

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

K. B. Akademie der Wissenschaften

zu München

1915. Heft III

November- und Dezembersitzung

München 1915

Verlag der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften

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



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

Von A. Sommerfeld.

Vorgetragen in der Sitzung am 8. Januar 1916.

Die vorliegende Mitteilung knüpft unmittelbar an die vorangehende Arbeit¹⁾ über das Balmersche Wasserstoffspektrum an und liefert die experimentellen Belege dafür, daß die dort entwickelten neuartigen Vorstellungen über quantenhaft ausgezeichnete Elektronenbahnen genau der Wirklichkeit entsprechen. Diese Belege werden gewonnen gerade aus den unscheinbarsten Ergebnissen der Spektroskopie, aus dem Auftreten feiner Dubletts und Triplets, welche nur den Apparaten mit stärkstem Auflösungsvermögen zugänglich sind. Die Feinstruktur der Spektrallinien gibt durch Komponentenanzahl und Komponentenabstand unmittelbare Kunde davon, daß die in den Fig. 3, 4, 5 der vorigen Mitteilung aufgezeichneten Bahnen von 2, 3, 4, . . . Ellipsen resp. Kreisen reale Existenz haben, daß also die Dynamik der stationären Bewegungen im Atominnern von dem Quantenbegriff in der Formulierung unserer Phasenintegrale beherrscht wird. Damit eröffnet sich uns ein Einblick in die Einzelheiten der Vorgänge nicht nur beim Wasserstoff und bei Wasserstoff-ähnlichen Atomen, sondern bei entsprechendem Ausbau auch in die Atomfelder der anderen Elemente unter Verwertung des in den spektroskopischen Daten aufgehäuften riesigen Materials. Auch läßt sich nunmehr eine wirkliche

¹⁾ Diese Berichte, Dezember 1915, pag. 425; im folgenden als (I) zitiert.

Theorie des Zeeman-Effektes in nahe Aussicht stellen, dessen verschiedene Typen ja gerade von der Multiplizität der Serienterme herrühren, also von demjenigen Umstande, der durch unsere Theorie aufgeschlossen wird.

Besonders überraschend ist die Anwendung, welche unsere Auffassung im Gebiete der *K*- und *L*-Serie der Röntgenstrahlung findet. Hier treten durch das ganze natürliche System der Elemente hindurch von $Z = 34$ bis $Z = 80$ ($Z =$ Ordnungszahl des Elementes $=$ Stellenzahl im natürlichen System) Dubletts auf, die denselben Ursprung haben wie die Wasserstoffdubletts, und geradezu als ein um den Betrag $(Z - 1)^4$ vergrößertes Abbild jener anzusehen sind. Der Größe dieses Faktors ($37 \cdot 10^6$ bei Gold) ist es zu verdanken, daß namentlich in der *L*-Serie diese Dubletts nicht mehr unter die unscheinbaren Merkmale der Feinstruktur fallen, sondern als verschiedene, weit getrennte Linien beschrieben wurden und trotz der vorläufig naturgemäß noch primitiven Beobachtungsmittel in diesem Frequenzbereich mit völlig ausreichender Genauigkeit gemessen werden konnten.

Unsere Ergebnisse sind gesicherter und quantitativer Art, soweit es sich um die relative Größe gegenüber den Wasserstoffdubletts handelt. In Bezug auf die absolute Größe der fraglichen Dubletts und Tripletts sowie die Größe der Wasserstoffdubletts selbst besteht noch eine durchgehende Unstimmigkeit des Zahlenfaktors, an welcher vermutlich die Grundlagen der Quantentheorie oder der Relativitätstheorie schuld sind. Wegen der allgemeinen quantentheoretischen Überlegungen verweise ich auf die vorangehende Arbeit; im folgenden möchte ich mich auf eine kurze Darlegung der numerischen Beziehungen beschränken.

§ 1. Die Keplersche Ellipse in der Relativitätstheorie.

Auf die Bedeutung der Relativitätstheorie für den Ausbau seines Atommodelles hat bereits Bohr verschiedentlich hingewiesen. Auch schlägt er bereits vor, die Wasserstoffdubletts¹⁾

¹⁾ Phil. Mag., Febr. 1915.

aufzufassen als einen relativistischen Effekt von der Ordnung $(v/c)^2$. Indem wir diesen Vorschlag aufnehmen, ändern wir zugleich den Standpunkt prinzipiell ab: Nach den quantentheoretischen Gesichtspunkten der vorigen Arbeit kann es sich nicht, wie bei Bohr, um Ellipsen von kleiner oder verschwindender Exzentrizität handeln, sondern muß das Dublett seinen Grund haben in den endlich verschiedenen, diskreten Exzentrizitäten unserer „gequantelten“ Ellipsen.

Als Vorbereitung leiten wir die relativistische Bahn des Elektrons um den Wasserstoffkern ab. Das Ergebnis ist nicht verschieden von dem z. B. in der Dissertation von Wacker¹⁾ behandelten Planetenproblem. Doch können wir die Rechnung nach der in (I, § 2) benutzten Methode sehr vereinfachen. Wegen späterer Verallgemeinerungen sei die Ladung des Wasserstoffkerns mit E bezeichnet, die des Elektrons ist $-e$. Der Kern wird als ruhend angenommen. Dann wirkt derselbe auch nach der Relativitätstheorie auf das Elektron genau mit der Coulombschen Kraft $-\frac{eE}{r^2}$ in der Verbindungslinie. Man überzeugt sich nämlich leicht, daß die relativistischen Zusatzglieder²⁾ („Geschwindigkeits-“ und „Beschleunigungsterm“) bei ruhendem Kern verschwinden. Die Bahn ist eben und es gilt der Flächensatz in der Form

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

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

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

so lauten die Bewegungsgleichungen

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

¹⁾ Über Gravitation und Elektromagnetismus. Tübingen 1909.

²⁾ Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Zur Relativitätstheorie II, Gl. (37), Ann. d. Phys. 33, 1910, pag. 681.

Mit Rücksicht auf den Flächensatz schreiben wir

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

mit der früheren Abkürzung $\sigma = \frac{1}{r}$. Also

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

Die Bewegungsgleichungen (2) gehen daher unter Forthebung des Faktors $\frac{\cos \varphi}{r^2}$ resp. $\frac{\sin \varphi}{r^2}$ über in die eine Gleichung

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

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

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

W ist die Konstante der Gesamtenergie. Also wird

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

und Gl. (3) geht über in

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

Die Integration gibt

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

mit den Abkürzungen

$$(6) \quad \gamma^2 = 1 - \left(\frac{eE}{pc} \right)^2, \quad C = \frac{eEm_0}{\gamma^2 p^2} \left(1 + \frac{W}{m_0 c^2} \right).$$

Die Bahn ist also eine Ellipse, die sich langsam dreht. Das Perihel schreitet während eines Umlaufs um den Winkel

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

im Sinne des Umlaufs vor. Wir können eine solche Bahn nach (I, pag. 429 unten) als quasiperiodische Bahn bezeichnen. A und B sind die Integrationskonstanten. Nehmen wir $\varphi = 0$ als Anfangsperihel, so wird ebenso wie (I, pag. 434)

$$(7) \quad \begin{aligned} B &= 0, \quad A = \varepsilon C, \quad \text{also} \\ \frac{1}{r} &= \sigma = C(1 + \varepsilon \cos \gamma \varphi). \end{aligned}$$

Bezüglich der Größe der Perihelbewegung möge darauf aufmerksam gemacht werden, daß sie für alle Ellipsen von gleichem p gleich ist, daß sie also nicht direkt abhängt von der Exzentrizität der Ellipse. Für den Grenzübergang von der Ellipse in den Kreis ergibt sich sonach eine gewisse Diskontinuität, da man beim Kreise geometrisch überhaupt nicht von einer Perihelbewegung sprechen kann.

§ 2. Die Energie der relativistischen Kepler-Ellipse.

Die auf das Perihel ($\varphi = 0$) bezüglichen Größen mögen durch den Index 0 ausgezeichnet werden. Es ist also

$$\sigma_0 = C(1 + \varepsilon), \quad v_0 = (r\dot{\varphi})_0, \quad \beta_0 = \frac{(r\dot{\varphi})_0}{c}.$$

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

$$(A) \quad \frac{\beta_0}{V 1 - \beta_0^2} = \frac{p \sigma_0}{m_0 c} = \frac{eE(1 + \varepsilon)}{\gamma^2 p c} \left(1 + \frac{W}{m_0 c^2} \right)$$

und der Energiesatz (5)

$$(B) \quad \frac{1}{\sqrt{1-\beta_0^2}} = 1 + \frac{W}{m_0 c^2} + \frac{eE}{m_0 c^2} \sigma_0 = \\ \left(1 + \left(\frac{eE}{\gamma p c}\right)^2 (1 + \varepsilon)\right) \left(1 + \frac{W}{m_0 c^2}\right).$$

Durch Elimination von β_0 aus (A) und (B) ergibt sich der gesuchte Wert von W . Diese scheinbar etwas künstliche Bestimmung von W ersetzt hier die direkte Ausrechnung in I, Gl. (7). Die Elimination erfolgt nach dem Schema

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

und liefert

$$\left(1 + \frac{W}{m_0 c^2}\right)^2 \left\{ \left(1 + (1 + \varepsilon) \frac{b^2}{\gamma^2}\right)^2 - (1 + \varepsilon)^2 \left(\frac{b}{\gamma^2}\right)^2 \right\} = 1$$

mit der vorübergehenden Abkürzung

$$(8) \quad b = \frac{eE}{pc}, \text{ so daß } \gamma^2 = 1 - b^2.$$

Hiernach wird

$$1 + \frac{W}{m_0 c^2} = \left\{ 1 + 2(1 + \varepsilon) \frac{b^2}{\gamma^2} + (1 + \varepsilon)^2 \frac{b^2}{\gamma^2} \frac{b^2 - 1}{\gamma^2} \right\}^{-1/2} \\ = \left\{ 1 + (2(1 + \varepsilon) - (1 + \varepsilon)^2) \frac{b^2}{\gamma^2} \right\}^{-1/2} = \left\{ 1 + (1 - \varepsilon^2) \frac{b^2}{\gamma^2} \right\}^{-1/2} \\ = 1 - \frac{1}{2} \frac{b^2}{\gamma^2} (1 - \varepsilon^2) + \frac{3}{8} \frac{b^4}{\gamma^4} (1 - \varepsilon^2)^2 - \frac{5}{16} \frac{b^6}{\gamma^6} (1 - \varepsilon^2)^3 + \dots$$

Bezeichnen wir den früheren, ohne Berücksichtigung der Relativität gefundenen Wert (I, Gl. (7)) mit W_0

$$(9) \quad W_0 = - \frac{m_0 c^2 E^2}{2 p^2} (1 - \varepsilon^2),$$

so haben wir nunmehr

$$(10) \quad W = \frac{W_0}{\gamma^2} \left(1 - \frac{3}{4} \frac{b^2}{\gamma^2} (1 - \varepsilon^2) + \frac{5}{8} \frac{b^4}{\gamma^4} (1 - \varepsilon^2)^2 + \dots \right).$$

Mit $c = \infty$ wird $b = 0$, $\gamma = 1$, also wie es sein muß, $W = W_0$. Man überzeugt sich übrigens leicht, daß b einen Mittelwert des bei der Ellipsenbewegung variablen Geschwindigkeitsverhältnisses β bedeutet und daß bei der Kreisbewegung bis auf mit c verschwindende Größen b gleich β wird. Dementsprechend können wir auch sagen, daß die Größe $1 - \gamma^2$, die nach (8) mit b^2 übereinstimmt, von der Größenordnung β^2 wird.

§ 3. Der Quantenansatz für die quasiperiodische Bahn.

Indem wir die Quantenbedingung für unsere Phasenintegrale

$$(11) \quad \int p \, dq = \begin{cases} n h & \text{für } q = \varphi \\ n' h & \text{„ } q = r \end{cases}$$

aus (I, § 1) ungeändert übernehmen, haben wir zu beachten, daß bei unserer quasiperiodischen Ellipse die Integration nach φ nicht von 0 bis 2π wie bei der früheren periodischen Bahn, sondern von 0 bis $\frac{2\pi}{\gamma}$ zu erstrecken ist; in der Tat wiederholt sich nach diesem Winkelumlauf Ort und Geschwindigkeit des Elektrons. Hiernach lautet die erste der in (11) enthaltenen Gleichungen wegen $p = \text{konst.}$

$$(12) \quad p \int_0^{\frac{2\pi}{\gamma}} d\varphi = n h, \quad p = \frac{n h \gamma}{2\pi}.$$

Bei der zweiten dieser Gleichungen ist unter p zu verstehen

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

Hier ist m die variable Masse, also von β abhängig; indem wir aber den Flächensatz (1) benutzt haben, hat sich die Masse eliminiert und der Ausdruck für p_r vereinfacht. Unsere zweite Gleichung (11) kann daher so geschrieben werden

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

Indem wir hier $\psi = \gamma \varphi$ als Integrationsvariable eingeführt haben, haben wir zugleich die Ausführung der Integration auf (I, Gl. (10)) zurückgeführt. Setzen wir den dortigen Wert für unser Integral und zugleich den Wert (12) für p ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned}
 n'h &= nh\gamma^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 \right) \\
 (13) \quad 1 - \varepsilon^2 &= \frac{n^2 \gamma^4}{(n' + n\gamma^2)^2}.
 \end{aligned}$$

Wir bilden sogleich diejenige Kombination, von welcher der Energieausdruck (10) wesentlich abhängt, nämlich (vgl. auch (8)):

$$(14) \quad \frac{1 - \varepsilon^2}{p^2 \gamma^2} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{1}{(n' + n\gamma^2)^2}.$$

Es ist also nicht mehr die reine Quantensumme $n' + n$, die den Energieausdruck bestimmt, sondern es kommt wegen des (von 1 wenig verschiedenen) Faktors γ^2 auch auf die Einzelwerte von n' und n an; freilich nur insoweit, als wir Korrektionsglieder von der Ordnung $1 - \gamma^2$, d. i. nach der Bemerkung am Schluß des vorigen Paragraphen von der Ordnung β^2 berücksichtigen. Das Ergebnis ist folgendes:

Während nach der gewöhnlichen Mechanik die Energie der $n + n'$ verschiedenen Kreis- und Ellipsenbahnen, die zu dem gleichen Werte von $n + n'$ gehören, genau übereinstimmen, fällt sie mit Rücksicht auf die veränderliche Elektronenmasse für diese $n + n'$ verschiedenen Bahnen jeweils ein wenig anders aus. Die zugehörige Spektrallinie, oder richtiger gesagt, der zugehörige Term der Spektrallinie geht entsprechend den $n + n'$ Erzeugungsmöglichkeiten in ein System von $n + n'$

benachbarten Linien oder Termen auseinander, also bei $n + n' = 2$ in ein Dublett, bei $n + n' = 3$ in ein Triplett etc. Hierzu einige kritische Bemerkungen:

1. Die Quantenansätze (12) und (13) sind gegen früher durch Hinzutreten von Potenzen des Faktors γ abgeändert, welcher seinen Ursprung hat in der Perihelbewegung der Elektronenbahn. Diese Perihelbewegung ist naturgemäß eine recht empfindliche Größe und würde sich bei kleinen Abänderungen des Kraftgesetzes vielleicht merklich ändern. Ob durch die allgemeine Relativitätstheorie das Kraftgesetz oder die Bewegungsgleichungen abgeändert werden oder ob nach derselben Theorie die Gravitation des Kerns mit zu berücksichtigen ist, habe ich bisher nicht geprüft. Ich möchte aber auf die Möglichkeit wenigstens hinweisen, daß die in der Einleitung bemerkte Unstimmigkeit in den absoluten Größen einen derartigen Ursprung haben könne.

2. Außer von der Veränderlichkeit der Masse wird die Perihelbewegung von der magnetischen Wirkung des Kerns beeinflusst, welche direkt ein Drehmoment in der Bahnebene liefert und daher die Gleichung des Flächensatzes abändert. Während die magnetische Energie des Elektrons, wie wir sagen können, in der Veränderlichkeit der Masse steckt und daher von uns berücksichtigt worden ist, haben wir die magnetischen Kräfte des Kerns ausgeschaltet, indem wir diesen als ruhend annahmen. Ich habe mich aber überzeugt, daß der Einfluß dieser Kräfte von geringerer Ordnung ist als derjenige der veränderlichen Masse. Er liefert für die Perihelbewegung als Wert von $1 - \gamma^2$ den Beitrag $-\frac{4b^2m}{M}$, während die Veränderlichkeit der Elektronenmasse den Beitrag b^2 lieferte ($M = \text{Kernmasse}$). Jener Einfluß ist also 500 mal so klein und übrigens von umgekehrtem Vorzeichen wie dieser. Daraus geht hervor, daß das relativistische Korrektionsglied erster Ordnung durch den magnetischen Einfluß des Kerns nicht merklich abgeändert wird; wohl aber würde das Korrektionsglied zweiter Ordnung dadurch beeinflusst werden. Da uns das letztere nur

in qualitativer, nicht in quantitativer Hinsicht interessiert, habe ich die Behandlung der Kernbewegung hier unterdrückt.

3. Wenn wir von der Bedeutung der Relativitätstheorie für die Probleme der Spektrallinien sprachen, so ist damit eigentlich nur die Veränderlichkeit der Elektronenmasse gemeint. Die ältere Theorie des starren Elektrons würde daher für unsere Fragen ebenfalls ausreichen und merklich zu denselben Konsequenzen führen wie die Relativität, nur natürlich auf rechnerisch viel komplizierterem und weniger übersichtlichem Wege. Durch Annahme des ruhenden Kerns ist ja von vornherein für die Beschreibung der Elektronenbewegung ein raumzeitliches Rubsystem vorgezeichnet (bei beweglichem Kern durch den Schwerpunkt von Elektron und Kern). In diesem Rubsystem hat z. B. die Entfernung r und der Impuls $p_r = m\dot{r}$ seine legitime Bedeutung, so daß die feineren Fragen der Relativität hier nicht auftreten. Ich möchte aber darauf hinweisen, daß manche Formulierungen der vorangehenden Arbeit (I) relativistisch nicht in Strenge haltbar sind, so z. B. die Beziehung $p = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}}$, welche in $\dot{q} = \frac{\partial T}{\partial p}$ oder in $p = \frac{\partial H}{\partial \dot{q}}$ abzuändern wäre, sowie der im letzten Paragraphen von (I) behandelte Zusammenhang zwischen kinetischer Energie und Phasenintegralen. Vielleicht kann der Hinweis hierauf dazu führen, den Quantenansatz in relativistischer Beziehung zu verbessern und die mehrfach genannte Unsicherheit in den Absolutwerten zu beheben.

§ 4. Zusammenfassung der bisherigen Resultate.

Indem wir aus Gl. (14) in Gl. (9) und (8) eintragen, bekommen wir

$$(15) \quad \begin{cases} \frac{W_0}{\gamma^2} = -\frac{2\pi^2 m_0 e^2 E^2}{h^2} \frac{1}{(n' + n\gamma^2)^2} = -\frac{Nh}{(n' + n\gamma^2)^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2, \\ \frac{b^2(1-\varepsilon^2)}{\gamma^2} = 4\left(\frac{\pi e E}{hc}\right)^2 \frac{1}{(n' + n\gamma^2)^2} = \frac{4a}{(n' + n\gamma^2)^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2 = \frac{4\delta}{(n' + n\gamma^2)^2}. \end{cases}$$

Hier hat N wie früher die Bedeutung der Rydbergschen Zahl

$$N = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^3};$$

α und δ sind neue Abkürzungen:

$$(16) \quad \alpha = \left(\frac{\pi e^2}{h c} \right)^2 = 13,0 \cdot 10^{-6}, \quad \delta = \left(\frac{E}{e} \right)^2 \alpha.$$

Im Falle des Wasserstoffs ist natürlich $E = e$ und $\delta = \alpha$; im allgemeinen wird dagegen $\frac{E}{e}$ eine ganze Zahl größer als 1, also δ ein Vielfaches von α .

Einsetzen von (15) in (10) liefert zunächst

$$(17) \quad W = - \frac{N h}{(n' + n \gamma^2)^2} \left(\frac{E}{e} \right)^2 \left(1 - \frac{3 \delta}{(n' + n \gamma^2)^2} + \frac{10 \delta^2}{(n' + n \gamma^2)^4} + \dots \right).$$

Hier ist noch die Entwicklung für $n' + n \gamma^2$ einzutragen. Nach (8) hat man

$$\begin{aligned} n' + n \gamma^2 &= n' + n - (1 - \gamma^2) n = n' + n - b^2 n \\ &= (n' + n) \left(1 - b^2 \frac{n}{n' + n} \right). \end{aligned}$$

Nach (8), (12) und (16) ist aber bis auf Glieder von kleinerer Ordnung als δ^2 :

$$b^2 = \frac{4 \delta}{n^2 \gamma^2} = \frac{4 \delta}{n^2 (1 - b^2)} = \frac{4 \delta}{n^2} \left(1 + \frac{4 \delta}{n^2} \right),$$

also mit derselben Genauigkeit

$$\begin{aligned} n' + n \gamma^2 &= (n' + n) \left(1 - \frac{4 \delta}{n(n' + n')} \left(1 + \frac{4 \delta}{n^2} \right) \right) \\ (n' + n \gamma^2)^{-2} &= (n' + n)^{-2} \left(1 + \frac{8 \delta}{n(n' + n')} + \frac{32 \delta^2}{n^3(n' + n')} + \frac{48 \delta^2}{n^2(n' + n')^2} \right) \\ \delta (n' + n \gamma^2)^{-4} &= (n' + n)^{-4} \left(\delta + \frac{16 \delta^2}{n(n' + n')} \right) \\ \delta^2 (n' + n \gamma^2)^{-6} &= (n' + n)^{-6} \delta^2. \end{aligned}$$

Aus (17) folgt daraufhin

$$W = - \frac{Nh}{(n' + n)^2} \left(\frac{E}{e} \right)^2 \left(1 + \frac{8\delta}{n(n+n')} - \frac{3\delta}{(n+n')^2} + \frac{32\delta^2}{n^3(n+n')} + \frac{48\delta^2}{n^2(n+n')^2} - \frac{48\delta^2}{n(n+n')^3} + \frac{10\delta^2}{(n+n')^4} \right).$$

Das mit δ behaftete erste Korrektionsglied zieht sich zusammen zu

$$\frac{\delta}{(n+n')^2} \left(8 \frac{n+n'}{n} - 3 \right) = \frac{\delta}{(n+n')^2} \left(5 + 8 \frac{n'}{n} \right),$$

das mit δ^2 behaftete zweite Korrektionsglied wird:

$$\frac{\delta^2}{(n+n')^4} \left(32 \left(\frac{n+n'}{n} \right)^3 + 48 \left(\frac{n+n'}{n} \right)^2 - 48 \frac{n+n'}{n} + 10 \right) = \frac{\delta^2}{(n+n')^4} \left(42 + 144 \frac{n'}{n} + 144 \left(\frac{n'}{n} \right)^2 + 32 \left(\frac{n'}{n} \right)^3 \right).$$

Der Ausdruck für W kann daher so geschrieben werden:

$$(18) \quad W = - \frac{Nh}{(n+n')^2} \left(\frac{E}{e} \right)^2 \left\{ 1 + \frac{\alpha}{(n+n')^2} \left(\frac{E}{e} \right)^2 \left(A + B \frac{n'}{n} \right) + \frac{\alpha^2}{(n+n')^4} \left(\frac{E}{e} \right)^4 C \right\}.$$

Hier ist α durch Gl. (16) gegeben; für die (absichtlich unbestimmt geschriebenen) Koeffizienten A, B, C hat unsere Rechnung ergeben:

$$(19) \quad \begin{aligned} A &= 5, \quad B = 8, \\ C &= C_{n,n'} = 42 + 144 \frac{n'}{n} + 144 \left(\frac{n'}{n} \right)^2 + 32 \left(\frac{n'}{n} \right)^3. \end{aligned}$$

Der Wert von C kann, wie am Schluß des vorigen Paragraphen unter 2. bemerkt wurde, durch die hier nicht berücksichtigte Kernbewegung und ihre magnetische Wirkung beeinflusst werden. Worauf es uns bei diesem Korrektionsglied zweiter Ordnung allein ankommt, ist dieses, daß ein solches Korrektionsglied überhaupt auftritt und zwar mit positivem Werte von C . Seine Existenz wird sich in Fig. 3 bemerklich machen.

Bezüglich des Wertes von A besteht eine eigenartige Schwierigkeit. A mißt die relativistische Korrektur erster Ordnung im Falle $n' = 0$, d. i. $\varepsilon = 0$, also im Falle der einfachen Kreisbahn. Für die Kreisbahn läßt sich aber die Energie bei veränderlicher Elektronenmasse leicht direkt angeben, wie bereits Bohr getan. Man hat zunächst

$$W = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right) - \frac{e E}{a};$$

$r = a$ ist der Kreisradius, β ist gleich $\frac{a \omega}{c}$, wenn ω die konstante Winkelgeschwindigkeit bedeutet. Da der Kreis eine rein periodische, keine quasi-periodische Bahn ist, scheint es angebracht, den gewöhnlichen Quantenansatz $2\pi p = nh$ beizubehalten, welcher zusammen mit dem Gesetz der Zentrifugalkraft liefert

$$\begin{aligned} \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} a^2 \omega &= \frac{nh}{2\pi}, \quad \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} a^3 \omega^2 = e E \\ a \omega &= \frac{2\pi e E}{nh}, \quad \beta^2 = \frac{4a}{n^2} \left(\frac{E}{e} \right)^2, \\ a &= \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_0 e E} \sqrt{1 - \beta^2} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_0 e E} \left(1 - \frac{2a}{n^2} \left(\frac{E}{e} \right)^2 \right) \\ e^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right) &= \frac{(a\omega)^2}{2} \left(1 + \frac{3}{4} \beta^2 \right) = \frac{2\pi^2 e^2 E^2}{n^2 h^2} \left(1 + \frac{3a}{n^2} \left(\frac{E}{e} \right)^2 \right). \end{aligned}$$

Für W ergibt sich hiernach in erster Näherung:

$$\begin{aligned} W &= \frac{2\pi^2 m_0 e^2 E^2}{n^2 h^2} \left(1 + \frac{3a}{n^2} \left(\frac{E}{e} \right)^2 - 2 - \frac{4a}{n^2} \left(\frac{E}{e} \right)^2 \right) \\ &= - \frac{2\pi^2 m_0 e^2 E^2}{n^2 h^2} \left(1 + \frac{a}{n^2} \left(\frac{E}{e} \right)^2 \right) = - \frac{Nh}{n^2} \left(\frac{E}{e} \right)^2 \left(1 + \frac{a}{n^2} \left(\frac{E}{e} \right)^2 \right). \end{aligned}$$

Dagegen folgt aus (18) mit $n' = 0$ bei Vernachlässigung der zweiten Näherung:

$$W = - \frac{Nh}{n^2} \left(\frac{E}{e} \right)^2 \left(1 + \frac{Aa}{n^2} \left(\frac{E}{e} \right)^2 \right).$$

Die direkte Ausrechnung liefert also $A = 1$, während wir früher $A = 5$ fanden. Der Unterschied liegt, wie man sich leicht überzeugt, an dem verschiedenen Quantenansatz für die periodische und quasiperiodische Bahn. Wenn wir W aus (18) für $n' = 0$ berechnen, bilden wir sozusagen den Limes der Energie für eine Ellipse von verschwindender Exzentrizität, unter Beibehaltung der für alle Exzentrizitäten gleichen Perihelbewegung. Dagegen bestimmt die direkte Ausrechnung die Energie, die zu der Exzentrizität Null gehört, ohne Rücksicht auf die Perihelbewegung. Diese Diskontinuität des Grenzübergangs, auf welche schon am Schlusse von § 1 hingewiesen wurde, liegt offenbar nur in unserer Auffassung des Vorgangs, nicht in dem Vorgange selbst, und dürfte daher physikalisch keinen Einfluß haben. Der Wert $A = 5$, zu dem unsere allgemeine Rechnung führte, kann daher verdächtig erscheinen, ebenso aber auch der Wert $A = 1$. Es ist dieses ein weiterer Grund, weshalb wir es in Gl. (18) vorzogen, die Formel mit unbestimmten Koeffizienten A, B, C zu schreiben. Die Schlüsse, auf die es uns ankommt, sind zum Glück von dem Zahlenwerte von A und im wesentlichen auch von demjenigen von B und C unabhängig.

§ 5. Allgemeine Folgerungen.

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

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

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

(Die dritte Möglichkeit $2 = 0 + 2$ wurde in (I, § 5) aus geometrischen Gründen abgewiesen.) Die beiden zugehörigen Energiewerte bezeichnen wir mit $W_{2,0}$ und $W_{1,1}$. Nach (18) ergibt sich, wenn wir hier und im folgenden die zweite Korrektur als unwesentlich nicht berücksichtigen:

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

Ist der fragliche Serienterm ein positiver, so wird die zugehörige Schwingungsdifferenz, die durch die Verschiedenheit der beiden Energiewerte veranlaßt wird:

$$(20) \quad \Delta \nu = - \frac{W_{1,1} - W_{2,0}}{h} = \frac{N a B}{2^4} \left(\frac{E}{e} \right)^4.$$

Diese Schwingungsdifferenz ist positiv, d. h. die Linie $n = 1$, $n' = 1$ hat die größere Schwingungszahl wie die Linie $n = 2$, $n' = 0$. Erstere Linie entspricht der einzigen hier möglichen Ellipse, letztere dem Kreise. Wir werden annehmen, daß immer die Kreisbahn die wahrscheinlichste und daß jeweils die Ellipsenbahn um so unwahrscheinlicher ist, je größer ihre Exzentrizität wird. Im Besonderen stimmt damit überein, daß wir die Ellipse mit der Exzentrizität 1, welche $n' = 0$ entsprechen würde, grundsätzlich ausgeschlossen, also mit der Intensität Null veranschlagt haben. Unsere Annahme über die Intensitäten ist eine naheliegende Zusatzhypothese und wird durch die Tatsachen durchweg bestätigt; mit unserer Theorie, die nur von der Lage der Linien spricht, steht sie naturgemäß in keinem notwendigen Zusammenhange. Auf Grund dieser Zusatzhypothese stellen wir fest: Entsteht das Dublett aus einem positiven Terme, so liegt die stärkere Linie, welche der Kreisbahn entspricht, nach Rot hin. Dies ist, allgemein gesprochen, der Fall der Nebenserien. Verdankt dagegen das Dublett seine Entstehung einem negativen Terme, so liegt die stärkere Linie, die die Kreisbahn darstellt, auf der violetten Seite. Dies ist der Fall der Hauptserie (D_2 ist stärker und violetter als D_1).

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

$$3 = 3 + 0, \quad 3 = 2 + 1, \quad 3 = 1 + 2.$$

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

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

Die aufeinander folgenden Komponenten haben die Schwingungsdifferenzen

$$(21) \quad \begin{cases} \Delta \nu_1 = -\frac{W_{2,1} - W_{3,0}}{h} = \frac{1}{2} \frac{N \alpha B}{3^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4, \\ \Delta \nu_2 = -\frac{W_{1,2} - W_{2,1}}{h} = \frac{3}{2} \frac{N \alpha B}{3^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4. \end{cases}$$

Ihr Verhältnis ist also

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

Die in (21) gewählten Vorzeichen sind für einen positiven Term gemeint. Hier liegt die stärkste Linie, die Kreisbahn, auf der roten Seite und es stufen sich die Intensitäten des Triplets nach Violett hin ab. Bei einem negativen Term sind die Aussagen umzukehren.

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

$$\begin{aligned} 4 &= 4 + 0, \quad 4 = 3 + 1, \\ 4 &= 2 + 2, \quad 4 = 1 + 3. \end{aligned}$$

Die Energiedifferenzen sind

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

Die Schwingungsdifferenzen der aufeinander folgenden Komponenten sind

$$(22) \quad \begin{cases} \Delta \nu_1 = - \frac{W_{3,1} - W_{4,0}}{h} = \frac{1}{3} \frac{N \alpha B}{4^4} \left(\frac{E}{e} \right)^4, \\ \Delta \nu_2 = - \frac{W_{2,2} - W_{3,1}}{h} = \frac{2}{3} \frac{N \alpha B}{4^4} \left(\frac{E}{e} \right)^4, \\ \Delta \nu_3 = - \frac{W_{1,3} - W_{2,2}}{h} = 2 \frac{N \alpha B}{4^4} \left(\frac{E}{e} \right)^4. \end{cases}$$

Ihr Verhältnis wird also

$$\Delta \nu_1 : \Delta \nu_2 : \Delta \nu_3 = 1 : 2 : 6.$$

Bezüglich Vorzeichen und Stärkeverhältnis gilt dasselbe wie unter b).

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

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

e) Ein Serienterm vom Charakter $\frac{1}{1^2}$ ist in Strenge einfach. Er entspricht einer und nur einer Kreisbahn. Unter den Wasserstoff-ähnlichen Termen ist er der einzig einfache Term.

f) Liegt die Multiplizität im konstanten, also positiven Term, so wiederholt sie sich ungeändert durch die ganze Serie. Wir haben Dubletts, Triplets etc. von konstanter Schwingungs-

differenz, wie sie allgemein von den Nebenserien her bekannt sind. Aus a) geht hervor, daß die hierbei beobachtete Intensitätsabstufung (von Rot nach Violett) von unserer Theorie richtig wiedergegeben wird. Aus h) wird sich ergeben, daß die im konstanten Term begründete Multiplizität im allgemeinen überlagert wird von einer im variablen Term gelegenen Multiplizität.

g) Liegt die Multiplizität im negativen, also variablen Term und ist der konstante Term einfach ($n = 1$, Kreisbahn), so kommt in der zu beobachtenden Linie die Multiplizität des variablen Termes rein zum Ausdruck. Entsprechend den Nummern $m + m' = 2, 3, 4, \dots$ des variablen Termes wird die erste Linie der Serie ein Dublett, die zweite ein Triplet, die dritte ein Quartett etc. Die Intensitäten stufen sich bei allen diesen Linien nach Rot ab, indem die Kreisbahn wegen des negativen Vorzeichens des Termes die violettste Linie des Gebildes wird. Die in Schwingungszahlen gemessene Ausdehnung des Gebildes nimmt mit wachsender Numerierung ab, wegen des Faktors $(m + m')^4$ im Nenner des Energieausdrucks (18). In diesen beiden Punkten (Verhalten der Intensität und der Größe des Gebildes) besteht eine Analogie zu den Hauptserien der Elemente, allerdings keine vollständige Analogie, da diejenigen Elemente, bei denen die gewöhnlichen Hauptserien beobachtet werden, zu wenig Wasserstoffähnlich sind. Bei Wasserstoff selbst ist die hier beschriebene „Hauptserie“ ultraviolett, vgl. § 6, 2.

h) Ist sowohl der konstante positive wie der variable negative Term mehrfach, so muß zunächst (schon aus energetischen Gründen) die Multiplizität des negativen Termes die größere sein. Liefert z. B. der konstante Term ein Dublett, so entspricht dem variablen Terme, für sich genommen, in der ersten Serienlinie ein Triplet, in der zweiten ein Quartett etc. Die Überlagerung beider Multiplizitäten könnte man sich nun in der Weise vorgenommen denken, daß die beiden Linien des Dubletts in der ersten Seriennummer je aus 3, in der zweiten aus 4 etc. Komponenten bestehen, die ihrerseits die unter

b), c) etc. bestimmten Abstandsverhältnisse haben. Die Linie $(n + n', m + m')$ würde dann ein Gebilde von im ganzen $(n + n')$ $(m + m')$ Komponenten sein. Diese Auffassung ist indessen wohl nicht haltbar: vielmehr erschien uns ein anderer Standpunkt wahrscheinlicher, demzufolge die Zahlen m, m' einzeln genommen nicht kleiner sein dürfen als die Zahlen n, n' (vgl. I, § 5). Infolgedessen werden wir in dem als Beispiel herangezogenen Falle $n + n' = 2, m + m' = 3, 4, 5, \dots$ vielmehr die folgende Feinstruktur der aufeinander folgenden Serienlinien erwarten:

$$\begin{aligned} \text{Erste Linie} \dots (n, n') &= (2, 0), (m, m') = (3, 0), (2, 1) \\ &= (1, 1), \qquad \qquad \qquad = (2, 1), (1, 2). \end{aligned}$$

Die Hauptlinie des Dubletts $(2, 0), (3, 0)$, die der Kombination von zwei Kreisbahnen entspricht, ist nach der roten Seite von einem Satelliten $(2, 0), (2, 1)$ begleitet; ebenso hat die schwächere Linie des Dubletts $(1, 1), (2, 1)$, die der Kombination von zwei Ellipsen entspricht, den Satelliten $(1, 1), (1, 2)$.

$$\begin{aligned} \text{Zweite Linie} \dots (n, n') &= (2, 0), (m, m') = (4, 0), (3, 1), (2, 2) \\ &= (1, 1), \qquad \qquad \qquad = (3, 1), (2, 2), (1, 3). \end{aligned}$$

Hier sind also die Linien des Dubletts von je 2 Satelliten begleitet, in der nächsten Seriennummer von je 3 etc., und zwar stets nach Violett hin gelegen und in dieser Richtung der Intensität nach abnehmend. Als Beispiel vgl. Fig. 1 betr. H_α und H_β . Die Ausdehnung des Satellitengebildes zieht sich dabei nach dem unter g) Gesagten mit wachsender Nummer der Serienlinie schnell zusammen, so daß die Multiplizität des variablen Termes sich überhaupt nur in den niedrigsten Nummern bemerkbar machen und in den höheren allein die Multiplizität des konstanten Termes persistieren wird.

i) Bei Wasserstoff-ähnlichen Termen anderer Elemente erwarten wir eine ähnliche Feinstruktur und zwar um so genauer, je Wasserstoff-ähnlicher der betreffende Term ist, d. h. je genauer er die Form $\frac{N}{n^2}$ hat.

k) Über die Wasserstoff-unähnlichen Terme, welche nicht die Form $\frac{N}{n^2}$ haben, können wir naturgemäß im wesentlichen nur negative Aussagen machen. Die beim Wasserstoff zusammenfallenden und nur relativistisch getrennten Terme (n, n') , (m, m') werden hier auseinander fallen. Die dabei auftretenden Multiplizitäten, die man teils als Multiplizitäten, teils als verschiedene Serientypen deutet (vgl. I, § 6), haben ihren Ursprung in der Beschaffenheit des Atomfeldes und seiner Abweichung vom Felde des Coulombschen Gesetzes. Die Multiplizitäten werden daher hier von ganz anderer Größenordnung. Trotzdem ist ihre Struktur der der Wasserstoff-ähnlichen Linien verwandt; man vergleiche die vollständigen Dubletts und Triplets von Rydberg mit dem hier unter h) Gesagten. Die Aufgabe kann hier nicht sein, die Lage und Struktur der Linien vorherzubestimmen, sondern muß darin bestehen, aus den spektroskopischen Erfahrungen die Natur des Atomfeldes, also den Aufbau des Atoms zu ermitteln. Natürlich wird auch hierbei unsere Theorie der Phasenintegrale entscheidend mitzuwirken haben; es wird allerdings nötig sein, sie vorher für die Anwendung auf nichtperiodische Bahnen zu erweitern.

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

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

§ 6. Wasserstoff und positiv geladenes Helium.

1. Balmersche Serie.

Der konstante Term $\frac{1}{2^2}$ der Balmerschen Serie gibt Anlaß zu einem Dublett von konstanter Schwingungsdifferenz. Die Größe $\Delta \nu_H$ desselben wird uns im folgenden stets als Maßeinheit dienen. Sie beträgt nach (20) wegen $E = e$:

$$(23) \quad \Delta \nu_H = \frac{N \alpha B}{2^4}.$$

Die Beobachtung hat ergeben

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

Der letzte Wert ist der zuverlässigste. Wir nehmen also an $\Delta \nu_H = 0,31$. Nach (23) berechnen wir daraus mit $\alpha = 13 \cdot 10^{-6}$, $N = 1,1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$:

$$B = 3,6 \text{ gegen } B = 8 \text{ nach (19).}$$

Diese Unstimmigkeit im Koeffizienten B ist ein ernstlicher Einwand gegen die derzeitige Form unserer Theorie, aber nicht gegen die Theorie selbst. Sie weist auf eine Unvollkommen-

heit hin, die aber im folgenden nicht stören wird, wenn wir die weiteren Angaben stets auf den theoretischen Wert von $\Delta\nu_H$ beziehen und in diesem den Koeffizienten B erfahrungsgemäß korrigiert denken. Bezüglich der Stärke der beiden Dublett Komponenten ergibt die Beobachtung in Übereinstimmung mit der Theorie (§ 5a) und dem allgemeinen Tatbestand bei Nebenserien, daß die stärkere Komponente die röttere ist.

Wegen des variablen Termes sollten die beiden Dublettlinien begleitet sein bei H_α von je einem, bei H_β von je zwei, bei H_γ von je drei Satelliten etc. (vgl. § 5h), deren Intensitäten nach Rot abnehmen. Wegen der großen Unschärfe der H -Linien und der geringen Abstände dieser hinzutretenden Komponenten ist ihre Beobachtung wenig aussichtsvoll. Wenn einige Beobachter gelegentlich von mehreren Komponenten der H -Linien sprechen, so liegt es nahe, dies auf einen ungewollten Stark-Effekt zu schieben. Weniger wegen der Möglichkeit einer experimentellen Prüfung als wegen der späteren Anwendung auf Li und zur Erläuterung der allgemeinen Behauptungen in § 5 gebe ich hier die Figuren für H_α und H_β . Die Länge der Linien soll in einem qualitativen Maßstab die mutmaßlichen Intensitäten darstellen. (Indem wir die Intensität

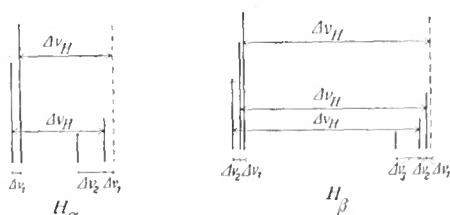


Fig. 1

der Kreisbahn gleich 1 nehmen, lassen wir die für die Ellipsenbahnen mit wachsender Exzentrizität gleichmäßig zu Null abnehmen.) Der Maßstab für die Schwingungszahlen mußte bei H_β doppelt so groß gewählt werden wie bei H_α , um die Figur nicht zu undeutlich zu machen. In den entsprechenden Figuren

für H_γ und H_δ würden sich die Komponenten so enge an die Dublettlinien herandrängen (wegen des hier auftretenden Faktors $\frac{1}{5^4}$ bzw. $\frac{1}{6^4}$), daß sie nicht mehr zu zeichnen, geschweige denn zu beobachten sind.

Zur Erläuterung diene folgendes. Bei H_α , linke rötere Liniengruppe, entspricht die Hauptlinie der Entstehungsweise aus zwei Kreisbahnen

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

Der Satellit dieser Linie gehört zu dem Schema

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

Der gegenseitige Abstand beider beträgt nach (21) und (23)

$$(24)_1 \quad \Delta r_1 = \frac{1}{2} \frac{N \alpha B}{3^4} = \frac{1}{2} \frac{2^4}{3^4} \Delta r_H = \frac{8}{81} \Delta r_H.$$

Bei H_α , rechte violetttere Liniengruppe, ist das Schema

$$(n, n') = (1, 1), (m, m') = (3, 0)$$

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

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

und die schwächste Linie zu

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

Der gegenseitige Abstand der beiden letzteren Linien wird nach (21)

$$(24)_2 \quad \Delta r_2 = \frac{3}{2} \frac{N \alpha B}{3^4} = \frac{3}{2} \frac{2^4}{3^4} \Delta r_H = \frac{8}{27} \Delta r_H.$$

Entsprechend ist die Figur für H_β gezeichnet. Die Abstände der aufeinander folgenden Komponenten der rötteren Gruppe sind hier nach (22)

$$(25)_1 \quad \Delta \nu_1 = \frac{1}{48} \Delta \nu_H, \quad \Delta \nu_2 = \frac{1}{24} \Delta \nu_H$$

und die der violetteren Gruppe

$$(25)_2 \quad \Delta \nu_2 = \frac{1}{24} \Delta \nu_H, \quad \Delta \nu_3 = \frac{1}{8} \Delta \nu_H.$$

Die Aussicht für den Nachweis dieser Feinstruktur ist hiernach bei H_α und H_β gering, noch geringer bei den höheren Gliedern der Balmer-Serie.

2. Ultraviolette Serie.

Dieselbe hat die Formel

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

unter Fortlassung der Korrektionsglieder. (Natürlich müßten wir hier und im folgenden von unserem Standpunkte aus eigentlich schreiben $m + m'$ statt m .) Sie ist von Lyman gemessen worden, neuerdings bis nahe an die Grenzfrequenz $\nu = N$ heran. Sie gibt das einfachste Beispiel für den in § 5 g besprochenen Hauptserien-Fall mit konstantem einfachen Term. Ihre aufeinander folgenden Linien sollen hiernach sein ein Dublett, Triplet etc. Die bisherigen Messungen reichen wohl nicht aus, um dieses zu prüfen.

3. Ultrarote Serie.

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

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

Sie besteht nach unserer Theorie wegen des konstanten Termes $\frac{1}{3^2}$ der Hauptsache nach aus einem Triplet von konstanter Schwingungsdifferenz. Die von Rot nach Violett auf-

einander folgenden und ihrer Intensität nach abnehmenden Komponenten haben nach (21) die Abstände:

$$\Delta\nu_1 = \frac{1}{2} \frac{NaB}{3^4} = \frac{1}{2} \frac{2^4}{3^4} \Delta\nu_H = \frac{8}{81} \Delta\nu_H,$$

$$\Delta\nu_2 = 3 \Delta\nu_1 = \frac{8}{27} \Delta\nu_H.$$

Als Bild dieses Triplets kann man die für *He* gemeinte Fig. 2a ansprechen, wenn man diese auf $\frac{1}{16}$ in den Schwingungszahlen und Schwingungsdifferenzen reduziert. Bei *H* wird hier nach die absolute Größe dieses Triplets sehr klein, derart, daß seine Beobachtung zumal im ultraroten Frequenzgebiet wohl ausgeschlossen ist.

Einfach geladenes Helium.

Wenngleich sich aus der Dispersionstheorie¹⁾ ergeben hat, daß das neutrale Heliumatom nicht die einfache von Bohr angenommene Gestalt haben kann, daß vielmehr der Heliumkern selbst schon komplizierter gebaut sein muß, liefern die Funkenspektren des Heliums, bei denen dieses also ein Elektron verloren hat und daher einfach positiv geladen ist, bisher keine Andeutung dieser Komplikation. Wir werden also gegenwärtig das geladene Helium als Wasserstoff-gleich behandeln, mit dem Unterschiede natürlich, daß hier $E = 2e$ zu setzen ist. Bekanntlich sind die Funkenspektren des Heliums früher als Hauptserie und II. Nebenserie des Wasserstoffs beschrieben worden und sollen auch hier der Kürze halber so bezeichnet werden. Auf die charakteristische Verschiedenheit der Rydbergschen Zahl, welche die Zugehörigkeit zum Helium beweist, brauchen wir nicht einzugehen, da es uns nur auf die Differenzen der Schwingungszahlen ankommt, nicht auf deren Absolutwerte.

¹⁾ P. Debye, diese Berichte, Januar 1915, A. Sommerfeld, Elster und Geitel, Festschrift, pag. 578. Braunschweig 1915.

4. Sog. Hauptserie des Wasserstoffs.

Ihre Formel ist im Groben

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

Der konstante Term bedingt ein Triplet von konstanter Schwingungsdifferenz durch die ganze Serie mit dem Komponentenabstand 1:3 und mit nach Violett abnehmendem Intensitätsverhältnis. Wegen des Faktors $\left(\frac{E}{e}\right)^4 = 16$ sind die absoluten Werte der Schwingungsdifferenzen hier 16 mal günstiger wie im vorhergehenden Falle, nämlich

$$(26) \quad \Delta\nu_1 = \frac{128}{81} \Delta\nu_H, \quad \Delta\nu_2 = \frac{128}{27} \Delta\nu_H.$$

Diese Triplets sind durch mehrere Glieder der Serie hindurch von Paschen beobachtet worden mit dem theoretischen Komponentenabstand 1:3 und genau im richtigen Verhältnis zu den Wasserstoff-Dubletts. Ich berechne z. B. nach den Formeln (26) aus den Paschen'schen Messungen von $\Delta\nu_1$ und $\Delta\nu_2$ beim ersten Gliede der Serie rückwärts $\Delta\nu_H = 0,31$ bzw. 0,30. Auch die Schätzung des Intensitätsverhältnisses liegt im Sinne der Theorie. Über die Zahlen seiner Messungen wird Herr Paschen demnächst selbst berichten. Es sei bemerkt, daß Beobachtung und Theorie unabhängig voneinander vorgegangen und nur durch einen Briefwechsel in Verbindung gebracht worden sind.

5. Sog. II. Nebenserie des Wasserstoffs.

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

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

¹⁾ Phil. Mag., Februar 1915, pag. 284.

Wegen des konstanten Termes erwarten wir, daß die Feinstruktur jeder Linie ein Quartett ist mit den Komponentenabständen, vgl. (22)

$$\Delta\nu_1 = \frac{1}{3} \frac{NaB}{4^4} 2^4 = \frac{1}{3} \Delta\nu_H, \quad \Delta\nu_2 = \frac{2}{3} \Delta\nu_H, \quad \Delta\nu_3 = 2 \Delta\nu_H.$$

Die letzte schwächste Linie dieses Quartetts ist im richtigen Abstand $3 \Delta\nu_H$ von der Hauptlinie von Paschen in mehreren Gliedern der Serie gefunden worden; von der zweiten und dritten Komponente dagegen hat sich bisher nichts ergeben. Einstweilen bin ich geneigt, diesen negativen Befund auf mangelnde Auflösung zu schieben. Auch Paschen meint, daß seine bisherigen Beobachtungen noch nicht gegen die Existenz dieser zwei Komponenten entscheiden. Die Linien sind nur schwach photographiert. Dabei kann eine so feine Struktur unbemerkt bleiben.

In Fig. 2b ist dieses Quartett, in Fig. 2a das vorige Triplet dargestellt, wie es dem konstanten Term allein entspricht. Das Hinzukommen des variablen Terms bedingt nach unserer Auffassung Satelliten auf der roten Seite, und zwar

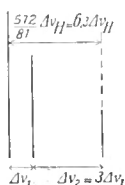


Fig. 2a

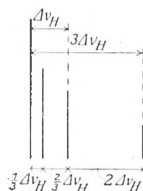


Fig. 2b

mit der Seriennummer von zunehmender Zahl und abnehmenden Abständen von der Hauptlinie. In den höheren Seriengliedern kann sich daher der variable Term nur mehr durch eine Abschattierung der betreffenden Hauptlinie nach Rot geltend machen. Die höheren Serienglieder würden daher direkt das in den Fig. 2 dargestellte Endgebilde verwirklichen. Bei den niederen Seriengliedern würde dagegen durch das Hinzukommen

treten der Satelliten und das Ausfallen der Hauptlinien (vgl. die in Fig. 1 punktierten Linien) auch in den Schwingungsverhältnissen gewisse Abweichungen von dem hier dargestellten Endgebilde hervorgebracht werden. Die fraglichen Abweichungen können nach dem Vorbilde von Fig. 1 und den dort gegebenen Erläuterungen leicht konstruiert werden. Als Beispiel vgl. das *Li*-Dublett im nächsten Paragraphen. Es sei bemerkt, daß die oben mitgeteilte, an Gl. (26) angeschlossene Berechnung von $\Delta\nu_H$ aus den Paschen'schen Messungen des *He*-Tripletts bereits den Endzustand des Tripletts, nicht den durch den variablen Term modifizierten Anfangszustand zu Grunde legt. Es sind zwar von Paschen bei jenem Triplet Begleiter auf der roten Seite gefunden, welche ihre Zugehörigkeit zu dem variablen Term auch experimentell verraten und bei den höheren Seriengliedern an die Hauptlinien heranrücken resp. ganz verschwinden. Aber sie stimmen nur teilweise mit den Erwartungen unserer Theorie überein.

Auf Grund dieser Bemerkungen müssen wir daher unsere Folgerungen über die Satelliten, die aus dem variablen Terme entstehen, als unsicherer hinstellen wie diejenigen über die Hauptlinien, die dem konstanten Terme entspringen. Deshalb wurde auch in den Fig. 2 vorerst von jenen Satelliten abgesehen.

§ 7. Lithium und neutrales Helium.

Wir wenden uns jetzt zu den Wasserstoff-ähnlichen Elementen. Diese werden wir unter den kleinsten Atomgewichten zu suchen haben.

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

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

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

An erster Stelle steht Lithium, an zweiter dasjenige Heliumspektrum, dessen Linien als Dubletts beobachtet werden, an dritter Stelle das früher als Parhelium bezeichnete Heliumspektrum, welches einfache Linien zu haben scheint, an letzter Stelle der entsprechende Wasserstoffterm $\frac{N}{2^2}$. Nach der ersten

Zeile weicht also *Li* und mehr noch *He* nach der einen Seite, Parhelium sehr wenig nach der anderen Seite von Wasserstoff ab. Diese Abweichung bringt die zweite Zeile noch rationeller zum Ausdruck durch Vergleich des Nenners des betreffenden Serienterms mit dem Balmerschen Nenner 2^2 .

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

Daß die Lithiumlinien doppelt sein müssen, war nach der Analogie mit den Serien der übrigen Alkalien zu vermuten. Zeeman hat die Dublizität von $\lambda = 6708$ zuerst nachgewiesen. Vollständigere Daten verdanken wir Kent.¹⁾ Kent findet aus der II. Nebenserie bzw. dem zusammenfallenden ersten Gliede von Hauptserie und II. Nebenserie

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

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

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

¹⁾ Astrophysical Journal, Bd. 2, 1914, pag. 343. Die Arbeit ist in Tübingen ausgeführt.

Wir haben also, wie wir erwarteten, fast genau das Wasserstoffdublett $\Delta\nu = 0,31 \text{ cm}^{-1}$.

Den Unterschied zwischen den $\Delta\nu$ der I. und der II. Nebenserie hält Kent für reell. Ich möchte in dieser Hinsicht mit allem Vorbehalt auf folgende Erklärungsmöglichkeit hinweisen. Die erste Linie der ersten Nebenserie entspricht durchaus H_α (wie wir noch sehen werden, ist der negative zweite Term dieser Serie bei *Li* noch Wasserstoff-ähnlicher wie der positive erste); man kann also für diese Linie die erste Fig. 1 heranziehen, ebenso für die zweite Linie die zweite Fig. 1. Mißt man nun in jener als Dublett-Abstand den Abstand von der Hauptlinie links bis zu der Hauptlinie rechts, die um $\Delta\nu_1 = \frac{8}{81} \Delta\nu_H$ (vgl. Gl. (24)₁) von der punktierten Linie absteht, so erhält man einen um 10% kleineren Abstand als das theoretische $\Delta\nu_H$. Auf die *Li*-Linie übertragen würde sich an Stelle des Dublett-Abstandes 0,34, wie er aus der II. Nebenserie folgt, der um 10% kleinere Wert 0,31 ergeben, der bei der ersten Linie der I. Nebenserie tatsächlich beobachtet ist. Mißt man ebenso in der zweiten Fig. 1 den Dublett-Abstand von der Hauptlinie links bis zu der Mitte der beiden stärkeren Komponenten rechts, die nach (25)₁ um

$$\frac{\Delta\nu_1 + \Delta\nu_2}{2} = \frac{1}{32}$$

von der punktierten Linie absteht, so findet man einen um 3% kleineren Wert des Abstandes als den mit $\Delta\nu_H$ bezeichneten Wert. Dementsprechend können wir bei der zweiten Linie der I. Nebenserie von *Li* statt des sonst beobachteten Wertes 0,34 den um 3% kleineren Wert 0,33 erwarten, was ebenfalls der Beobachtung entspricht. Bei der II. Nebenserie dagegen tritt diese Komplikation nicht auf, weil der Term *ns* bekanntlich stets einfach ist. Wenn unsere Deutung richtig ist, würden wir hier eine sehr befriedigende Bestätigung des bei den Balmer-Linien nicht nachweisbaren Einflusses des zweiten Terms auf die Dublettbreite haben, von dem am Ende von § 6, 1 die Rede war.

Beim Helium ist die in der obigen Tabelle dargestellte Abweichung des Serienterms vom Wasserstoff größer als beim Lithium und liegt nach derselben Seite wie bei letzterem. Während wir bei *Li* eine kleine Vergrößerung des Wasserstoffdubletts hatten, werden wir bei *He* eine größere Vergrößerung desselben erwarten. Tatsächlich ergeben die Tabellen für *He* $\Delta\nu = 1,05 \text{ cm}^{-1}$.

Bei Parhelium ist die Abweichung des fraglichen Terms viel kleiner als bei Lithium und liegt nach der anderen Seite. Hier werden wir daher eine geringe Verkleinerung des Wasserstoffdubletts erwarten, d. h. einen Wert $\Delta\nu < 0,31 \text{ cm}^{-1}$.

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

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

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

Dieser Term müßte also in großer Reinheit die interessanten Tripletts, der Term $4d$ die Quartetts zeigen, die wir oben beim Funkenspektrum des Heliums (§ 6, 4) besprachen. Wenn unsere obige Deutung der Abweichung des *Li*-Dubletts richtig ist, so haben wir in diesen bereits Merkmale der Existenz der Tripletts im ersten Gliede der I. Nebenserie des *Li*, des Quartetts im zweiten Gliede. In den gewöhnlich beobachteten Serien tritt der Term $3d$ leider nicht als konstanter positiver Term auf, so daß es hier zu einer vollen Ausbildung

des Triplets wie beim Funkenspektrum des Heliums nicht kommen kann. Wohl aber kommt $3d$ als positiver Term der Bergmann-Serie vor. Wir müssen also behaupten, daß die Bergmann-Serie (abgesehen von einer etwaigen Multiplizität des zweiten eigentlichen Bergmann-Terms) aus Triplets von konstanter Schwingungsdifferenz mit dem Komponentenabstande 1:3 besteht von der oben beim Wasserstoff in § 5, 3 berechneten (also leider sehr minutiösen) absoluten Größe, und zwar um so genauer, je Wasserstoff-ähnlicher der Term $3d$ ist. Auch bei *Na*, *K* u. a. ist die Ganzzahligkeit des Terms $3d$ recht befriedigend, so daß die Bergmann-Serien auch dieser Elemente guten Erfolg versprechen für den Nachweis unseres Triplett-Typus, ebenso die Bergmann-Serie mit dem positiven Term $4d$ für den Nachweis unseres Quartett-Typus.

Besonders hervorheben möchte ich, daß unsere Diskussion des *Li*-Dubletts die Brücke bildet zur Deutung der Dubletts der Alkalien, also zunächst des *D*-Dubletts, und anderer Wasserstoff-unähnlicher Terme. Wie in § 5 k) hervorgehoben, reichen die allgemeinen Betrachtungen hier natürlich nicht aus, sondern müssen spezielle Untersuchungen über die Atomfelder eingreifen, bei denen neue Konstanten zur Charakterisierung der letzteren eingeführt werden. Im Gegensatz dazu können wir sagen, daß unsere Wasserstoff-ähnlichen Multiplizitäten durchweg durch Null-konstantige Formeln dargestellt werden, d. h. nur universelle Größen benutzen.

§ 8. *K*- und *L*-Serie der charakteristischen Röntgen-Frequenzen.

Wir stützen uns auf folgende Tatsachen:

1. Die stärkste Linie der *K*-Serie, die K_α -Linie, beobachtet von $Z = 13$ bis $Z = 60$ durch Moseley¹⁾ und Malmer²⁾ (Z = Ordnungszahl der Elemente im natürlichen System), wird nach Moseley dargestellt durch die Formel

$$(27) \quad \nu = N(Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right).$$

¹⁾ Phil. Mag. 26, p. 1024, 27, p. 703.

²⁾ Diss. Lund 1915.

Der Faktor $\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} = \frac{3}{4}$ ergibt sich nach Rydberg¹⁾ mit einer Genauigkeit größer als 1⁰/₁₀₀.

2. Die K_α -Linie ist nach weicheeren Strahlen hin von einer schwächeren Linie begleitet, die wir $K_{\alpha'}$ nennen werden. Der Abstand von K_α und $K_{\alpha'}$ ist durch Malmer zwischen $Z = 35$ und $Z = 60$ gemessen. Wir sprechen also von dem K -Dublett und nennen seine Schwingungsdifferenz $\Delta\nu$.

3. Eine zweite Linie der K -Serie, die K_β -Linie, ist noch härter wie K_α und in demselben Bereich wie K_α gemessen. Eine dritte Linie K_γ , härter als K_β , ist bisher nur in wenigen Beispielen bekannt (Bragg, E. Wagner, Malmer).

4. Die bei gleichem Z weichere L -Serie ist, bei hohen Ordnungszahlen Z , die bestbekannte Serie. Ihre stärkste Linie heißt L_α , gemessen von Moseley u. a.

5. Von Moseley sind noch eine Reihe weiterer Linien der L -Serie teils gemessen, teils nur beobachtet. Die gemessenen Linien bezeichnet er mit L_β , L_γ , L_δ . Sie sind alle härter wie L_α . Ihre Formel ist noch nicht bekannt.

6. Zwischen den Schwingungszahlen von K_α , K_β und L_α besteht nach Kossel²⁾ die Beziehung

$$(28) \quad K_\beta - K_\alpha = L_\alpha.$$

Bohr weist darauf hin, daß diese Beziehung eine Anwendung des Ritzschen Kombinationsprinzips auf die Röntgen-Frequenzen bedeutet. Sie besitzt daher eine durch das ganze optische Spektrum hindurch bewährte große Sicherheit.

7. Aus (28) folgern wir als Darstellung der Frequenzen von K_β und L_α mit Rücksicht auf (27)

$$(29) \quad \begin{cases} K_\beta \dots \nu = N \left(\frac{(Z-1)^2}{1^2} - M \right) \\ L_\alpha \dots \nu = N \left(\frac{(Z-1)^2}{2^2} - M \right). \end{cases}$$

¹⁾ Phil. Mag. August 1914, pag. 148.

²⁾ Bericht der deutschen phys. Ges. 1914.

Die Bezeichnung M ist mit Rücksicht auf eine dritte, noch nicht entdeckte Serie, die „ M -Serie“, gewählt, deren Grenzfrequenz durch NM dargestellt wird. Zu (29) ist zu bemerken, daß der erste Term von K_β und L_α streng Wasserstoff-gleich wird, ebenso wie es erfahrungsgemäß beide Terme von K_α sind. Die Untersuchung des M -Terms, über dessen Charakter nichts ausgemacht ist, ist eine interessante Aufgabe, die uns aber hier nichts angeht.

Die Folgerung 2, Existenz eines K -Dubletts, hätten wir nach unserer Theorie unmittelbar aus der Darstellung (27) ziehen können. Während der erste Term derselben strenge einfach ist, ist der zweite doppelt. Da er negatives Vorzeichen hat, muß das Dublett umgekehrt liegen, wie z. B. beim Wasserstoff, d. h. die stärkere Linie (K_α) ist die härtere, was der Erfahrung entspricht. In derselben Weise können wir aus der Darstellung (29) schließen, daß L_α ein Dublett sein muß vermöge seines positiven ersten Terms. Der Charakter des zweiten Terms scheidet dabei, als unbekannt, völlig aus. Dieses L -Dublett muß dieselbe Schwingungsdifferenz und umgekehrte Lage wie das K -Dublett zeigen: Die stärkere Linie (L_α) ist die weichere; die schwächere zweite Linie des Dubletts ist auf der härteren Seite zu suchen. Nach unserer Formel für die aus dem Terme $\frac{1}{2^2}$ entstehenden Dubletts, Gl. (20), könnten wir die zweite Linie des L -Dubletts voraus berechnen. Wir würden sie mit der Moseleyschen Linie L_β identisch finden.

In der Tat hat 8. W. Kossel¹⁾ empirisch gezeigt, daß in Schwingungszahlen gilt:

$$(30) \quad L_\beta - L_\alpha = K_\alpha - K_{\alpha'}.$$

Diese Feststellung Kossels ist unabhängig von meiner Theorie erfolgt und hat mich umgekehrt, bei Gelegenheit eines Colloquium-Vortrages von Hrn. Kossel, dazu geführt, meine Theorie auf die Röntgen-Frequenzen anzuwenden. Gl. (30) besagt, daß wir die Schwingungsdifferenz $\Delta\nu$ des K -Dubletts

¹⁾ Berichte der deutschen phys. Ges. 1916.

ebenso gut oder vielmehr besser aus dem L -Dublett entnehmen können, wenn wir als solches nach Kossel die Linien L_α und L_β zusammenfassen. Die Messung des L -Dubletts ist deshalb die bessere, weil die Wellenlängendifferenz bei den weicheren L -Linien größer ist, als bei gleicher Schwingungsdifferenz diejenige der härteren K -Linien.

Unsere Theorie erlaubt nun aber, nicht nur Existenz und Gleichheit der K - und L -Dubletts, sondern auch ihre Größe vorher zu sagen. Nach Gl. (20), der ersten und einfachsten Anwendung unserer Theorie, soll nämlich sein

$$\Delta \nu = \frac{NaB}{2^4} \left(\frac{E}{e} \right)^2,$$

während andererseits nach Gl. (23) war

$$\Delta \nu_H = \frac{NaB}{2^4}.$$

Also folgt

$$(31) \quad \Delta \nu = \left(\frac{E}{e} \right)^4 \cdot \Delta \nu_H = (Z-1)^4 \Delta \nu_H.$$

Hier ist $\frac{E}{e}$ nach der Moseleyschen Formel (27) für K_α und nach der daraus abgeleiteten Formel (29) für L_α gleich $Z-1$ angenommen worden.

Nach (31) muß also $\frac{\Delta \nu}{(Z-1)^4}$ konstant und gleich $\Delta \nu_H$ sein.

Diese Beziehung bewährt sich mit außerordentlicher Schärfe durch das ganze natürliche System hindurch von $Z=39$ (Y) bis $Z=79$ (Au), d. h. in dem ganzen Bereich, in dem Messungen vorliegen. Es fallen eigentlich nur zwei Elemente, nämlich $Z=34$ (Se) und $Z=35$ (Br) aus der Regel heraus. Offenbar ist hier, bei Beginn der Reihe, wegen des fehlenden Anschlusses an Nachbarelemente, die Auswahl der richtigen Linie aus den Malmerschen Aufnahmen erschwert gewesen.

Das Nähere zeigt Fig. 3. Die aus den K -Dubletts gewonnenen Punkte sind durch Kreuze, die aus den L -Dubletts durch kleine Kreise bezeichnet. Die letzteren liegen viel regel-

mäßiger wie die ersteren, was wir nach Art ihrer Messung zu erwarten haben. Bei den *K*-Dubletts habe ich einige Werte nach gef. brieflicher Mitteilung von Hrn. Malmer gegenüber den in seiner Dissertation gedruckten Zahlen abgeändert. Die verbesserten Werte liegen fast durchweg mehr im Sinne unserer Regel, wie die ursprünglichen.

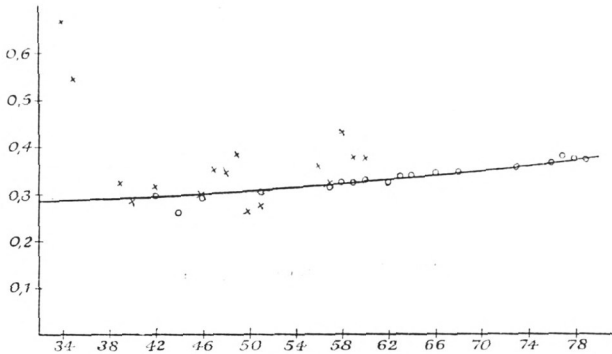


Fig. 3

Durch die Beobachtungswerte kann man ohne Zwang eine Kurve hindurch legen, welche sich durchweg in der Nähe des Wasserstoffwertes $\Delta\nu_H = 0,31$ hält. Unsere Regel ist also exakt bestätigt.

Der kleine Gang in den Versuchswerten, der sich in dem Anstieg der Kurve von kleineren zu größeren *Z* äußert, kann dabei verschiedene Ursachen haben.

a) Am nächsten liegt es, hierin eine Wirkung unseres Korrektionsgliedes zweiter Ordnung, des mit dem Faktor *C* behafteten Terms in Gl. (18) zu sehen. Bildet man nämlich nach dem Vorbilde von (20) die Differenz des Ausdruckes (18) für $n' = n = 1$ und für $n = 2, n' = 0$, so ergibt sich unter Beibehaltung auch des zweiten Korrektionsgliedes

$$\Delta\nu = \frac{W_{1,0} - W_{2,0}}{h} = \frac{NaB}{2^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4 \left\{ 1 + aD \left(\frac{E}{e}\right)^2 \right\}.$$

Der hier eingeführte Koeffizient D ergibt sich nach (19) zu

$$(32) \quad D = \frac{C_{11} - C_{20}}{4B} = 10.$$

Tragen wir die Werte für $\Delta\nu_H$ und $\frac{E}{e} = Z - 1$ ein, so folgt nunmehr

$$\Delta\nu = \Delta\nu_H (Z - 1)^4 \{1 + \alpha(Z - 1)^2 D\}.$$

An der oberen Grenze unseres Gebietes, $Z = 79$, ist die Korrektur $\alpha(Z - 1)^2$ keineswegs mehr zu vernachlässigen; sie beträgt nämlich:

$$\alpha(Z - 1)^2 = 13 \cdot 10^{-6} \cdot 78^2 = 8 \cdot 10^{-2}.$$

Mit dem berechneten Werte $D = 10$ würde sich hiernach sogar ein wesentlich stärkerer Gang der Kurve in Fig. 3 ergeben, als er aus den Beobachtungen folgt. Die Beobachtungen geben nämlich eine Vergrößerung der Werte bei großen Z gegenüber denen bei kleinem Z nicht um 80%, sondern nur etwa um 30%.

Nach den Zweifeln, die sich am Ende von § 4 gegen die absoluten Zahlenwerte von A , B und C erhoben, wäre es möglich, daß der Wert $D = 10$ zu groß ist. Wir begnügen uns daher mit der qualitativen Feststellung, daß der Gang der Fig. 3 im Sinne eines positiven Wertes von D liegt, wie ihn unsere Theorie verlangt.

b) Eine andere Unsicherheit liegt in dem Faktor $(Z - 1)^2$ der Moseleyschen Formel (27) und der daraus abgeleiteten Formeln (29). Im Sinne des Kombinationsprinzips und der allgemeinen Seriengesetze steht es nämlich frei, den fraglichen Faktor für beide Terme von K_α verschieden anzusetzen und dementsprechend (27) und (29) folgendermaßen abzuändern:

$$(27') \quad \nu = N \left(\frac{(Z - k)^2}{1^2} - \frac{(Z - l)^2}{2^2} \right) \dots K_\alpha$$

$$(29') \quad \left\{ \begin{array}{l} \nu = N \left(\frac{(Z - k)^2}{1^2} - M \right) \dots K_\beta \\ \nu = N \left(\frac{(Z - l)^2}{2^2} - M \right) \dots L_\alpha \end{array} \right.$$

Hier weist der Buchstabe k auf „Grenze der K -Serie“, der Buchstabe l auf „Grenze der L -Serie“ hin. Während die Exaktheit der Faktoren $\frac{1}{1^2}$ und $\frac{1}{2^2}$ durch den Nachweis der K - und L -Dubletts im Sinne unserer Theorie aufs sicherste gestützt wird, sagt unsere Theorie über die jeweils wirksamen Kernladungen, d. h. die Faktoren $(Z - k)^2$ und $(Z - l)^2$ nichts aus. Eine Abänderung der Zahlen k und l gegen 1 wird ersichtlich neben der großen Zahl Z die Darstellung der Schwingungszahlen ν nur verhältnismäßig wenig beeinflussen. Übrigens ist in jedem Falle bei den Gl. (27) und (29) noch die Relativitäts-Korrektion für die Kreisbahnen hinzuzufügen, d. h. unser mit dem Koeffizienten A behaftetes Glied in Gl. (18), welches bei großen Werten von $Z - k$ und $Z - l$ keineswegs zu vernachlässigen ist. Auch aus diesem Grunde ist z. B. die Moseleysche Formel für K_α noch nicht als definitiv anzusehen.

Ist nun in dem L -Term tatsächlich $Z - 1$ in $Z - l$ abzuändern, so ist auch Gl. (31) abzuändern in

$$(31') \quad \Delta\nu = (Z - l)^4 \Delta\nu_H.$$

Wir hätten dann, um in Fig. 3 konstante Ordinaten zu erhalten, nicht, wie wir es taten, $\frac{\Delta\nu}{(Z-1)^4}$, sondern $\frac{\Delta\nu}{(Z-l)^4}$ auftragen müssen. Unsere Darstellung in Fig. 3 muß daher auch aus diesem Grunde einen kleinen Gang zeigen (klein, da die jedenfalls mäßige Zahl l neben der großen Zahl Z steht). Übrigens bemerke man, daß die Relativitäts-Korrektion, auf deren Notwendigkeit bei der Darstellung der ν soeben hingewiesen wurde, für die $\Delta\nu$ durch Differenzbildung herausfällt. Die Feinstruktur der K - und L -Linien gestattet daher, die Natur des L -Terms unmittelbarer und einfacher zu prüfen, als es die durch die Relativitäts-Korrektion komplizierte Lage der K - und L -Linien selbst ermöglicht.

c) Schließlich ist noch bei den L -Dubletts auf den möglichen Einfluß des negativen zweiten Terms (des Gliedes M in (29)) hinzuweisen. Wenn dieser Term, wie es wahrschein-

lich ist, den Charakter $\frac{1}{3^2}$ hat und daher, für sich betrachtet, zu Triplett's Anlaß gibt, so würde für das Dublett (L_α , L_β) genau dasselbe zutreffen wie für die Wasserstoff-Linie H_α ; wir können uns daher, vom Maßstabe abgesehen, direkt auf Fig. 2 beziehen. Aus dieser Figur geht hervor, einmal, daß L_α und L_β von Satelliten auf der weicheren Seite begleitet sein sollen (bei Pt-Aufnahmen von E. Wagner sind solche in der Tat vorhanden), sodann aber, daß der gemessene Abstand der Hauptlinie L_α und der Hauptlinie L_β nicht genau gleich sein soll dem theoretischen Dublett, welches wir aus dem ersten Term vom Charakter $\frac{1}{2^2}$ errechneten, sondern etwas kleiner ausfallen müßte, nämlich, um den Abstand der beiden ersten Linien des Triplett's, welches zu dem zweiten Term $\frac{1}{3^2}$ gehört. Um also das gemessene L -Dublett auf den theoretischen Wert (31) von $\Delta\nu$ zu korrigieren, der dem ersten Term allein entspricht, hätten wir die Beobachtungswerte des L -Dublett's um einen gewissen Bruchteil ihres ganzen Wertes zu vergrößern. Dadurch würde die ganze Kurve der Fig. 3 ein wenig gehoben und die durchschnittliche Übereinstimmung ihres Verlaufes mit $\Delta\nu_H = 0,31$ noch verbessert werden. Dagegen würde bei den K -Dublett's eine entsprechende Korrektur nicht anzubringen sein, weil der erste Term von K_α einfach ist und deshalb das aus dem zweiten Term berechnete Dublett in der Beobachtung der K -Serie rein zum Ausdruck kommt.

Die Verhältnisse liegen bei der K - und L -Serie genau so, wie bei der Hauptserie und II. Nebenserie einerseits, der I. Nebenserie andererseits der im vorigen Paragraphen besprochenen Lithium-Dublett's. Da der erste Term der Hauptserie und der zweite der II. Nebenserie einfach ist, ergaben sich bei diesen Serien Dublett's von strenger konstanter Schwingungsdifferenz. Dagegen ergab die Beobachtung in der I. Nebenserie ein merklich niedrigeres $\Delta\nu$, welches wir im Anschluß an Fig. 1 auf die Multiplizität des zweiten Terms dieser Serie

schoben. Überhaupt besteht eine durchgehende Analogie zwischen der K -Serie der X -Strahlung und den Hauptserien des sichtbaren Lichtes, sowie zwischen der L -Serie der X -Strahlung und der sichtbaren I. Nebenserie. —

Offenbar spielt der Vergrößerungsfaktor $(Z - 1)^4$ (resp. allgemeiner $(Z - l)^4$) bezüglich der Beobachtbarkeit der K - und L -Dubletts ganz dieselbe Rolle wie der für das Funkenspektrum charakteristische Faktor $2^4 = 16$ bei den Paschen'schen Beobachtungen der He -Tripletts. So wie diese Tripletts und die von uns vermuteten analogen Quartetts gegenüber den entsprechenden Erscheinungen beim Wasserstoff versechszehnfacht erscheinen und dadurch der genauen Messung zugänglich werden, erscheint im Gebiete der Röntgen-Strahlung das minutiöse Wasserstoff-Dublett durch den Faktor $(Z - 1)^4$, der bei den schweren Elementen von der Ordnung 10^6 wird, makroskopisch vervielfacht; es ist daher in diesem Gebiete, trotz seiner einstweilen noch wenig ausgebildeten Meßtechnik, viel genauer möglich, die zweifache Natur der Quantenbahnen des Terms $\frac{1}{2^2}$ festzustellen, als bei der direkten Beobachtung der Wasserstoff-Dubletts. Man könnte geradezu sagen, daß man den genauesten Wert für das Wasserstoff-Dublett erhält durch Messung der Schwingungsdifferenz von L_β und L_α bei Platin oder Gold.

Nachschrift bei der Korrektur, 10. Februar 1916.

1. Die inzwischen von Hrn. Planck veröffentlichte Strukturtheorie des Phasenraumes (D. physik. Gesellschaft, 1915, pag. 407 und 438) deckt sich in ihrer Anwendung auf das Coulombsche Gesetz (Berliner Akademie, 16. Dezember 1915) vollständig mit meiner die Phasenintegrale betreffenden Forderung. Man überzeugt sich davon am direktesten, wenn man die Formeln (18) für große Achse und Parameter der quantentheoretisch ausgezeichneten Ellipsen bei Planck (Berl. Akad.) vergleicht mit meinen Formeln (21) für die große und kleine Achse derselben

oder mit den Fig. 3, 4, 5 in der Abh. I. Die Auffassung der Balmerschen Serie dagegen ist bei Planck und mir grundsätzlich verschieden; soviel ich sehe, kann die Plancksche Auffassung keine Rechenschaft geben von den Multiplizitäten der Spektrallinien, im Besonderen nicht von den Wasserstoff-Dubletts.

2. Die mehrfach betonte Unstimmigkeit in der absoluten Größe des Wasserstoff-Dubletts läßt sich dadurch beseitigen, daß man die Phasenintegrale in II, § 3 nicht von 0 bis $\frac{2\pi}{\gamma}$ erstreckt, sondern, ebenso wie bei nicht-relativistischer Rechnung und scheinbar ohne Rücksicht auf die Perihelbewegung der Kepler-Ellipse, von 0 bis 2π . Dann ergibt sich an Stelle von (12) und (13):

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

und an Stelle der Zahlenwerte in (19) und (32)

$$A = 1, \quad B = 4, \quad C = 2 + 12 \frac{n'}{n} + 24 \left(\frac{n'}{n}\right)^2 + 4 \left(\frac{n'}{n}\right)^3, \quad D = \frac{5}{2}.$$

Der Wert $B = 4$ stimmt mit dem im Anfang von § 6 aus den besten Messungen abgeleiteten Werte $B = 3,6$ überein; der Unterschied von 10% entspricht dabei genau dem Umstande, daß ebenso wie $L\dot{\lambda}$ (§ 7) oder wie in der L -Serie (§ 8) die Dublettgröße bei H_α um 10% zu klein gemessen wird gegenüber dem idealen Grenzwert dieses Dubletts in den höheren Seriengliedern. Andererseits stimmt der Wert $A = 1$ überein mit derjenigen Relativitätskorrektur, die unmittelbar aus den Kreisbahnen berechnet wurde (Schluß von § 4), und beseitigt daher die störende Diskontinuität beim Übergange von den Ellipsenbahnen mit kleiner Exzentrizität zu der Kreisbahn. Endlich erklärt der gegen früher viermal kleinere Wert von D auch im Wesentlichen quantitativ den Gang der Kurve in Fig. 3. Die Hebung der Kurve bei großen Z beträgt nämlich jetzt nicht mehr 80%, sondern nur 20% (nach den Beobachtungen waren es 30%). Unser abgeänderter Quantenansatz

behebt also alle zahlenmäßigen Unvollkommenheiten unserer Theorie, ohne die allgemeinen Folgerungen zu beeinträchtigen. Der neue Ansatz läßt sich auch sehr schön verstehen: als Quantenansatz vom Standpunkte eines mit der Perihelbewegung mitrotierenden Koordinatensystems, durch dessen Einführung das Problem der Quantenverteilung im relativistischen Falle reduziert wird auf dasjenige im nicht-relativistischen Falle unserer Abhandlung I, so daß jede Willkür oder Unsicherheit im Ansätze behoben ist.
