

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

K. B. Akademie der Wissenschaften

zu München

1917. Heft I

Januar- bis März Sitzung

München 1917

Verlag der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften

in Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth)



Zur Quantentheorie der Spektrallinien. Intensitätsfragen.

Von A. Sommerfeld.

Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1917.

Die moderne, von Bohr begründete Theorie der Spektrallinien zielt in ihrer gegenwärtigen Ausbildung lediglich auf die Erforschung der Schwingungszahlen¹⁾ und verzichtet dabei fast vollständig auf das Verständnis der Schwingungsformen¹⁾ (Polarisation, Interferenzfähigkeit, Dämpfung); ja, sie ist einstweilen nicht einmal im Stande, die hierüber von der klassischen Optik gelieferten wertvollen, älteren Aufschlüsse in ihren Rahmen aufzunehmen. Es ist dieses ein unerfreulicher Zustand, aber offenbar nur ein Übergangszustand. Die Erfolge der klassischen Schwingungsoptik sind zu handgreiflich, als daß sie auf die Dauer über Bord geworfen werden könnten. „An diesen Dingen ist ein Zweifel nicht mehr möglich, eine Widerlegung dieser Anschauungen ist für den Physiker undenkbar. Die Wellentheorie des Lichtes ist, menschlich gesprochen, Gewißheit; was aus derselben mit Notwendigkeit folgt, ist ebenfalls Gewißheit.“²⁾ Die erste Andeutung dafür, daß es gelingen muß, die Brücke zu schlagen von der älteren Theorie der Schwingungsformen zu der Quantentheorie der Schwingungszahlen, liefert die allerdings recht bizarre Polarisationsregel, die Epstein³⁾ aus den Tatsachen des Stark-

¹⁾ Diese treffende Gegenüberstellung entnehme ich einem Briefe von Herrn W. Voigt.

²⁾ H. Hertz in seinem Heidelberger Vortrag „Licht und Elektrizität“.

³⁾ P. Epstein, Ann. d. Phys. 50, p. 514, 1916.

Effektes entwickelt hat und die sich auch beim Zeeman-Effekt¹⁾ bewährt hat: Schwingungsrichtung parallel zum Felde, wenn die azimutale Quantenzahl beim Übergang aus der Anfangs- in die Endbahn um eine gerade, Schwingungsrichtung senkrecht zum Felde, wenn sie um eine ungerade Zahl springt.

Wie steht es andererseits mit der Frage der Intensitäten? Insofern jedenfalls ungünstiger, als hier schon die empirischen Tatsachen viel lückenhafter und unsicherer sind, als im Gebiete der Schwingungsformen oder dem der Schwingungszahlen. Wir kennen nur wenige zuverlässige Ergebnisse, z. B. das Intensitätsverhältnis im *D*-Liniendublett 2:1 und seine Aufteilung im Magnetfelde auf die verschiedenen Zeeman-Komponenten, ferner die von Füchtbauer²⁾ aufgestellte Regel, daß in den höheren Gliedern der Hauptserie der Alkalien dieses Verhältnis gleich 3:1, 4:1 etc. wird. Im allgemeinen aber können die Angaben über die Intensitäten von Spektrallinien nur als grobe und qualitative Schätzungen gelten; und auch die Erklärung, welche die Schwingungstheorie z. B. von dem Intensitätsverhältnis 2:1 der *D*-Linien gibt, indem sie der einen Linie zwei, der anderen ein schwingungsfähiges Elektron zuordnet, ist mehr eine Umschreibung als eine Begründung der beobachteten Tatsachen.

Unter diesen Umständen gewinnen die Beobachtungen von Paschen²⁾ über die Intensität der Feinstruktur von wasserstoff-ähnlichen Spektrallinien und ihre mögliche Erklärung durch die Quantentheorie ein erhöhtes Interesse. Die Paschen'schen Messungen fordern eine theoretische Diskussion heraus, einmal, weil bei den wasserstoff-ähnlichen Linien die Verhältnisse bei weitem am einfachsten liegen, sodann aber deshalb, weil es Paschen gelungen ist, durch äußere Umstände (Übergang von der Gleichstrom- zur Funkenanregung, Veränderung des Druckes in der Röhre) die Intensitätsverteilung auf die einzelnen Linien der Feinstruktur zu variieren und zu kontrol-

1) A. Sommerfeld, Physikal. Zeitschr. 17, 1916.

2) F. Paschen, Bohrs Heliumlinien, Ann. d. Phys. 50, p. 901, 1916.

lieren. Es ist klar, daß diese Beobachtungen und die näheren Umstände ihrer Realisierung der Theorie wertvolle Anhaltspunkte für die Beurteilung der Intensitätsfrage an die Hand geben können.

In den Bohrschen Arbeiten ist, soviel ich sehe, das Intensitätsproblem nirgends in Angriff genommen. Ich selbst äußerte, „mehr um eine bestimmte Regel für die späteren Zeichnungen zu haben, als um damit quantitative physikalische Behauptungen aufzustellen“, eine Vermutung über die relative Intensität der Komponenten einer wasserstoff-ähnlichen Feinstruktur. Das betreffende Liniengebilde sei gegeben durch die erweiterte Balmersche Formel

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

N = Rydbergsche Zahl, Ze = Kernladung, n, n' azimutale und radiale Quantenzahl für die Endbahn, m, m' die entsprechenden Zahlen für die Anfangsbahn. Dann lautet meine Intensitätsregel für die durch die Zahlen n, n', m, m' gegebene Komponente der Feinstruktur¹⁾

$$(2) \quad J = \frac{n}{n+n'} \cdot \frac{m}{m+m'}.$$

Zur Begründung derselben bemerkte ich folgendes: „Die in eine Gerade ausgeartete Ellipse ($n=0$ resp. $m=0$) haben wir für unmöglich erklärt; wir legen ihr das Häufigkeitsmaß Null bei. Den Kreis ($n'=0$ resp. $m'=0$) werden wir für die wahrscheinlichste Bahn halten; wir geben ihm z. B. das Häufigkeitsmaß 1. Dann liegt es nahe, die Ellipsenbahnen zwischen Kreis und ausgearteter Ellipse allgemein mit einem Häufigkeitsmaß proportional n resp. m zu bewerten.“ Dies führt zu der bereits mitgeteilten Intensitätsformel, „vorausgesetzt, daß der Übergang aus der Anfangs- in die Endbahn nicht durch Quantenungleichungen behindert ist.“ Im letzteren Falle sollte die Intensität einzelner Komponenten verkleinert werden oder ganz verschwinden.

¹⁾ Ann. d. Phys. 51, p. 27, 1916.

Inzwischen habe ich mich im Anschluß an eine Arbeit von K. Herzfeld (s. u.) überzeugt, daß meine frühere Intensitätsregel mehr sein dürfte als eine willkürliche Vermutung, daß sie nämlich einer quantentheoretischen Begründung fähig ist. Diese Begründung liefert zugleich Anhaltspunkte für die Gültigkeitsgrenzen jener Intensitätsregel und für ihre Einschränkung durch etwaige Quantenungleichungen. Da das von Paschen bisher mitgeteilte Beobachtungsmaterial nur spärlich ist, werden manche Fragen, vor die uns die theoretische Diskussion stellt, zunächst unentschieden bleiben müssen. Wie ich höre, soll jenes Beobachtungsmaterial demnächst ergänzt und photometrisch präzisiert werden. Unsere Erörterungen beabsichtigen daher nicht nur, die vorhandenen Messungen, soweit es zur Zeit möglich ist, zu verstehen, sondern auch Gesichtspunkte aufzustellen, nach denen sich die weitere Intensitätsforschung orientieren kann. In dieser Absicht mögen die folgenden grundsätzlichen Fragen aufgeworfen werden:

I. Gibt es eine typische, durch einfachste Umstände zu verwirklichende Verteilung der Intensität auf die Komponenten einer Feinstruktur?

II. Läßt sich die typische Intensitätsverteilung, wie es unsere Formel (2) vorsieht, durch das Produkt zweier Faktoren darstellen, deren einer sich auf den ersten Term der Spektralformel (Endbahn), deren anderer auf den zweiten Term (Anfangsbahn) bezieht?

III. Wird die Intensitätsverteilung auf die verschiedenen Linien ein und desselben Termes, der z. B. durch die Quantensumme $s = n + n'$ charakterisiert sei, gemäß unserer Formel (2) genau oder angenähert durch die Verhältniszahlen $s:s-1:\dots:3:2:1$ wiedergegeben?

IV. Welche Umstände schränken die Gültigkeit der typischen Intensitätsverteilung ein? Lassen sich diese Umstände als Hindernisse in der freien Ausbildung der Elektronenbahnen auffassen?

V. Läßt sich in diesem Falle die tatsächliche Intensitätsverteilung noch durch das Produkt zweier

Faktoren darstellen, entsprechend der Kombination der Schwingungszahl aus zwei Termen? Oder aber

VI. Hängt das Ausfallen gewisser Linien und die Schwächung der Intensität gegenüber dem typischen Falle in gewissen anderen Linien von der gleichzeitigen Größe der Quantenzahlen in beiden Termen ab, wie es unsere Quantenungleichungen behaupteten, also von einer Wechselbeziehung zwischen Anfangs- und Endbahn?

Die prinzipielle Wichtigkeit insbesondere der Fragestellungen II und V liegt auf der Hand. Nur wenn II bejaht werden kann, ist die typische Intensitätsverteilung ein statistisches Problem und erweisen sich die Wahrscheinlichkeiten der Anfangs- und Endbahn als unabhängige Wahrscheinlichkeiten. Wenn V verneint und VI bejaht werden muß, so zeigt sich, daß im allgemeinen die Intensitätsfrage nicht statistisch, sondern dynamisch behandelt werden muß, durch Betrachtung des Übergangs aus der Anfangs- in die Endbahn. Insofern weist die Intensitätsfrage über den Standpunkt der Schwingungszahlen hinaus und leitet zu der Untersuchung der Schwingungsformen über. Auch für die Frage, ob der Phasenraum als Kontinuum oder als Netzwerk aufzufassen ist, kann eine sorgsame theoretische und experimentelle Prüfung des Intensitätsproblems lehrreich werden.

Die Anregung zu den nachfolgenden Erörterungen erhielt ich, wie gesagt, durch eine interessante Arbeit von Herrn K. Herzfeld¹⁾, in welcher anhangsweise darauf hingewiesen wird, daß meine Intensitätsregel (2) sich statistisch begründen läßt. Der Standpunkt der Herzfeldschen Arbeit weicht von dem unserigen ab und betrifft nicht die Wahrscheinlichkeit der einzelnen Linienkomponente, sondern diejenige der Gesamtenergie für einen der von Bohr aufgewiesenen, quantenmäßig ausgezeichneten Energiewerte. In § 4 werde ich zeigen, daß die Herzfeldschen Resultate direkter und fast ohne Rechnung auf unserem Wege sich ergeben.

1) K. Herzfeld, Zur Statistik des Bohrschen Wasserstoffmodells. Ann. d. Phys. 51, p. 261, 1916.

§ 1. Abzählung diskreter Quantenzustände. Typische Intensitätsverteilung.

Indem wir alle Quantenzustände der gleichen Energie mit der gleichen Wahrscheinlichkeit bewerten und das Boltzmannsche Prinzip benutzen, setzen wir an

$$(3) \quad W = A e^{-\frac{E}{kT}}.$$

E bedeutet die Energie des betreffenden Zustandes, A die Anzahl seiner verschiedenen Herstellungsarten. Für die Bahnen, die zu demselben Term einer Feinstruktur gehören, ist die Energie die gleiche (bis auf relativistische Korrektionsglieder, die für die Intensitätsmessung nicht in Betracht kommen). Der Exponentialterm fällt daher für die Frage der relativen Intensitäten fort. Ist die betreffende Bahn durch die Quantenzahlen n und n' (n azimuthales, n' radiales Quantum) gegeben, so können wir also statt (3) schreiben:

$$(4) \quad W_{n,n'} = A.$$

Nun entsteht das azimuthale Quantum n aus der Summe zweier Quantenzahlen n_1 und n_2 , $n = n_1 + n_2$, welche z. B. zu der geographischen Länge und Breite eines räumlichen Polarkoordinatensystems gehören. In der Tat ist die Bewegung des Elektrons im Raume ein Problem von drei Freiheitsgraden; zu seiner vollständigen Behandlung braucht man also drei Koordinaten und drei Quantenzahlen. Die Zahlen n und n' sind von der Orientierung des räumlichen Koordinatensystems unabhängig, die Zahlen n_1 und n_2 dagegen hängen davon ab. In Wirklichkeit wird die räumliche Orientierung des Koordinatensystems stets durch gewisse physikalische Merkmale (kleine äußere Kraftfelder oder andere Nebenumstände) bestimmt sein; für die theoretische Betrachtung der reinen und abstrakten Keplerbewegung kann sie jedoch willkürlich (aber fest) gewählt werden.

Der Quantenzustand (n , n') ist hiernach bezüglich der Zahl n' nur auf eine Art, bezüglich der Zahl n aber auf $n + 1$ Arten herstellbar, gemäß dem Schema

$$n = n + 0, (n - 1) + 1, (n - 2) + 2 \dots 1 + (n - 1), 0 + n.$$

Infolgedessen wird die Anzahl A gleich $(n + 1) \cdot 1$ und (4) geht über in

$$(4a) \quad W_{n,n'} = n + 1.$$

Für die relativen Intensitäten der verschiedenen Komponenten eines durch die Quantensumme $s = n + n'$ gegebenen Terms erhalten wir daher nach (4a) die Proportion

$$(5) \quad s + 1 : s : s - 1 : \dots 3 : 2 : 1.$$

Hier entspricht das erste Glied der Kreisbahn ($n = s, n' = 0$), das letzte Glied der ausgearteten Ellipse ($n' = s, n = 0$), welche durch den Kern hindurch führt und von Epstein als Pendelbahn bezeichnet wird. Indem wir diese aus dynamischen Gründen für unmöglich erklären, befinden wir uns in Übereinstimmung mit der Erfahrung bei feldfreier Beobachtung — bei Anlegung eines elektrischen Feldes dagegen scheinen Pendelbahnen mit schwacher Intensität auftreten zu können —. Mit Hinzuziehung dieses dynamischen Gesichtspunktes reduziert sich die zu einem Term s gehörige Komponentenzahl von $s + 1$ auf s und die relativen Intensitäten derselben werden statt durch (5) dargestellt durch

$$(5a) \quad s + 1 : s : s - 1 : \dots 3 : 2.$$

Von dem einzelnen Term zur Spektrallinie übergehend übertragen wir unsere Regel (5) resp. (5a) auf den anderen Term (m, m' mit der Quantensumme $r = m + m'$) und sehen Anfangs- und Endbahn als unabhängige Ereignisse an. Die einzelne Linie der Feinstruktur erhält dann die relative Intensität

$$W_{n,n'} \cdot W_{m,m'}.$$

Wählen wir die Einheit so, daß die Kreisbahn in jedem Term die Intensität 1 erhält

$$W_{s,0} = W_{r,0} = 1,$$

so ergibt sich allgemein

$$(6) \quad J = W_{n,n'} \cdot W_{m,m'} = \frac{n + 1}{n + n' + 1} \cdot \frac{m + 1}{m + m' + 1}.$$

Wir haben hiermit bereits zu den in der Einleitung aufgeworfenen Fragen Stellung genommen. Wir haben I. vorausgesetzt, daß es für beide Terme je eine typische, lediglich statistisch bestimmte Intensitätsverteilung gebe und daß diese Verteilungen sich II. nach dem Gesetz der unabhängigen Wahrscheinlichkeiten kombinieren. Dabei zeigte sich, daß die erwartete Proportion III. für die Intensität innerhalb eines Termes zwar nicht genau, aber in Gestalt von (5) oder (5 a) angenähert gelten würde und dementsprechend die Intensitätsregel (2) für die Linien einer Feinstruktur in (6) abzuändern wäre.

Auf den ersten Blick erscheint der Ansatz III. einleuchtender als die Ergebnisse (5) oder (5 a), da er zwanglos die Tatsache der verschwindenden Intensität bei den Pendelbahnen in sich aufnimmt. Allerdings ist diese Tatsache nicht statistischen, sondern, wie hervorgehoben, dynamischen Ursprungs; es ist daher nicht zu verwundern, daß sie in (5) nicht und in (5 a) nur gezwungen zum Ausdruck kommt. Immerhin kann man prüfen, ob sich bei abgeänderter Abzählung der Quantenzustände das Resultat dem vermuteten und scheinbar befriedigenderen Ansatz III. anpassen läßt.

Man erreicht dieses Ziel, wenn man festsetzt: Ein Quantenzustand, für den eine Quantenzahl 0 ist, möge nur mit halbem Gewicht bewertet werden. Von den $n + 1$ Zerlegungen der Zahl $n = n_1 + n_2$ sind alsdann $n - 1$ voll, dagegen 2 nur halb zu rechnen. Die Summe der Gewichte dieser $n + 1$ Zerlegungen ist daher gleich n , und es ergibt sich:

$$W_{n,n'} = n \cdot 1 \text{ für } n' > 0$$

dagegen

$$W_{n,n'} = n \cdot \frac{1}{2} \text{ für } n' = 0.$$

Für die Pendelbahn, wo $n_1 = n_2 = 0$, aber $n' > 0$ ist, würde sich als Gewicht nur $\frac{1}{4}$ ergeben, also

$$W_{n,n'} = \frac{1}{4} \cdot 1 \text{ für } n = 0.$$

Statt der Proportionen (5) und (5 a) erhalten wir daher jetzt

$$(7) \quad \frac{s}{2} : s - 1 : \cdots : 2 : 1 : \frac{1}{4} \text{ resp.}$$

$$(7a) \quad \frac{s}{2} : s - 1 : \dots : 2 : 1$$

und statt der Intensitätsregel (6)

$$(8) \quad J = \frac{n}{n + n'} \cdot \frac{m}{m + m'} \text{ für } n', m' \neq 0;$$

dagegen würde für $n' = 0$ oder $m' = 0$ je ein Faktor $\frac{1}{2}$ hinzuzufügen sein.

Durch Abänderung unserer Abzählung haben wir uns also den ursprünglich vermuteten Gesetzen III. und (2) genähert, haben aber gerade bei den Kreisbahnen, die wir ursprünglich mit der größten Intensität bewerteten, eine Reduktion auf die Hälfte in Kauf nehmen müssen. Obwohl unsere abgeänderte Abzählung und diese Reduktion künstlich scheint, läßt sich anführen, daß die Beobachtungen bei Gleichstrom (vgl. § 5) auf eine solche Reduktion scheinbar hinweisen; auch vom Standpunkte des nächsten Paragraphen läßt sie sich in gewissem Sinne rechtfertigen und erscheint dann weniger gezwungen.

§ 2. Abzählung im kontinuierlichen Phasenraum. Andere Ansätze für die Intensitätsverteilung.

Wenn auch die Vorstellung des kontinuierlichen Phasenraumes für die klassische Statistik ausgebildet ist und dem diskreten Quantenstandpunkt wenig entspricht, wollen wir doch die Folgerungen einer mehr kontinuierlichen Betrachtungsweise entwickeln, teils um den Anschluß an Herzfeld zu gewinnen, teils um bei der noch recht dunkeln Natur unseres Problems keine für die Deutung späterer Beobachtungen vielleicht nützliche Möglichkeit zu übersehen.

Wir setzen also für eine unendlich wenig ausgedehnte Phase, indem wir den Energiefaktor in (3) als für alle Phasen einer Feinstruktur merklich identisch sogleich unterdrücken, die Wahrscheinlichkeit dW gleich der Phasenausdehnung dA

$$dW = dA = dx dy dz dp_x dp_y dp_z.$$

Die Phasenausdehnung ist hier gemessen in rechtwinkligen Koordinaten xyz und den zugehörigen Impulskordinaten p_x, p_y, p_z . Statt dessen ist es für das Folgende bequemer, räumliche Polarkordinaten r, ϑ, φ mit den zugehörigen Impulsen $p_r, p_\vartheta, p_\varphi$ zu benutzen, also zu schreiben

$$(9) \quad dW = dr d\vartheta d\varphi dp_r dp_\vartheta dp_\varphi.$$

In diesen Koordinaten sind nämlich die ausgezeichneten Quantenbahnen gegeben durch die Phasenintegrale

$$\int dr dp_r = n' h, \quad \int d\vartheta dp_\vartheta = n_1 h, \quad \int d\varphi dp_\varphi = n_2 h.$$

Ich erinnere z. B. an eine Figur¹⁾ in der Phasenebene (r, p_r) , in der die Bilder der aufeinander folgenden Quantenzustände geschlossene und mit wachsendem n' einander einschließende Kurven um den Nullpunkt sind, welcher seinerseits dem Zustande $n' = 0$ entspricht. Wir betrachten den unendlich schmalen Streifen, der von zwei Nachbarkurven der Schar begrenzt wird, also zu zwei (im allgemeinen nicht gequantelten) Zuständen n' und $n' + dn'$ gehört. Die Phasenausdehnung dieses Streifens ist $dn' h$. Ebenso betrachten wir einen Streifen in der (ϑ, p_ϑ) - und der (φ, p_φ) -Ebene, deren Inhalt $dn_1 h$ und $dn_2 h$ ist. Indem wir (9) über diese drei Streifen integrieren, erhalten wir

$$\begin{aligned} W_{dn', dn_1, dn_2} &= \int dr dp_r \int d\vartheta dp_\vartheta \int d\varphi dp_\varphi \\ &= dn' dn_1 dn_2 h^3. \end{aligned}$$

Da uns die Quantenzahlen n_1, n_2 einzeln nicht interessieren und es in den Beobachtungen nur auf deren Summe $n = n_1 + n_2$ ankommt, gehen wir durch abermalige Integration über zu derjenigen Phasenausdehnung (Wahrscheinlichkeit), die wir nennen

$$W_{dn', dn} = dn' \int dn_1 dn_2 h^3.$$

Wir haben also alle diejenigen n_1, n_2 zusammen zu fassen, die zu dem gleichen n mit Spielraum dn gehören. Dies geschieht nach Fig. 1. Der Ort $n_1 + n_2 = n = \text{konst.}$ ist in der

¹⁾ Ann. d. Phys., I. c., Bd. 51, p. 18.

(n_1, n_2) -Ebene eine Strecke von der Länge $n\sqrt{2}$, die auf beiden Achsen die Stücke $n_1 = n$ resp. $n_2 = n$ abschneidet. Der Abstand der beiden Örter $n = \text{konst.}$ und $n + dn = \text{konst.}$ ist $dn/\sqrt{2}$, da die zwischen beiden Örtern enthaltenen Achsenabschnitte gleich dn sind. Der Inhalt des Streifens zwischen beiden Örtern wird also $n dn$ und unsere Phasenausdehnung

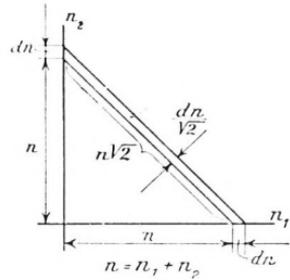


Fig. 1

$$(10) \quad W_{dn', dn} = dn' n dn h^3.$$

Von hier aus kommt man nun sofort zu der Wahrscheinlichkeit der eigentlichen Quantenzustände von ganzzahligem n', n , die unser Ziel ist:

$$W_{n', n} = \int dn' \int n dn h^3.$$

Bezüglich der Wahl der Integrationsgrenzen hat man drei Möglichkeiten:

A) Man integriert über ein Gebiet, dessen Mitte von der Bildkurve des betrachteten Quantenzustandes durchzogen wird. Dabei ist die untere Grenze, wo sie negativ ausfällt, selbstverständlich durch 0 zu ersetzen. Also

$$(11) \quad \begin{cases} \int_{n' - 1/2}^{n' + 1/2} dn' = \begin{cases} 1 \cdots n' > 0, \\ \frac{1}{2} \cdots n' = 0, \end{cases} & \int_{n - 1/2}^{n + 1/2} n dn = \begin{cases} n \cdots n > 0, \\ \frac{1}{2} \cdots n = 0, \end{cases} \\ W_{n, n'} = n, \quad W_{n, 0} = \frac{1}{2}, \quad W_{0, n'} = \frac{1}{2}. \end{cases}$$

Dieses Verfahren führt also, abgesehen von der etwas anderen Bewertung der Pendelbahn, welche ohne praktisches Interesse ist, zu der abgeänderten Abzählung vom Schlusse des vorigen Paragraphen, insbesondere zu der Intensitätsreduktion um die Hälfte für die Kreisbahnen.

B) Man integriert in beiden Quantenzahlen n' und n über ein Gebiet, dessen untere Grenze dem Quantenzustande n, n' entspricht. Dann gilt für alle Zahlen einschließlich $n' = 0$ und $n = 0$:

$$(12) \quad \begin{cases} \int_{n'}^{n'+1} dn' = 1, & \int_n^{n+1} n dn = n + \frac{1}{2}, \\ W_{n,n'} = n + \frac{1}{2}. \end{cases}$$

Dieses Verfahren führt also zu einem Ergebnis, welches in der Mitte steht zwischen der typischen Intensitätsverteilung, die wir im vorigen Paragraphen ableiteten, und derjenigen, die wir in der Einleitung vermuteten. In der Tat gilt jetzt an Stelle von (5) und III für die verhältnismäßige Intensität innerhalb des Termes $n + n' = s$

$$(13) \quad s + \frac{1}{2} : s - \frac{1}{2} : s - \frac{3}{2} : \dots : \frac{5}{2} : \frac{3}{2} : \frac{1}{2},$$

wobei das letzte Glied der Proportion der Pendelbahn entspricht und aus dynamischen Gründen durch 0 ersetzt werden kann.

C) Man integriert über ein Gebiet, dessen obere Grenze zu den ganzen Quantenzahlen n, n' gehört. Dies liefert

$$(14) \quad \begin{cases} \int_{n'-1}^{n'} dn' = \begin{cases} 1 \dots n' > 0 \\ 0 \dots n' = 0 \end{cases}, & \int_{n-1}^n n dn = \begin{cases} n - \frac{1}{2} \dots n > 0 \\ 0 \dots n = 0 \end{cases}, \\ W_{n,n'} = \begin{cases} n - \frac{1}{2} \dots n \text{ und } n' > 0 \\ 0 \dots n \text{ oder } n' = 0. \end{cases} \end{cases}$$

Dieses Verfahren belegt also nicht nur jede Pendelbahn, sondern auch jede Kreisbahn statistisch mit der Intensität 0 und wird daher von der Erfahrung widerlegt.

Wir können die bisherigen Ergebnisse in zwei Gruppen teilen. Die erste nennen wir die typische; zu ihr rechnen wir diejenigen Intensitätsverteilungen, welche ähnlich sind der ursprünglich vermuteten Verteilung III. Es sind dieses (5) und (13). Die zweite Gruppe möge als abgeänderter Typus gelten; zu ihr gehören die fast identischen Verteilungen (7) und (11), sowie (14). Die Abänderung betrifft dabei gegenüber dem ersten Typus wesentlich das Verhalten der Kreisbahn, deren Wahrscheinlichkeit hier auf die Hälfte herabgesetzt wird. Als Beispiele führen wir die relativen Intensitäten im Dublett, Triplett und Quartett nach unseren ver-

schiedenen Verteilungsgesetzen an (die Bezeichnung Dublett etc. ist so gewählt, daß die Pendelbahn nicht mitgezählt wird; die auf sie statistisch entfallende Intensität ist in die folgende Tabelle nicht aufgenommen):

Erste Gruppe, typische Verteilung.

	(11)	(5)	(13)
Dubl.	2 : 1	3 : 2	2,5 : 1,5,
Tripl.	3 : 2 : 1	4 : 3 : 2	3,5 : 2,5 : 1,5,
Quart.	4 : 3 : 2 : 1	5 : 4 : 3 : 2	4,5 : 3,5 : 2,5 : 1,5.

Zweite Gruppe, abgeänderter Typus.

	(7) oder (11)	(14)
Dubl.	1 : 1	0 : 0,5,
Tripl.	1,5 : 2 : 1	0 : 1,5 : 0,5,
Quart.	2 : 3 : 2 : 1	0 : 2,5 : 1,5 : 0,5.

§ 3. Gültigkeitsgrenzen der typischen Intensitätsverteilung.

Unsere statistischen Betrachtungen setzen voraus, daß die abzuzählenden Bahnen dynamisch möglich sind. Weil wir die Pendelbahn im allgemeinen für dynamisch unmöglich erklärten, ließen wir sie in der letzten Abzählung bereits fort. In ähnlicher Weise hat Bohr das Nichtauftreten der höheren Glieder der Balmer-Serie in der Geisler-Röhre und ihr Auftreten (bis $m = 32$) in den Spektren der Nebelflecke sehr befriedigend begründet. Der Bohrsche Gedanke, den auch Herzfeld l. c. übernimmt, ist der, daß sich die Kreisbahnen von großem Radius nur bei großer Verdünnung des Gases ausbilden können, sonst aber durch die Größe der freien Weglänge behindert werden.

Auf unsere Feinstruktur von gegebener Quantensumme $s = n + n'$ überträgt sich dieser Gedanke folgendermaßen: Wir beschreiben um den Kern als Zentrum eine Kugel vom Radius R , welcher der mittleren freien Weglänge entsprechen möge. Diese Kugel kann gegenüber dem Bahnsystem unserer Feinstruktur dreierlei verschiedene Lagen einnehmen (vgl. Fig. 2):

a) Sie kann die am weitesten ausgreifende Bahn vollständig umschließen. Dann behindert sie keine Bahn unseres Systems.

b) Sie kann einige dieser Bahnen schneiden und daher dynamisch unmöglich machen. Die übrigen Bahnen sind dann nicht behindert.

c) Sie kann so liegen, daß sie sogar die Kreisbahn ausschließt. Dann sind alle Bahnen unserer Feinstruktur dynamisch unmöglich.

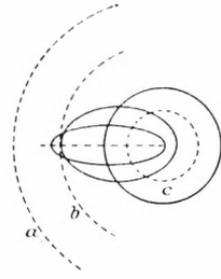


Fig. 2

Im Falle c) wird die Intensitätsfrage trivial, indem alle Linien verschwinden. Im Falle b) fallen einige Linien aus, die Intensität der übrigen ist statistisch bestimmt. Fall a) ist die Bedingung für die typische, rein statistische Intensitätsverteilung.

Zur quantitativen Formulierung erinnern wir an die Gleichungen¹⁾ für die große und kleine Achse a und b und für die numerische Exzentrizität ε einer Kepler-Ellipse unter der Wirkung einer Kernladung Ze ($Z =$ Ordnungszahl des Elementes):

$$a = (n + n')^2 \frac{a_1}{Z^2}, \quad b = n(n + n') \frac{a_1}{Z^2}, \quad \varepsilon = \sqrt{1 - \frac{n^2}{(n + n')^2}}.$$

Hier bedeutet

$$a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$$

den Radius des ersten Bohrschen Kreises (für $n + n' = s = 1$) bei Wasserstoff. Die größte Entfernung des Elektrons vom Kern, die Apheldistanz, ist bei irgend einer Kepler-Ellipse:

$$a(1 + \varepsilon) = s^2 \frac{a_1}{Z^2} \left(1 + \sqrt{1 - \left(\frac{n}{s}\right)^2}\right).$$

Ihr Maximalwert wird erreicht für die Pendelbahn ($n = 0$) und beträgt

¹⁾ Ann. d. Phys., 1. c., p. 20 und 21.

$$r_{\max} = 2s^2 \frac{a_1}{Z^2}.$$

Ihr Minimalwert tritt bei der Kreisbahn auf ($n' = 0$, $n = s$) und ist

$$r_{\min} = s^2 \frac{a_1}{Z^2}.$$

Fall a) verlangt daher, wenn wir $\lambda = R/a_1$ setzen:

$$R > 2s^2 \frac{a_1}{Z^2} \dots s^2 < \frac{\lambda}{2} Z^2.$$

Fall c) liegt vor, wenn

$$R < s^2 \frac{a_1}{Z^2} \dots s^2 > \lambda Z^2.$$

Die Bedingung für Fall b) lautet:

$$2s^2 \frac{a_1}{Z^2} > R > s^2 \frac{a_1}{Z^2} \dots \frac{\lambda}{2} Z^2 < s^2 < \lambda Z^2.$$

λ bedeutet dabei die auf die natürliche Einheit a_1 bezogene freie Weglänge. Im Fall b) bestimmt die Gleichung

$$(15) \quad s^2 \left(1 + \sqrt{1 - \frac{n^2}{s^2}} \right) = \lambda Z^2$$

denjenigen Wert von n , von dem ab die Ellipse (n, n') mit der Kugel R kollidiert, derart, daß größere Werte von n möglich, kleinere Werte dynamisch behindert sind.

Die Ungleichung

$$a) \quad s^2 < \frac{\lambda}{2} Z^2$$

können wir als Bedingung für die Möglichkeit unserer typischen Intensitätsverteilung ansprechen. Dieselbe wird also begünstigt 1. durch einen großen Wert der freien Weglänge λ (niedrigen Druck in der Röhre), 2. durch größere Werte von Z (ionisiertes *He* mit $Z = 2$ günstiger als *H* mit $Z = 1$), 3. durch kleine Werte der Quantensumme s (die typische Intensitätsverteilung ist vornehmlich bei den ersten Serien-

gliedern zu erwarten). Natürlich ist für die Erfüllung der Ungleichung a) und die Möglichkeit der typischen Intensitätsverteilung nicht die Quantensumme s der Endbahn, sondern die größere der Anfangsbahn ausschlaggebend.

Im Falle b) fragen wir sodann im Anschluß an Gl. (15) nach denjenigen Werten von n , für welche die zugehörigen Komponenten ausfallen würden. Wir erhalten sie, indem wir in (15) das Zeichen $=$ durch $>$ ersetzen. Dieses sind die kleinen Werte $0, 1, 2 \dots$ von n bis zu einem gewissen durch (15) bestimmten Grenzwerte, also die großen Werte $s, s-1, s-2 \dots$ von n' . Wenden wir dieselbe Gleichung auf den zweiten Term (Quantensumme $r = m + m'$) an, so sehen wir, daß auch hier die großen Werte $r, r-1, r-2 \dots$ von m' ausfallen müßten; und zwar würde, da $r > s$ ist, der Grenzwert für m' , bis zu dem diese Komponenten unmöglich werden, niedriger liegen, als der entsprechende Grenzwert für n' . Deuten wir also diese Grenzwerte durch Überstreichen an, so würde sich für die realen Komponenten ergeben

$$(16) \quad n' < \bar{n}', \quad m' < \bar{m}', \quad \bar{m}' < \bar{n}'.$$

Diese Bedingung ist durchaus verschieden von derjenigen Bedingung

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

die früher aus den Beobachtungen entnommen und als Quantenungleichung beschrieben wurde. Wir müssen daher schließen, daß die bisherige Betrachtung keine geeignete Grundlage abgibt für die Frage der ausfallenden Linien und für die tatsächlich beobachteten Abweichungen von der typischen Intensitätsverteilung.

In der Tat ist die bisherige Einführung einer Beschränkung der möglichen Bahnen nur eine von mehreren Möglichkeiten. Wir setzten bisher voraus: Alle Bahnen sind möglich, die innerhalb einer Kugel vom Radius R liegen, alle Bahnen sind unmöglich, die über diese Kugel hinausgreifen. Statt dessen können wir auch sagen, indem wir uns viele Hindernisse gleichmäßig im Raume verteilt denken: Alle Bahnen sind

möglich, deren Flächeninhalt kleiner ist als eine gewisse (vom Gasdruck abhängige) Fläche F , alle Bahnen sind unmöglich, deren Flächeninhalt größer ist als F .

Indem wir die oben mitgeteilten Werte von a , b und a_1 benutzen, ergibt sich als Flächeninhalt einer beliebigen Kepler-Ellipse $ab\pi = ns^3 \frac{\pi a_1^2}{Z^4}$.

Der Maximalwert dieser Fläche entsteht bei gegebenem s für $n = s$ und entspricht der Kreisbahn:

$$F_{\max} = s^4 \frac{\pi a_1^2}{Z^4}.$$

Der Minimalwert entspricht der Pendelbahn $n = 0$ oder, wenn wir diese ohnehin für unmöglich erklären, der Ellipse $n = 1$, von größter Exzentrizität

$$F_{\min} = s^3 \frac{\pi a_1^2}{Z^4}.$$

Die Bedingung für die typische Intensitätsverteilung, bei der keine Bahn dynamisch behindert ist, lautet von unserem jetzigen Standpunkte $F_{\max} < F$. Indem wir F in Teilen der Fläche des ersten Bohrschen Kreises bei Wasserstoff messen und

$$\mu = \frac{F}{\pi a_1^2}$$

setzen, definieren wir jetzt als Fall a):

$$a) \quad s^4 < \mu Z^4.$$

Andererseits sind alle Bahnen von unserem jetzigen Standpunkt dynamisch unmöglich geworden, wenn $F_{\min} > F$. In diesem Falle sagen wir, daß Fall c) vorliegt. Die Bedingung dafür lautet

$$c) \quad s^3 > \mu Z^4.$$

Der Fall b), wo einige Bahnen möglich, andere unterdrückt sind, ist dann gegeben durch die Ungleichung

$$b) \quad s^4 > \mu Z^4 > s^3.$$

In diesem Falle bestimmt die Gleichung

$$(17) \quad \bar{n} s^3 = \mu Z^4$$

denjenigen Grenzwert \bar{n} von n , für welchen die Ellipse (n, n') flächengleich mit der zulässigen Fläche F werden würde, derart, daß größere Werte von n unmöglich, kleinere Werte dynamisch zulässig sein würden.

Bei dem Vergleich der jetzigen Bedingung a) mit der früheren sieht man, daß sie qualitativ dasselbe besagt wie jene. Es wird also auch jetzt 1. großes μ (niedriger Druck), 2. großes Z (höhere Kernladung), 3. kleines s (niedrige Seriennummer) die Möglichkeit der typischen Intensitätsverteilung begünstigen. Auch die jetzige Bedingung c) stimmt qualitativ mit der früheren überein. Nicht so die Bedingung b). In der Tat verhalten sich die Ellipsen in Bezug auf ihre Flächengröße umgekehrt wie in Bezug auf ihre Apheldistanz. Z. B. hat der Kreis bei gegebenem s die größte Fläche, aber die kleinste Apheldistanz, die Pendelbahn die kleinste Fläche, aber die größte Apheldistanz. Dementsprechend erklären wir jetzt für real resp. unreal die Linien mit

$$n < \bar{n} \text{ resp. } n > \bar{n}.$$

Auf die radiale Quantenzahl übertragen lautet die Bedingung für die Realität der Linien, wenn wir $\bar{n}' = s - \bar{n}$ setzen und die entsprechende Bedingung für den zweiten Term hinzufügen:

$$(17a) \quad n' > \bar{n}', \quad m' > \bar{m}', \quad \bar{m}' > \bar{n}'.$$

Diese Bedingung ist gerade entgegengesetzt zu der früheren Bedingung (16) und nähert sich (16a), ohne damit identisch zu sein.

Natürlich ist auch unser jetziger Standpunkt, bei dem wir die Flächengröße für das Ausfallen von Linien verantwortlich machen, nicht frei von Willkür. Den Bohrschen Gesichtspunkt von dem Verschwinden der höheren Serienlinien in der Geisler-Röhre begründet die jetzige Annahme ebenso gut, wie die frühere, da sie ja hinsichtlich der Bedingung c) mit ihr übereinstimmt. Ob sie mit den Intensitätsbeobachtungen verträglich ist, wird im letzten Paragraphen besprochen werden.

§ 4. Vergleich mit der Arbeit von K. Herzfeld.

Die verhältnismäßige Komplikation der Rechnungen von Herrn Herzfeld rührt daher, daß er das Element des Phasenraumes ursprünglich in rechtwinkligen Koordinaten ansetzt. Die Einführung der Quantenzahlen macht dann die Berechnung 6-reihiger Funktionaldeterminanten nötig. Wir vermieden diese, indem wir, von der Invarianz des Raumelementes Gebrauch machend, von Anfang an in Polarkoordinaten rechneten. Dann kamen wir von Gl. (9) sofort zu der Darstellung von dW in Gl. (10). Zum Vergleich mit der Herzfeldschen Gl. (13) führen wir statt n, n' die Herzfeldschen Größen C (Flächengeschwindigkeit) und E (Energie) ein. Der Zusammenhang zwischen den beiderlei Größen ist

$$-E = \frac{Nh}{(n + n')^2}, \quad 2\pi m C = nh$$

($m =$ Elektronenmasse, $N =$ Rydberg-Frequenz). Hieraus folgt

$$dn + dn' = -\frac{1}{2} \frac{\sqrt{Nh}}{(-E)^{3/2}} dE, \quad dn = \frac{2\pi m}{h} dC,$$

$$\frac{\partial(n, n')}{\partial(C, -E)} = -\pi m \sqrt{\frac{N}{h}} \frac{dE}{(-E)^{3/2}} dC.$$

Gl. (10) geht daher über in

$$dW = -2\pi^2 m^2 h^2 \sqrt{\frac{N}{h}} \frac{dE}{(-E)^{3/2}} C dC$$

oder mit $N = 2\pi^2 m e^4 / h^3$

$$\frac{dW}{m^3} = -\frac{2\pi^3 e^2}{\sqrt{2m}} \frac{dE}{(-E)^{3/2}} dC^2.$$

Dies stimmt mit Herzfelds Gl. (13) überein; in der Tat ist Herzfelds dw identisch mit unserem dW/m^3 , da Herzfeld den Phasenraum nicht durch die Lagen- und Impulskoordinaten, sondern durch die Lagen- und Geschwindigkeits-Koordinaten bestimmt, was einen Unterschied um m^3 mit sich bringt. Außerdem fügt er einen Faktor 2 hinzu, um links- und rechtsläufige Ellipsen ($+C$ und $-C$) zu berücksichtigen.

Ferner stimmen die drei Fälle, die Herzfeld bei den Gl. (14) und (15) unterscheidet, mit unseren drei Fallunterscheidungen a),

b), c) am Anfang des § 3 überein. In den anschließenden Energieberechnungen würde, wie Herzfeld in der Nachschrift bemerkt, nur wenig zu ändern sein, wenn die Bohrsche durch meine vollständige Quantelung ersetzt wird.

Vor allem haben wir die Schlußbemerkung Herzfelds, in welcher er meine Intensitätsvermutung (2) begründet und durch welche diese Untersuchung angeregt wurde, mit unseren einschlägigen Resultaten zu vergleichen. Herzfeld benutzt von den in § 2 betrachteten drei Möglichkeiten A), B), C) der Integration für die Quantenzahl n die letzte, integriert also von $n - 1$ bis n ; für die Quantenzahl n' dagegen scheint¹⁾ er die Integration B) (von n' bis $n' + 1$) zu Grunde zu legen, um den Kreis als wahrscheinlichste Bahn zu erhalten. Wir haben von einer solchen verschiedenen Behandlung der beiden Quantenzahlen abgesehen, mußten also bei dem Verfahren C) dem Kreis die Intensität Null zuschreiben.

Von besonderem Interesse ist die Bemerkung Herzfelds, daß die Häufungsstelle der Energie, welche bei den unendlich fernen Bahnen liegt, nicht dem Werte 0, sondern dem Maximalwerte 1 des Boltzmannschen Exponentialfaktors entspricht, und daß hieraus für alle endlichen Bahnen eine statistische Instabilität entspringen würde, wenn man nicht die weit entfernten Bahnen durch eine Bedingung von der Art der freien Weglänge einschränkt. Dieser Gesichtspunkt kommt auch für uns in Frage, wenn wir nach der relativen Intensität der verschiedenen Serienglieder fragen. Unter Anwendung des Boltzmannschen Prinzips müßten die Serienglieder um so intensiver sein, je höher ihre Ordnungsnummer ist! Zur Vermeidung dieses paradoxen Schlusses müssen auch wir mit Herzfeld auf die Behinderung der weit entfernten Bahnen durch Zusammenstöße zurückgreifen, wobei wegen der numerischen Verhältnisse bei diesem Vorgang Gl. (18) im nächsten Paragraphen zu berücksichtigen ist.

¹⁾ Wie ich von Herrn Herzfeld erfahre, wird er näheres über die von ihm benutzte Einteilung des Phasenraumes demnächst an anderer Stelle mitteilen.

§ 5. Die Paschenschen Intensitätsmessungen.

Wir beziehen uns auf die Beobachtungen von Paschen bei *He*, obwohl sie durch noch nicht publizierte photometrische Messungen bereits überholt sind; die Fig. 3, 4, 5 sind aus meiner Annalenarbeit hier reproduziert, mit dem Unterschiede,

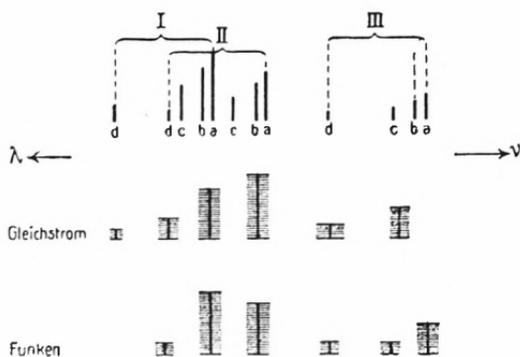


Fig. 3

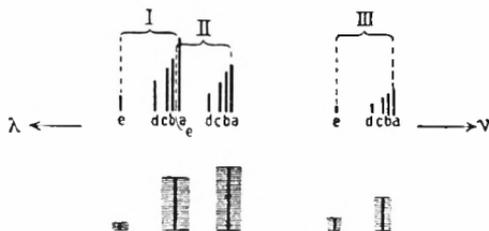


Fig. 4

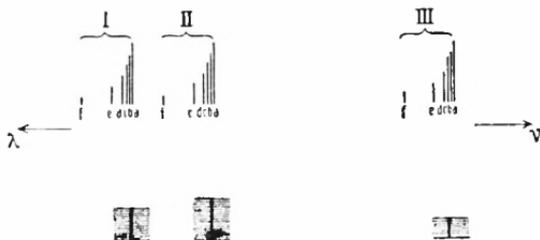


Fig. 5

daß die theoretischen Intensitäten (oberste Zeile) hier sämtlich im Sinne der Regel (2) eingezeichnet sind, während sie dort wegen der vermuteten Quantenungleichungen teilweise punktiert waren.

Merkwürdigerweise ist das Funkenbild in Fig. 3 einfacher und regelmäßiger, als diejenigen Bilder, die der gewöhnlichen Anregung durch Gleichstrom entsprechen. Wir müssen daher das Funkenbild als die typische Intensitätsverteilung ansehen. Da hier keine Linien ausfallen, werden wir annehmen, daß unsere Bedingung a), vgl. den vorigen Paragraphen, erfüllt ist. (Daß die Linie I_d in Fig. 3 nicht beobachtet wurde, braucht nicht als wirkliches Ausfallen angesehen zu werden.)

In der Tat stuft sich die Intensität im Triplet I, II, III und im Quartett a, b, c, d nach der erwarteten Reihenfolge regelmäßig ab. Ob sich in quantitativer Hinsicht die beobachteten Intensitäten unserer Erwartung fügen und ob (vgl. die Zusammenstellung am Schluß des § 2) sie besser der Formel (III), (5) oder (13) folgen, könnte nur photometrisch entschieden werden. Immerhin lassen sich schon jetzt die in der Einleitung gestellten Fragen mit einiger Sicherheit beantworten.

(I) Die Funkenanregung realisiert die einfachsten Umstände, unter denen eine typische Intensitätsverteilung zustande kommt.

(II) Es steht vorläufig nichts im Wege, die Wahrscheinlichkeit für Anfangs- und Endbahn in diesem Falle als unabhängig voneinander anzusehen und die beobachtete Intensität durch das Produkt dieser beiden Wahrscheinlichkeiten zu erklären.

(III) Die Intensitätsfolge genügt ungefähr unserer Erwartung (III) oder einem ähnlichen Gesetz, wie es in (5) oder (13) formuliert wurde.

Wir prüfen sodann, ob unsere Bedingung a) des vorigen Paragraphen, welche die typische Intensitätsverteilung begünstigen sollte, bei der Funkenanregung erfüllt ist. Wir verlangten 1. niedrigen Druck, große freie Weglänge. Dieser Umstand ist bei der Funkenanregung als vorzugsweise wirksam

nicht nachzuweisen. Vielmehr betont Paschen, daß der Gasdruck beim Funkenbild und bei dem (nicht-typischen) Gleichstrombild ungefähr gleich war (0,1 bis 1 mm *Hg*). Es müßte denn sein, daß die bei der Entladung frei werdenden Verunreinigungen bei der kurzen Funkenanregung unwirksam bleiben, dagegen das Gleichstrombild bei längerer Dauer beeinflussen. 2. Der Umstand, daß bei den Beobachtungen $Z = 2$ war, begünstigt zwar die typische Intensitätsverteilung, müßte aber im Gleichstromfalle ebenso wirksam sein wie bei der Funkenanregung. 3. Nur von dem ersten Gliede $m + m' = 4$ der Serie konnte Paschen ein lichtstarkes Funkenbild erhalten; „bei den höheren Gliedern nahm die Intensität stark ab, um so mehr, je höher die Ordnungsnummer.“ Dieser Umstand entspricht unserer Erwartung (vgl. den Faktor s^2 oder s^4 bei a). Trotzdem wollen wir nicht behaupten, daß unsere theoretische Bedingung a) durch den Versuch bestätigt wird. Dazu ist der Vorgang bei der Funkenentladung noch zu wenig geklärt. Wir wollen also auch nicht behaupten, daß von hier aus die Frage (IV) der Einleitung zu bejahen sei, müssen vielmehr konstatieren, daß sich aus den Bedingungen für das Eintreten des Funkenbildes auf Hindernisse für die freie Ausbildung der Elektronenbahnen nicht schließen lasse.

Wir betrachten nun die Gleichstromaufnahmen in Fig. 3, 4, 5. Hier fällt zunächst in die Augen, daß die Liniengruppe I gegenüber der Liniengruppe II geschwächt ist. Man sieht dies besonders deutlich an Fig. 5, wo (entsprechend dem darüber stehenden theoretischen Bilde) jede dieser Gruppen in eine Linie verschmolzen ist. Denkt man sich aber hier und in den anderen Gleichstrombildern die Intensität von I verdoppelt, so ergibt sich wieder ein regelmäßiger Intensitätsabfall von I über II nach III. Dieser Umstand erinnert an unsere Resultate (7) und (11) (vgl. die Zusammenstellung am Schluß von § 2), die wir als abgeänderten Typus zusammenfaßten. Derselbe unterschied sich von dem reinen Typus der Intensitätsverteilung durch die halbe Wertung des zur Quantenzahl 0 gehörigen Phasenbereiches und kann daher durch Verdoppelung der zur

Zahl 0 gehörigen Intensitäten in jenen reinen Typus übergeführt werden. Der abgeänderte Typus ergab sich bei der Abzählung im kontinuierlichen Phasenraum (wenn man diese überhaupt zulassen will) ziemlich ungezwungen. Ist es denkbar, daß bei Gleichstrom-Anregung der Phasenraum in solcher Weise kontinuierlich, bei Funkenanregung quantenhaft diskontinuierlich zu werten sei? Trotz der inneren Unwahrscheinlichkeit dieser Hypothese und trotzdem sie jedenfalls nicht ausreicht, um alle Unterschiede zwischen Gleichstrom- und Funkenbild zu erklären, sollte sie doch an späteren genaueren Messungen geprüft werden, um so mehr, als auch die beiden Planckschen Theorien von 1906 und 1913 in demselben Gegensatz einer diskontinuierlichen und kontinuierlichen Wertung des Phasenraumes zueinander stehen.

Der zweite Gesichtspunkt, unter dem wir die Gleichstrom-Aufnahmen betrachten, ist derjenige unserer Frage (IV) der Einleitung: Enthalten sie in den ausfallenden Linien Anzeichen für die Behinderung der Bahnen und für die Wirksamkeit einer Art von freier Weglänge?

Als irrealen Linien, die in der Beobachtung ausfallen, sind zweifellos anzusehen die Linien III *ab* in Fig. 3, wahrscheinlich auch die Linien III *ab* in Fig. 4. Die ersteren gehören zu den Quantenzahlen

$$n = 1, n' = 2 \begin{cases} m = 4, m' = 0 \\ m = 3, m' = 1. \end{cases}$$

Es werden also nicht die großen, sondern die kleinen Werte von m' behindert. Dies widerspricht dem ersten im vorigen Paragraphen eingenommenen Standpunkt (vgl. die Ungleichungen (16)), und könnte andererseits mit dem zweiten Standpunkte (vgl. (17a)) vereinbart werden. Indessen ist zu beachten: Wenn die Linien III *ab* ausfallen, so sollten von diesem Standpunkte aus auch die Linien II *ab* und I *ab* unreal werden, da sie gleiche Größe der Anfangsbahn haben. Das ist nach Fig. 3 und 4 sicher nicht der Fall. Auf Grund der Erfahrung über das Ausfallen einzelner Komponenten

im Gleichstrombilde läßt sich daher die Frage (IV) der Einleitung nicht bejahen.

Ein Blick auf die numerischen Verhältnisse zeigt, daß dieses negative Resultat in der Tat zu erwarten ist, wenn wir die für die Behinderung der Bahnen maßgebende Länge R bzw. Fläche F von der Größenordnung der gaskinetisch bestimmten freien Weglänge bzw. deren Quadrat annehmen. Bei 1 mm Hg ist die freie Weglänge in Luft etwa $5 \cdot 10^{-4}$ cm; a_1 berechnet sich aus e , h und m zu $0,55 \cdot 10^{-8}$ cm, also wird

$$\lambda = \frac{R}{a_1} = 10^5 \text{ und etwa } \mu = \frac{\lambda^2}{\pi} = \frac{10^{10}}{\pi}.$$

Das Ausfallen einzelner Linien würde einsetzen an der Grenze des Falles a) und b), also für

$$s^2 = \frac{\lambda}{2} Z^2 \text{ bzw. } s^4 = \mu Z^4.$$

Dies ergibt in beiden Fällen mit $Z = 2$ etwa

$$(18) \quad s^2 = 2 \cdot 10^5.$$

Eine derartige Einschränkung ist also für alle zur Beobachtung kommenden Linien völlig wirkungslos — es sei denn, daß man die hier wirksame Länge R viel kleiner voraussetzt als die gewöhnliche freie Weglänge.

Dagegen wird die Frage der Realität oder Irrealität der Komponenten der Gleichstrombilder, wie früher auseinandergesetzt, einstweilen befriedigend wiedergegeben durch die Hypothese der Quantenungleichungen $m' \geq n'$, d. h. das radiale Quantum darf als wesentlich positive Größe bei den Quantensprüngen nicht zunehmen. Es wäre sehr erfreulich, wenn man diese seltsame Hypothese entbehren und auf statistische Gründe zurückführen könnte. Die Prüfung dieser Frage, die in der Einleitung in die Unterfragen (V) und (VI) auseinandergelegt wurde, bildet ein hauptsächliches Ziel der gegenwärtigen Überlegungen. Frage (V) lautet so: kann man für die Komponenten einer Feinstruktur setzen

$$(19) \quad J = W(n, n') \cdot W(m, m'),$$

so daß die Wahrscheinlichkeit $W(n, n')$ der Endbahn von der Wahrscheinlichkeit $W(m, m')$ der Anfangsbahn unabhängig ist? Nur in diesem Falle ist die Intensitätsfrage rein statistisch zugänglich. Die Art der Funktion W kann dabei ganz offen gelassen werden; auch entscheidet eine etwaige Bestimmung von $W(n, n')$ noch nichts über die Werte von $W(m, m')$, da letztere Größe zu anderen Werten der Argumente gehört wie erstere.

Um den Ansatz (19) zu prüfen, hätte man z. B. in Fig. 3 zu bilden die Intensitätsverhältnisse von

$$\begin{aligned} W(3, 0) : W(2, 1) : W(1, 2) = \\ \text{I a} : \text{II a} : \text{III a} = \text{I b} : \text{II b} : \text{III b} = \\ \text{I c} : \text{II c} : \text{III c} = \text{I d} : \text{II d} : \text{III d}. \end{aligned}$$

Durch diese Proportionen würde man die Intensitätsverteilung im Triplett, unter Elimination derjenigen im Quartett, gewinnen. Nur wenn diese Verhältnisse sich innerhalb der Beobachtungsfehler als gleich ergeben, kann man von einer Intensitätsverteilung $W(n, n')$ im Triplett reden. Ebenso müßte man für das Quartett finden

$$\begin{aligned} W(4, 0) : W(3, 1) : W(2, 2) : W(1, 3) = \\ \text{I a} : \text{I b} : \text{I c} : \text{I d} = \text{II a} : \text{II b} : \text{II c} : \text{II d} = \text{III a} : \text{III b} : \text{III c} : \text{III d}. \end{aligned}$$

Nur wenn diese Verhältnisse merklich gleich ausfallen, gibt es eine Intensitätsverteilung im Quartett und läßt sich dieselbe statistisch fassen.

Die Frage so rigoros stellen heißt wohl, sie verneinen. Es scheint nach dem Anblick von Fig. 3 etc. ausgeschlossen, daß auch bei weiterer Trennung und Photometrierung der Linien die hier geforderten Gesetzmäßigkeiten sich herausstellen könnten. Wir sind also geneigt, die Frage (V) zu verneinen und (VI) zu bejahen: Die Wahrscheinlichkeiten von Anfangs- und Endbahn bedingen sich wechselweise durch unbekannt dynamische Gesetze nach Art unserer Quantenungleichungen. Es ist klar, daß die Erforschung dieser Gesetze äußerst lehrreich werden

kann für das Verständnis des Quantensprunges im Bohrschen Modell und für die eingangs geforderte Ausgleichung zwischen der quantentheoretischen und der schwingungstheoretischen Auffassung der Lichtemission. —

Zu ähnlichen Schlüssen hat auch die sorgsame Intensitätsuntersuchung geführt, die Epstein beim Stark-Effekt vorgenommen hat. Wollte man hier zunächst jeder Kombination von Quantenzahlen das gleiche Gewicht beilegen und daher jede Komponente mit derjenigen Intensität belegen, die der Anzahl ihrer Entstehungsarten entspricht, so käme man zu einer beträchtlichen Zahl von Komponenten, die nicht beobachtet sind. Die Intensitätsverteilung im Stark-Effekt ist also in unserem Sinne keine typische und ist nicht statistisch zu erklären. Epstein benutzt daher meine Quantenungleichungen („Auswahlprinzip“) und kommt dann im wesentlichen auf die beobachtete Komponentenzahl. Um einzelne Abweichungen zu erklären, nimmt er überdies an, daß die azimutale Quantenungleichung um eine Einheit durchbrochen werden könne, wenn ein besonders großer Quantensprung zur Erzeugung der betreffenden Linie führt. Allgemein findet er, daß starke Intensitäten ceteris paribus mit großen Quantensprüngen verbunden sind.

Während also bei den Paschenschen Beobachtungen der rein statistische Standpunkt wenigstens im Funkenbilde ausreichte, genügt die Statistik bei den Starkschen Beobachtungen in keiner Weise, sondern erfordert auch nach Epstein dynamische Hilfsannahmen (Quantenungleichungen, Größe der Quantensprünge), welche auf eine Wechselbeziehung zwischen Anfangs- und Endbahn hinweisen.
