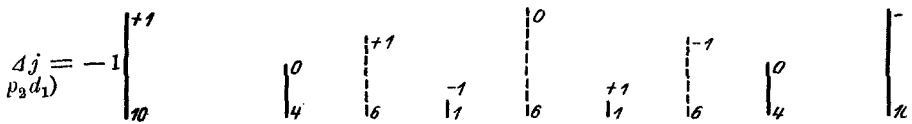
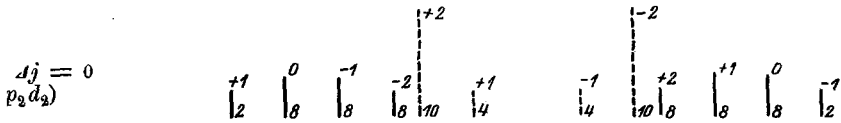
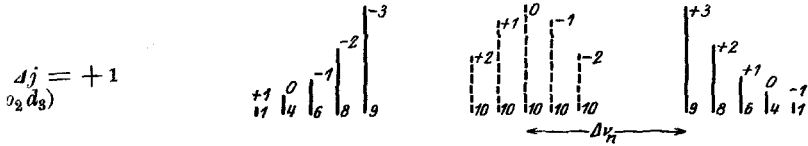
Die folgenden Figuren sind so gewonnen, daß Θ bei jedem Übergang für die Anfangs- und Endbahn einzeln in der angegebenen Weise bestimmt und in die Intensitätsformeln (17), (18), (19) des vorigen Paragraphen eingesetzt wurde. Zum Schluß wurde aus den so erhaltenen Intensitäten das arithmetische Mittel gebildet und in die Figur als Länge eingetragen. Die Art der Polarisation ist dadurch angedeutet, daß die σ -Komponenten (senkrecht zu den Kraftlinien polarisiert) ausgezogen, die π -Komponenten (parallel dazu polarisiert) punktiert wurden.

Die Größe der normalen Aufspaltung $\Delta \nu_n$ ist in der ersten Figur jeder Gruppe eingetragen, so daß für jede Komponente ihre Aufspaltung in Teilen von $\Delta \nu_n$ beurteilt werden kann. Die σ -Komponenten entstehen nach der Polarisationsregel aus den Übergängen $\Delta m = \pm 1$, und zwar die auf der kurzwelligen bzw. langwelligen Seite gelegenen aus $\Delta m = +1$ bzw. $\Delta m = -1$; die π -Komponenten entsprechen $\Delta m = 0$ und liegen ebenfalls symmetrisch zur Mitte des Zerlegungsbildes. Die Anfangswerte von m , von denen aus die Sprünge Δm erfolgen, sind in der Figur am oberen Ende der Intensitätslinien angegeben. Daß diese Werte bei den Dubletts halbzahlrig sind, entspricht der Landéschen Numerierung der magnetischen Niveaus und somit auch den empirischen Zerlegungsbildern. Modellvorstellungen kommen dabei nicht in Frage. Die Zahlen am unteren Ende der Intensitätslinien bedeuten die von Herrn Back ge-

Tripletts.



Hauptserie.



schätzten und uns freundlichst mitgeteilten empirischen Intensitäten seiner Aufnahmen. Ihre Übereinstimmung mit den theoretischen, durch die Linienlänge dargestellten Intensitäten ist im allgemeinen sehr gut.

Bemerkenswert ist, daß sowohl empirisch wie theoretisch die Gesamtintensität der σ -Komponenten im allgemeinen größer ist als die

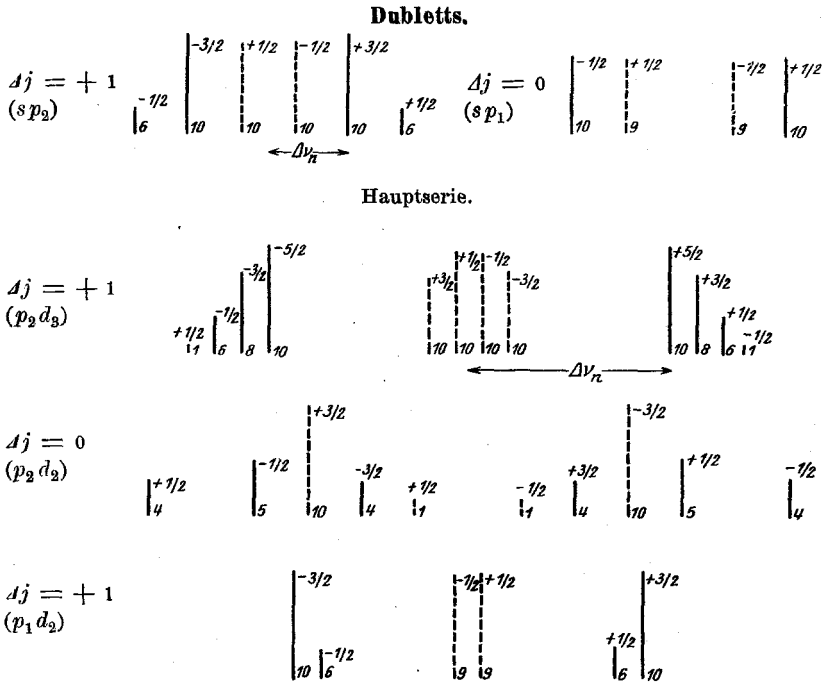


Fig. 1.

der π -Komponenten. Diese merkwürdige Folge des Korrespondenzprinzips wird schon in der Dissertation von Kramers bei den anomalen Zeemaneffekten bemerkt. Wir bestätigen hier auf Grund der Backschen Angaben, daß sie, wie auch Bohr neuerdings vermutet, reell sein dürfte.

Im ganzen dürfen wir sagen, daß sich das Korrespondenzprinzip in seiner Anwendung auf die hier studierten Intensitätsfragen, sowohl bei den spontanen, feldfreien Termaufspaltungen als auch bei den eigentlichen Zeemanaufspaltungen vorzüglich bewährt hat. Der im allgemeinen qualitative Charakter dieser Fragen brachte es mit sich, daß wir keine näheren Vorstellungen über den Atombau nötig hatten, wodurch die Sicherheit unserer Schlüsse verstärkt wird.