

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

K. B. Akademie der Wissenschaften

zu München

1916. Heft II

November- und Dezembersitzung

München 1916

Verlag der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften
in Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth)



Zur Quantentheorie der Spektrallinien, Ergänzungen und Erweiterungen.

Von A. Sommerfeld.

Vorgetragen in der Sitzung am 4. November 1916.

Ende des vorigen Jahres habe ich der Akademie zwei Arbeiten über die Theorie der Spektrallinien vorgelegt¹⁾, deren Inhalt in den Annalen der Physik²⁾ inzwischen weiter ausgeführt wurde. Im folgenden erlaube ich mir, einige Ergänzungen und Erweiterungen zu demselben Gegenstande zu bringen.

§ 1 handelt von der Form des Quantenansatzes, welcher der Theorie der Spektrallinien und allgemeiner der Behandlung von Systemen mehrerer Freiheitsgrade zu Grunde zu legen ist. Nach Hervorhebung der Verschärfung und Vereinfachung, welche die Arbeiten von Schwarzschild und Epstein gegenüber meiner ursprünglichen Formulierung des Quantenansatzes gebracht haben, gehe ich auf einen Abänderungsvorschlag ein, den Planck aus seiner Strukturtheorie des Phasenraumes gefolgert hat. Nach Ausweis der Messungen an den Balmerschen Linien bewährt sich derselbe wider Erwarten nicht. Den Grund hiefür sehe ich in einer inkonsequenten Handhabung der Relativitätstheorie; da nämlich in den Grenzfällen der Kepler-

¹⁾ Sitzungsberichte 1915, pag. 425 und 459. Im folgenden als Ak. I und II zitiert.

²⁾ Ann. d. Phys. 51, pag. 1, 1916. Teil I, Theorie der Balmerschen Serie. Teil II, Die Feinstruktur der Wasserstoff- und der Wasserstoff-ähnlichen Linien. Teil III, Theorie der Röntgen-Spektren. Im folgenden als Ann. I, II und III zitiert.

Bewegung, auf die sich der Plancksche Abänderungsvorschlag stützt, die Masse des Elektrons über alle Grenzen wächst, darf die Masse des Kerns nicht mehr als überwiegend und der Kern nicht mehr als ruhend angesehen werden. Berücksichtigt man dieses, so verflüchtigt sich die scheinbar nicht unterschreitbare untere Grenze für das Impulsmoment und geht der Plancksche Quantenansatz in den meinigen über.

§ 2 knüpft an eine interessante Bemerkung von R. Swinne über das *M*-Dublett der Röntgen-Spektren an und stellt dieses in Parallele zu dem von mir untersuchten *L*-Dublett. Für letzteres werden aus dem Beobachtungsmaterial von Friman weitere Beispiele beigebracht, indem einige in das Serienschema bisher nicht eingeordnete Linien als ζ - und ϑ -Linien erkannt werden. Der Swinnesche Nachweis des *M*-Dubletts veranlaßt mich, meine Nomenklatur der Terme abzuändern; ferne gehe ich auf Anregungen Kossels ein betr. die physikalische Bedeutung der Terme und die Auffassung des Kombinationsprinzips.

§ 3 bildet das Hauptstück der Arbeit. Daß die größere Verwicklung und Reichhaltigkeit der nicht-wasserstoff-ähnlichen Spektren auf die Abweichung des Atomfeldes dieser Elemente von dem Coulombschen Felde zurückzuführen sei, ist schon von Bohr vermutet worden. Da man jetzt die Methoden zur Behandlung des Coulombschen Atomfeldes in der Hand hat, kann man auch mit der Behandlung allgemeinerer Atomfelder Ernst machen. Es wird vorausgesetzt ein innerer Ring von Elektronen, welcher den Kern umgibt und eine Symmetrieebene (Äquatorebene) des Atoms definiert. Durch das Beispiel von *Li* und *He* wird wahrscheinlich gemacht, daß die Bahnen des *p*-, *d*- und *b*-Termes (des Termes der Hauptserie, der I. Nebenserie und der Bergmann-Serie) in der Symmetrieebene des Atoms verlaufen, während die Bahn des *s*-Termes (des Termes der II. Nebenserie) offenbar aus dieser Ebene heraustritt (das Gleiche gilt wahrscheinlich von dem *l*-Term der Röntgen-Spektren). Unter Beschränkung auf die ebenen äquatorialen Bahnen wird das Bewegungsproblem unter folgenden vereinfachenden Annahmen verhältnismäßig leicht und über-

sichtlich behandelt: die Ladung der inneren Elektronen wird gleichmäßig auf dem als kreisförmig vorausgesetzten inneren Ring verteilt; von der Rückwirkung des äußeren Elektrons auf den inneren Ring wird abgesehen.

Eine vollständige numerische Wiedergabe der Spektren, z. B. von *Li* und *He* wird man unter diesen Umständen nicht erwarten können. Trotzdem liefert die Theorie in qualitativer Hinsicht eine Reihe vielversprechender Ergebnisse. Wir bezeichnen als erste Näherung eine Behandlung, bei der wir den Radius a des inneren Rings als unendlich klein ansehen gegen den Radius a_1 des ersten Bohrschen Kreises beim Wasserstoffatom, bei der wir also alle Potenzen von $\frac{a}{a_1}$ vernachlässigen. Eine zweite Näherung besteht darin, daß wir die niedrigste auftretende Potenz $\frac{a^2}{a_1^2}$ beibehalten, eine dritte darin, daß wir auch noch $\frac{a^4}{a_1^4}$ berücksichtigen. Die aufeinander folgenden Potenzen von $\frac{a}{a_1}$ treten auf, wenn wir in naheliegender Weise das Atomfeld in eine Reihe nach Kugelfunktionen entwickeln. Es zeigt sich nun folgendes:

In erster Näherung ergibt sich die Balmerische Formel zur Darstellung des Serienterms, wie nicht anders zu erwarten war, in zweiter Näherung aber eine Formel vom Rydbergschen Typus, bei der die Ganzzahligkeit des Termnenners durch ein für jede Serie konstantes Korrektionsglied abgeändert wird, in dritter Näherung endlich eine Formel vom Ritzschen Typus, bei der zwei solche Konstanten benutzt wurden. Es ist sehr befriedigend, diese drei Stufen der empirischen Entwicklung nunmehr aus demselben Gesichtspunkt überblicken zu können.

Nach unserer Auffassung ist die ganze Zahl m , welche die aufeinander folgenden Glieder einer Serie unterscheidet, ebenso wie beim Wasserstoff, die Summe des azimutalen Quantums n und des radialen Quantums n' : $m = n + n'$. Dabei

ist n innerhalb einer Serie konstant und wächst n' von 0 bis ∞ , und zwar ist für den p -Term $n = 2$, für den d -Term $n = 3$, für den b -Term $n = 4$. Diese Auffassung entspricht der fundamentalen Tatsache, daß m in der Hauptserie alle Zahlen von 2 ab, in der I. Nebenserie von 3 ab, in der Bergmann-Serie von 4 ab durchläuft; sie wird in unserer Darstellung durch die einfachere Aussage zusammenfassend wiedergegeben, daß in allen Fällen n' die Zahlen von 0 bis ∞ durchläuft.

Die Rydbergschen Korrektionsglieder p, d, b für die Hauptserie, I. Nebenserie und Bergmann-Serie, sowie die von Ritz hinzugefügten Korrektionsglieder π, δ, β erweisen sich in unserer Darstellung insofern als Konstante, als sie von der veränderlichen Quantenzahl n' unabhängig sind; dagegen hängen sie von der für jede Serie festen Quantenzahl n ab, in dem Sinne, daß sie mit wachsendem n schnell abnehmen. Dieser Umstand steht im Einklang mit der Erfahrungstatsache, daß zumal bei den Elementen von kleinerem Atomgewicht die Zahlen p, π am größten, d, δ wesentlich kleiner, b, β fast Null sind, oder, anders ausgedrückt, daß die I. Nebenserie wasserstoff-ähnlicher als die Hauptserie ist und die Bergmann-Serie fast wasserstoffgleich wird. Numerisch ist allerdings die wirkliche Abnahme dieser Zahlen beim Übergang von der Hauptserie zur I. Nebenserie und Bergmann-Serie anders als nach unserer Theorie; außerdem stimmt merkwürdiger Weise das Vorzeichen bei Li und He im allgemeinen nicht.

Andrerseits wird das Größenverhältnis $\pi:p, \delta:d, \beta:b$ wieder qualitativ richtig von der Theorie wiedergegeben: die Größen π, δ, β sind nämlich der Theorie nach von der vierten Ordnung in der kleinen Größe a/a_1 , die Größen p, d, b nur von der zweiten Ordnung, was der Erfahrung entspricht, daß π, δ, β in der Regel kleiner als p, d, b ausfallen.

Man hat empirisch gefunden, daß die Konstanten p in der Reihe der Alkalien Na, K, Rb, Cs proportional mit dem

Atomvolumen zunehmen. Es ist sehr bemerkenswert, daß unsere Theorie hiervon Rechenschaft gibt, indem p bei uns proportional mit a^2 ist; in der Tat kann a^2 bei flächenhafter Ausbildung des Atoms als Maß für das Atomvolumen gelten.

Auch die allgemeinen Intensitätsverhältnisse passen zu unserer Auffassung: In jeder Serie nimmt die Intensität mit wachsender Nummer der Linie ab, entsprechend der Anschauung, wonach zunehmende Exzentrizität der Bahn (zunehmendes n') abnehmende Wahrscheinlichkeit bedeutet. Ferner nimmt die Intensität im allgemeinen ab in der Reihenfolge Hauptserie, I. Nebenserie, Bergmann-Serie, entsprechend der weiteren Anschauung, daß zunehmende Größe der Bahn (zunehmendes n) gleichfalls mit abnehmender Wahrscheinlichkeit verbunden ist. Auch die Erregungsbedingungen für die einzelnen Serien passen in unser Bild: Der p -Term tritt am leichtesten auf — da bei ihm $n = 2$ sein soll, braucht das Elektron hier am wenigsten weit vom Kern entfernt zu werden; der d -Term verlangt stärkere Anregung, z. B. höhere Temperaturen — wegen $n = 3$ muß das Elektron weiter entfernt werden; am schwersten wird der b -Term verwirklicht — hier muß wegen $n = 4$ der Atomverband am stärksten gestört werden.

Wenn das Ziel unserer Theorie numerisch erreicht wäre, würden sich die 6 Konstanten $p, \pi, d, \delta, b, \beta$, die Ritz zur Darstellung der drei Serienterme benötigt und die bei ihm als frei verfügbare Parameter gelten, durch die eine Zahl $\frac{a}{a_1}$ universell ausdrücken lassen; aus jeder von ihnen ließen sich die übrigen fünf theoretisch berechnen. Die Formeln unserer Theorie sind einkonstantig, die der Wasserstoffspektren waren sogar nullkonstantig. Indessen erweist sich die Theorie in ihrer gegenwärtigen Fassung noch nicht als numerisch brauchbar.

In § 4 wird die Theorie vervollständigt durch Berücksichtigung des magnetischen Einflusses, den der umlaufende innere Elektronenring auf das äußere Elektron ausübt. Praktisch

scheint dieser Einfluß nicht von Belang zu sein. Methodisch ist er insofern interessant, als er Anlaß gibt, Kräfte, die kein Potential haben, der kanonischen Form der Bewegungsgleichungen anzupassen. Hierzu wird eine über den besonderen Zweck hinausgehende, von Herglotz herrührende Methode mitgeteilt.

In § 5 wird versucht, die Theorie der Röntgen-Spektren durch Berücksichtigung des wirklichen Atomfeldes zu vervollständigen. Hierbei kommt der allgemeine Gegensatz zwischen optischen und Röntgen-Spektren — Atomäußeres und Atominneres — zur vollen Geltung. Der Elektronenring (Radius a), dessen Atomfeld die Wasserstoff-Ähnlichkeit beeinträchtigt, ist jetzt ein äußerer Ring. Das Atomfeld wird daher jetzt nach absteigenden (früher nach aufsteigenden) Potenzen von a in eine Kugelfunktionenreihe entwickelt. Die Korrekturen, die in den verschiedenen Näherungen an der Spektralformel anzu-
bringen sind, ordnen sich jetzt nach Potenzen von $\frac{a_1}{a}$ (früher nach Potenzen von $\frac{a}{a_1}$). Die Ganzzahligkeit des Termnennters, die bei dem K - und L -Term erfahrungsgemäß noch vollkommen ist, wird bei den höheren Termen durch das Atomfeld mehr und mehr gestört. Außerdem tritt zu dem Energieausdruck ein Zusatzglied hinzu, welches das Potential des äußeren Ringes in dessen Mittelpunkt bedeutet. Man kann in diesem Zusatzgliede eine Andeutung dafür sehen, daß das Kombinationsprinzip im Gebiete der Röntgen-Spektren (wenigstens in seiner einfachsten, von der Optik her geläufigen Form) tatsächlich nicht gilt, während es im optischen Gebiete, wo ein solches Zusatzglied fehlt, als strenges Naturgesetz zu herrschen scheint. Indessen sind die Betrachtungen dieses letzten Paragraphen weit davon entfernt, endgültige Vorschriften zur numerischen Berechnung der Wasserstoff-unähnlichen Röntgen-Spektren liefern zu wollen.

§ 1. Der Quantenansatz für die azimutale Koordinate und die Rolle des Grenzmomentes $p = p_0$.

Der quantentheoretische Grundsatz, auf welchem meine Arbeiten über Spektrallinien beruhen, läßt sich in die Forderung zusammenfassen, daß für alle Freiheitsgrade des Systems das Phasenintegral

$$(1) \quad \int p dq = nh$$

sein solle. Hier bedeutet q eine der unabhängigen Koordinaten, p im Sinne der Hamiltonschen Gleichungen die zugehörige Impulskoordinate. Die scheinbare Willkür, welche in der Auswahl der Koordinaten q liegt, wurde von mir ursprünglich stark betont. Sie ist inzwischen (unter der Beschränkung auf „bedingt periodische“ Bewegungen) behoben durch Schwarzschild und Epstein: die zu benutzenden Koordinaten q sind diejenigen, nach denen sich die Jacobische partielle Differentialgleichung „separieren“ läßt. Auch bezüglich der Integrationsgrenzen, zwischen welchen das Phasenintegral zu erstrecken ist, bestand ursprünglich eine gewisse Unsicherheit, die aber am Schlusse meiner zweiten Akademienote sowie in der Annalenarbeit geklärt wurde: die Integration ist zu erstrecken über denjenigen Bereich der Koordinate q , der zur Darstellung aller Phasen (oder Zustände) des Systems erforderlich ist. Dies bedeutet bei einer Koordinate q , die in der bedingt periodischen Bahn zwischen den Werten $q_{\min}$ und $q_{\max}$ hin und her pendelt, die Integration von $q_{\min}$ bis $q_{\max}$ und wieder zurück bis $q_{\min}$; dagegen bei einem beständig zunehmenden Azimute $q = \varphi$ die Integration von 0 bis 2π . Ist im letzteren Falle vermöge des Flächensatzes das zugehörige Impulsmoment p konstant, so entsteht aus (1) einfach:

$$(2) \quad 2\pi p = nh.$$

Indessen führen Betrachtungen in der Phasenebene p, q , von der man in jeder Statistik auszugehen hat, nur unter einer gewissen beschränkenden Voraussetzung auf die Formulierung (1).

Es muß nämlich möglich sein, eine dem Quantum $n = 0$ entsprechende Anfangsbahn mit den Koordinaten p_0 , q so zu wählen, daß für diese

$$\int p_0 dq = 0$$

wird (vgl. Akad. I, p. 429, Ann. I, p. 9). Ist letzteres nicht der Fall, so sollte in (1) $p - p_0$ an die Stelle von p treten; insbesondere ginge dann (2) über in

$$(3) \quad 2\pi(p - p_0) = nh.$$

Ein Brief Schwarzschilds vom 21. März 1916 zeigt, daß er diese Verallgemeinerung des Quantenansatzes im Falle der relativistischen Kepler-Ellipse reiflich überlegt hat. Er schrieb mir darüber: „Da die untere Grenze von p nicht Null, sondern $\frac{e^2}{c}$ ist, so scheint mir, daß die quantenhafte ausgezeichneten Werte von p gleich

$$\frac{e^2}{c} + \frac{nh}{2\pi}$$

zu setzen sind. Das ändert die Dubletts nicht, verdirbt aber die Balmerische Formel.“ In meiner Annalenarbeit II § 6 habe ich bereits ausgeführt, wie treffend der Sachverhalt durch diese kurzen Worte Schwarzschilds gekennzeichnet wird: Die Spektralformel, die aus dem Quantenansatz (3) folgt, liefert dieselbe Feinstruktur wie diejenige, die ich aus dem Ansatz (2) herausgefolgert hatte; aber sie gibt für die absoluten Wellenzahlen Werte, die nicht nur von der Balmerischen Formel, sondern auch von den neuesten sehr genauen Messungen von Paschen in völlig unzulässiger Weise abweichen.

Der Quantenansatz (3) tritt auch — und zwar in besonders eindringlicher und systematischer Form — in Plancks Strukturtheorie des Phasenraumes¹⁾ auf. Während Planck im übrigen meine Resultate bezüglich der relativistischen Kepler-Ellipse von seinem Standpunkte aus bestätigt, betont er zum Schluß von § 11 die Abweichung zwischen seiner mit (3) iden-

¹⁾ Ann. d. Phys. 50, p. 235, 1916.

tischen Gl. (45) von meinem Quantenansatz (2). Da nun nach Ausweis der Messungen im Balmerschen Spektrum jener Quantenansatz (2) zweifellos der richtige ist und da andererseits sowohl meine statistischen Betrachtungen in der Phasenebene als auch besonders die Plancksche Strukturierung des Phasenraumes auf den Quantenansatz (3) führen, so scheint hier ein Widerspruch in den Grundlagen vorzuliegen.

Der Widerspruch verschwindet indessen, wenn wir dem Ursprung des Grenzmomentes

$$p_0 = \frac{e^2}{c}$$

nachgehen. In meiner Annalenarbeit II § 3 wurde bereits hervorgehoben, daß die Annahme eines unbeweglichen Wasserstoffkerns ($M = \infty$) nicht mehr zulässig ist im Falle der dort untersuchten Spiralbahnen, bei denen sich die Geschwindigkeit des Elektrons dem Grenzwerte c nähert, weil dann auch die Masse des Elektrons über alle Grenzen wächst ($\lim m = \infty$). Dasselbe gilt in jedem Falle, wo das Grenzmoment p_0 aufzutreten scheint; dann wird immer die Geschwindigkeit des Elektrons gleich c , also seine Masse gleich ∞ , so daß die Mitbewegung des Kerns M berücksichtigt werden muß. Dann aber erweist sich p_0 nicht mehr als unüberschreitbare untere Grenze des Impulsmomentes p .

Um dieses zu zeigen, genügt es, eine spezielle Bewegungsform zu betrachten. Wir wählen als solche die Kreisbewegung von verschwindendem Radius $\lim a' = 0$ und gehen in drei Schritten vor:

a) Kreisbewegung ohne Relativität. Ist ω die konstante Winkelgeschwindigkeit auf der Kreisbahn vom Radius a , so wird das Impulsmoment

$$p = m a^2 \omega.$$

Es handelt sich um den Grenzwert von p für $a = 0$. Nun wird zwar im Falle $m = \text{konst.}$ $\omega = \infty$ für $a = 0$. Aus der dynamischen Gleichung: Zentrifugalkraft des Kerns gleich elektrischer Anziehung durch den Kern:

$$(4) \quad m a \omega^2 = \frac{e^2}{a^2}$$

folgt indessen

$$a^{3/2} \omega = \sqrt{\frac{e^2}{m}},$$

ω wächst also mit abnehmendem a nur in solchem Grade an, daß in der Grenze $\lim p = 0$ gilt.

b) Kreisbewegung mit Relativität bei ruhendem Kern. Wir wollen jetzt berücksichtigen, daß m mit der Annäherung an die Lichtgeschwindigkeit ∞ wird

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad \beta = \frac{a \omega}{c}$$

zugleich aber so tun, als ob die Kernmasse M trotzdem groß gegen m bliebe, d. h. von der Mitbewegung des Kerns absehen. Dann würde gelten

$$p = \frac{m_0 a^2 \omega}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{m_0 c \beta a}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

und wegen des dynamischen Gleichgewichts (vgl. (4)):

$$(4a) \quad \frac{m_0 c \beta a}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{e^2}{c \beta}.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt allgemein

$$p = \frac{e^2}{c \beta},$$

also im Besonderen für $a = 0$, wo nach (4a) $\beta = 1$ wird:

$$\lim p = p_0, \quad p_0 = \frac{e^2}{c}.$$

c) Kreisbewegung mit Relativität und Mitbewegung des Kerns. Wir berücksichtigen jetzt, daß sich in Wirklichkeit Elektron und Kern um den Schwerpunkt bewegen und wollen annehmen, daß sie dabei dauernd einander diametral gegenüber stehen (vgl. hierzu den Schluß dieses Paragraphen).

Den Größen β , $m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$, a , ω

beim Elektron mögen die Größen

$$B, M = \frac{M_0}{\sqrt{1-B^2}}, A, \Omega = \omega$$

beim Kern entsprechen. Dann ist das ganze Impulsmoment zu definieren durch

$$(5) \quad p = m a^2 \omega + M A^2 \omega.$$

Das dynamische Gleichgewicht erfordert

$$(6) \quad \frac{e^2}{(A+a)^2} = m a \omega^2 = M A \omega^2, \text{ also } m a = M A.$$

Wegen der letzteren Beziehung kann man statt (5) schreiben

$$(7) \quad p = m a^2 \omega \left(1 + \frac{m}{M}\right) = \frac{m_0 c \beta a}{\sqrt{1-\beta^2}} \left(1 + \frac{m}{M}\right)$$

und statt (6)

$$(8) \quad \frac{e^2}{a^2 \left(1 + \frac{m}{M}\right)^2} = \frac{m_0 \beta^2 c^2}{a \sqrt{1-\beta^2}}, \quad \frac{m_0 c \beta a}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{e^2}{c \beta} \left(1 + \frac{m}{M}\right)^{-2}.$$

Hiernach ergibt sich statt (7) allgemein:

$$(9) \quad p = \frac{e^2}{c \beta} \left(1 + \frac{m}{M}\right)^{-1}.$$

In dieser letzten Gleichung haben wir den Grenzübergang für $\beta = 1$ zu machen. Nun ist

$$\frac{m}{M} = \frac{m_0}{M_0} \frac{\sqrt{1-B^2}}{\sqrt{1-\beta^2}},$$

andrerseits nach Gl. (6)

$$\frac{m}{M} = \frac{A \omega}{a \omega} = \frac{B}{\beta},$$

also

$$\frac{B}{\sqrt{1-B^2}} = \frac{m_0}{M_0} \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Hieraus berechnet man leicht

$$\frac{1}{\sqrt{1-B^2}} = \sqrt{1 + \frac{m_0^2}{M_0^2} \frac{\beta^2}{1-\beta^2}}.$$

Mithin wird in der Grenze für $\beta = 1$:

$$(10) \quad M = \frac{M_0}{\sqrt{1-B^2}} = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} = m.$$

Das ursprüngliche Überwiegen der Kernmasse M macht also bei der Annäherung an die Lichtgeschwindigkeit einer völligen Gleichheit von Kern- und Elektronenmasse Platz. Aus (9) folgt nun in der Grenze für $\beta = 1$ (in der natürlich auch $a = 0$, $A = 0$ wird):

$$(11) \quad \text{Lim } p = \frac{1}{2} \frac{e^2}{c} = \frac{p_0}{2}.$$

Das Grenzmoment ist somit auf die Hälfte seines Wertes bei der inkonsequenten Betrachtung b) heruntergesetzt, und die scheinbar unüberschreitbare relativistische Grenze p_0 ist durchbrochen.

Dabei ist zu beachten, daß wir in c) eine ganz spezielle Art des Grenzübergangs ausgeführt haben, indem wir uns auf Kreisbahnen beschränkten. Würden wir mit elliptischen oder mit den schon genannten spiraligen Bahnen zur Grenze $\beta = 1$ übergehen, so würden wir vermutlich andere Grenzwerte finden, bei denen der Wert $p_0 = \frac{e^2}{c}$ möglicher Weise noch weiter unterschritten werden würde. Leider lassen sich solche allgemeineren Bahnen in Strenge unter Berücksichtigung der Mitbewegung des Kerns kaum behandeln. Die Schwierigkeit liegt darin, daß für die jeweilige elektrodynamische Kraft nicht die (vom Schwerpunkts-System aus beurteilten) gleichzeitigen Lagen, sondern gewisse um die Latenzzeit retardierte frühere Lagen in Betracht kommen und daß zu dem von der gegenseitigen Lage herrührenden Bestandteil der Kraft noch ein Geschwindigkeits- und Beschleunigungs-Bestandteil hinzukommt.

Sogar die unter c) gegebene Behandlung der einfachen Kreisbewegung kann von diesem Standpunkte aus nicht als exakt bestehen. Nicht nur haben wir die (bei der Annäherung der Massen zunehmende) gegenseitige Masse vernachlässigt, sondern wir haben auch hier die (bei der Annäherung an die Lichtgeschwindigkeit immer stärker ins Gewicht fallende) Retardierung der Anziehungskraft bei Seite gelassen, der zufolge die unter c) vorausgesetzte, dauernd diametrale Stellung der beiden Massen gar nicht ohne weiteres möglich ist. Hierdurch wird das quantitative Resultat $\text{Lim } p = \frac{p_0}{2}$ allerdings erschüttert, nicht aber, wie mir scheint, das qualitative Resultat, auf das es uns allein ankommt: daß die Grenze $p_0 = \frac{e^2}{c}$ unterschritten werden kann und daß daher der Quantenansatz (3) nicht verbindlich ist. Der Quantenansatz (2), der als untere Grenze des Impulsmoments $\text{Lim } p = 0$ voraussetzt, kann durch die Messungen an der Balmerschen Serie demgegenüber als experimentell bestätigt gelten.

§ 2. Das *M*-Dublett und die Nomenklatur der Röntgen-Spektren.

Aus meiner Theorie der Feinstruktur wasserstoff-ähnlicher Linien geht hervor, daß der in der Theorie der Röntgen-Spektren auftretende *L*-Term

$$L = N \frac{(Z - l)^2}{2^2}$$

(*N* = Rydberg-Frequenz, *Z* = Ordnungszahl des Elementes, *l* = Kernladungs-Charakteristik) doppelt ist, weil sein Nenner 2 auf zweierlei Arten entstehen kann

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

Die vorstehende Formel für den *L*-Term ist nämlich nicht vollständig; es sind zu ihr weitere Glieder, Relativitäts-Korrekturen, hinzuzufügen, die mit $c = \infty$ verschwinden, aber die bei großem *Z* keineswegs zu vernachlässigem sind. Diese

Glieder nun fallen verschieden aus, je nachdem der Termnenner 2 die Entstehungsweise $2 + 0$ oder $1 + 1$ hat; infolgedessen entspricht den beiden Entstehungsarten nicht ein L -Term, sondern ein Paar zusammengehöriger Terme L, L' , nicht eine einzelne Linie, sondern ein Linienpaar, das „ L -Dublett“. Das L -Dublett erscheint bei allen Linien, die mit dem L -Term gebildet sind, also zunächst bei allen Linien der eigentlichen L -Serie, deren erster (konstanter und positiver) Term der L -Term ist, sodann bei der α -Linie der K -Serie, deren zweiter (negativer) Term gleich L ist. Ich habe früher dieses in der K -Serie auftretende Dublett, welches in Schwingungszahlen gemessen dem L -Dublett gleich ist und die (durch das negative Vorzeichen des L -Terms bedingte) charakteristische Intensitätsumkehr zeigt — in der K -Serie liegt der schwächere Begleiter auf der weichen, in der L -Serie auf der harten Seite der Hauptlinie — gelegentlich als „ K -Dublett“ bezeichnet. Ich möchte jetzt empfehlen, dieses Dublett in jedem Falle „ L -Dublett“ zu nennen, weil dadurch der wirkliche Ursprung und Grund des Dubletts betont wird, während das Auftreten in der K - oder L -Serie mehr nebensächlich ist und für die Benennung des Dubletts nicht entscheidend sein sollte.

Es ist nun äußerst befriedigend, daß sich das gleiche Vorkommen im Verhältnis der L - und M -Serie wiederholt. In der L -Serie ist die starke α -Linie auf der weichen Seite von einem Satelliten α' begleitet, von dem man aus verschiedenen Gründen (vgl. Ann. III, p. 140 und 141) behaupten kann, daß er seinen Ursprung dem zweiten Term der L_α -Linie verdankt. Herr R. Swinne¹⁾ hat nun die interessante Bemerkung gemacht, daß sich derselbe Linienabstand $\alpha\alpha'$ in der von Siegbahn entdeckten M -Serie wiederfindet, zwischen den beiden stärksten Linien α und β dieser Serie. Der volle Parallelismus dieses „ M -Dubletts“ mit dem vorher besprochenen L -Dublett wird aus der folgenden Zusammenstellung deutlich:

1) Physikal. Zeitschr. 17, p. 485 unten, 1916.

K_α	$K_{\alpha'}$	L_α	L_β
Hauptlinie	Begleiter, weicher und schwächer	Stärkste Linie der L -Serie	Zweite Dublett- Linie, härter und schwächer
L_α	$L_{\alpha'}$	M_α	M_β
Hauptlinie	Begleiter, weicher und schwächer	Stärkste Linie der M -Serie	Zweite Dublett- Linie, härter und schwächer

Die Güte der Übereinstimmung zwischen $L(\alpha\alpha')$ und $M(\alpha\beta)$ zeigt die nachstehende Tabelle. In dieser sind aus den Siegbahnschen Messungen von λ die Schwingungszahlen (besser gesagt Wellenzahlen) $\nu = \frac{1}{\lambda}$ berechnet und durch die Rydberg-Frequenz N dividiert. Wie schon Ann. III, p. 134 gesagt, empfiehlt sich allgemein $\frac{\nu}{N}$ als unbenannte Zahl von bequemer Größenordnung vor ν selbst. Die Tabelle enthält nun die Differenzen dieser $\frac{\nu}{N}$ -Werte und zwar in der ersten Spalte für die Linien β und α der M -Serie, in der letzten für die Linien α und α' der L -Serie.

	M		L
	$\beta - \alpha$	$\delta - \gamma$	$\alpha - \alpha'$
92 U	11,8	12,2	12,9
90 Th	11,0	—	11,8
83 Bi	7,7	—	6,2
82 Pb	6,9	—	7,2
81 Tl	7,1	—	6,2
79 Au	5,9	6,0	6,7

Der Parallelismus geht aber noch weiter. In der L -Serie tritt derselbe Dublett-Abstand außer zwischen α und β (oder genauer gesagt zwischen α' und β) auch auf zwischen γ und δ , zwischen ε und η sowie zwischen ζ und ϑ . Hieraus erhellt, daß diese Linienpaare sämtlich mit demselben ersten Term,

nämlich L bei $\alpha, \gamma, \varepsilon, \zeta$, L' bei $\beta, \delta, \eta, \vartheta$, gebildet sind, wodurch sie sich als „legitime Glieder derselben L -Familie“ erweisen. Herr Swinne bemerkt nun, daß in der M -Serie der Abstand $\alpha\beta$ noch an einer zweiten Stelle vorkommt, nämlich zwischen den von Siegbahn mit $\gamma_2 \delta_2$ bezeichneten Linien, die ich nach Analogie mit der L -Serie weiterhin als $\gamma \delta$ bezeichnen werde. Wenn auch dieses letztere Dublett nur bei zwei Elementen (U und Au) gemessen ist, so ist die Übereinstimmung der Schwingungsdifferenzen (vgl. Tabelle) doch ein so charakteristisches Merkmal, daß man daraus unbedenklich allgemeine Schlüsse ziehen darf. Diese Schlüsse sind dieselben wie bei der L -Serie, nämlich: Die Linienpaare $\alpha\beta$ und $\gamma\delta$ der M -Serie sind mit demselben ersten Term gebildet, α und γ mit einem M -Term, β und δ mit einem zugehörigen M' -Term. Diese vier Linien werden dadurch als Glieder der gleichen M -Serie legitimiert. In der L -Serie tritt M als zweiter Term in der α -Linie, M' als zweiter Term in der α' -Linie auf nach dem Schema $\alpha = L - M$, $\alpha' = L - M'$. Es bleiben noch drei weitere Linien der M -Serie übrig, die Siegbahn mit $\gamma_1, \delta_1, \varepsilon$ bezeichnet. Um sie mit derselben Sicherheit wie die vorhergehenden in die M -Serie einordnen zu können, müßte man nach zugehörigen zweiten Komponenten im Abstände des charakteristischen M -Dubletts suchen. Da $\gamma_1, \delta_1, \varepsilon$ schon schwach sind (im Verhältnis zu α, β und γ_2), so würden die zugehörigen zweiten Dublettlinien noch schwächer zu erwarten sein. Es ist daher verständlich, daß sie bisher nicht bemerkt wurden; andererseits ist ihr Nachweis erleichtert, wenn die Theorie ihre Lage vorher gesagt hat. Die augenblickliche Unvollständigkeit der M -Serie-Messungen zeigt sich übrigens auch darin, daß die Linien $\gamma_1 \gamma_2, \delta_1 \delta_2, \varepsilon$ bisher noch bei keinem der sechs von Siegbahn untersuchten Elemente vollständig erhalten wurden.

Noch sei auf die Angabe Siegbahns hingewiesen, daß die α -Linie der M -Serie selbst eine Tripletstruktur zu besitzen scheine. Auch hierin zeigt sich ein Parallelismus zu der Dublettstruktur der Linien $\alpha\alpha'$ der K - und L -Serie. So wie diese Dublettstruktur von dem zweiten (L - bzw. M -)Term herrührt,

so ist jene Tripletstruktur als Folge des zweiten Terms der M_α -Linie, des N -Terms, anzusehen. Sollte es möglich sein, nach der weichen Seite des Spektrums fortschreitend zur Aufnahme einer „ N -Serie“ zu gelangen (die ernsteste Schwierigkeit liegt bekanntlich in den Krystallen selbst, da deren Gitterkonstante für so große Wellenlängen zu klein wird), so würde man die Linien dieser Serie als Gruppen von Triplets (oder vorsichtiger gesagt, von derselben Vielfachheit wie die M_α -Linie) mit konstanten Schwingungsdifferenzen finden. Daß die M_β -Linie nicht gleichzeitig vielfach ist, entspricht wieder völlig dem Verhalten der L_β -Linie. Trotzdem die letztere mit demselben zweiten Term gebildet ist wie die Linie $L_{\alpha'}$ und sich nur in dem ersten Term (L' statt L) von L_α unterscheidet, zeigt sie nicht das M -Dublett, besitzt also keinen Satelliten im Abstände $L_\alpha L_{\alpha'}$. Dieses Faktum würde sich, wie ich Ann. III, § 4 auseinander gesetzt habe, aus meiner Theorie der „Quantenungleichungen“ erklären, wenn der M -Term wasserstoff-ähnlich wäre; da er es nicht ist, muß man auf das genau entsprechende Verhalten der Alkalien in den Rydbergschen vollständigen Dubletts als Analogon verweisen, deren Erklärung durch eine Art Quantenungleichung dadurch in Aussicht gestellt wird.

Aus dem Swinneschen Nachweis der M -Dubletts in der L - und M -Serie ergibt sich die Notwendigkeit, die in den Ann. vorgeschlagene Nomenklatur der Terme abzuändern. Indem ich die zweiten Terme in der L -Serie nach der Reihenfolge der zunehmenden Härte zu benennen vorschlug, ordnete ich den Liniengruppen

$$(\varepsilon \eta); (\alpha \beta, \alpha' \beta); (\gamma \delta); (\zeta \vartheta)$$

als zweite Terme zu

$$M; N, N'; O; P.$$

Diese Bezeichnung muß fallen, angesichts des Zusammenhangs des Dubletts $\alpha\alpha'$ mit der M -Serie, deren Benennung feststeht, und ist auch bereits im Vorstehenden verlassen worden. Ich schlage daher vor, die Bezeichnung der zweiten Terme folgendermaßen umzuändern:

$$(\varepsilon \eta); (\alpha, \beta, \alpha', \beta); (\gamma \delta); (\zeta \vartheta) \\ l; M, M'; N; O.$$

Die Bezeichnung l schließt an Siegbahns Benennung der weichsten Linie der L -Serie als l -Linie an; da sich dieselbe bei uns als erste Dublett Komponente zu der Siegbahnschen η -Linie erwies, mußte sie bei uns systematischer Weise ε heißen; infolgedessen steht der Buchstabe l für den dieses Dublett charakterisierenden zweiten Term frei. Die weiteren Bezeichnungen M, M', N, O sind nach den vorstehenden Erörterungen von selbst gegeben.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit eine sachliche Bemerkung über den l -Term anfügen. Nach der Zusammenstellung in Ann. III, p. 156 hat der Term l (dort mit M_L bezeichnet) den Termnenner 2,50, also nicht ganzzahligen Charakter wie der K - und L -Term, wohl aber mit großer Genauigkeit halbzahligen. Man wird nicht umhin können, hierbei an die halbzahligen (oder nahezu halbzahligen) Terme der zweiten Nebenserie bei den Alkalien und Erden zu denken. Die quantenmäßige Erklärung dieser Halbzahligkeit steht zur Zeit noch aus und scheint eine große Schwierigkeit zu sein. Man geht aber wohl in der Annahme nicht fehl, daß diese Erklärung, wenn sie gelungen ist, zugleich die Erklärung und modellmäßige Deutung des l -Terms der Röntgen-Spektren mit sich bringen wird. Es ist sehr interessant und spricht für die prinzipielle Bedeutung der Halbzahligkeit, daß dieselbe nicht nur bei den sichtbaren Spektren (Bahnen im Äußeren des Atoms), sondern auch bei den Hochfrequenzspektren (Bahnen im Atominneren) auftritt.

Ich möchte ferner das Material über das $\zeta \vartheta$ -Dublett bzw. den zu ihm gehörenden O -Term, welches bisher etwas dürftig ist, ergänzen. In der Diss. von Friman ist nämlich die ζ -Linie, dort β_5 genannt, nur recht lückenhaft und unterhalb $Z = 65$ gar nicht angegeben; die ϑ -Linie, dort mit γ_2 bezeichnet, ist zwar öfter gemessen, aber häufig nicht getrennt von der Linie γ (in meiner Bezeichnung, in Siegbahnscher γ_3). Wohl aber sind

bei vielen Elementen unbezeichnete Linien angegeben, deren Einordnung in die bekannten Gruppen der L -Serie oder Identifizierung mit Linien von Verunreinigungen offen gelassen ist. Unter diesen Linien habe ich zusammen mit Hrn. K. Glitscher eine Nachlese gehalten und dabei an drei Stellen ($Z = 49, 63, 64$) unzweifelhafte $\zeta \vartheta$ -Doubletts aufgefunden. In der unten stehenden Tabelle sind angegeben: 1. und 2. die von Friman gemessenen Wellenlängen, bereits im Sinne unseres Befundes bezeichnet, 3. und 4. die durch N dividierten Schwingungszahlen, 5. die Doublettdifferenz $\vartheta - \zeta$, 6. zum Vergleich die Doublettdifferenz $\beta - \alpha'$ etc., d. h. das Mittel aus den Schwingungsdifferenzen $\beta - \alpha'$, $\delta - \gamma$, $\eta - \varepsilon$, soweit vorhanden, alles dividiert durch N , endlich 7. den abermals durch N dividierten O -Term, wie er aus dem bekannten L -Term und den beobachteten ν_ζ folgt.

	λ_ζ	λ_ϑ	ζ	ϑ	$\vartheta - \zeta$	$\beta - \alpha'$ etc.	$\frac{O}{N}$
64 <i>Gd</i>	1,748	1,592	521,4	572,4	51,0	49,4	394
63 <i>Eu</i>	1,815	1,657	502,2	550,1	47,9	46,2	387
49 <i>Jn</i>	3,354	3,142	271,8	290,1	18,3	15,2	249

Trägt man die Quadratwurzel aus $\frac{O}{N}$ in Fig. 6 meiner Annalenarbeit III ein, so fügen sich die Punkte vollkommen in den Verlauf der dort mit P_L bezeichneten (fast geradlinigen) Kurve ein, worin der augenfällige Beweis für die Richtigkeit unserer Deutung der fraglichen Linien liegt. Man erkennt an diesem Beispiel, wie nützlich die Theorie mit ihren mannigfachen Beziehungen und Doublettabständen für die Ordnung des Beobachtungsmaterials werden kann.

Besonderes Interesse gewinnt der Nachweis des M -Doubletts im Zusammenhang mit dem Kombinationsprinzip. Aus dem Auftreten des M -Doubletts in der L - und M -Serie folgte unmittelbar, daß der zweite Term von L_α mit dem ersten Term

der M -Serie identisch ist. Soll die M -Serie durch Kombination erzeugt werden können, so muß mit L_α eine härtere Linie kombiniert werden, die mit L_α den ersten Term gemeinsam hat und in der Differenz diesen aufhebt, z. B. die Linie L_γ . In der Tat ergibt sich aus $\nu_\alpha = L - M$, $\nu_\gamma = L - N$ durch Kombination eine Linie $(L - N) - (L - M) = M - N$, die der Linie M_α nahe liegt. Der Unterschied zwischen der durch Kombination berechneten und der beobachteten Linie liegt aber weit außerhalb der Beobachtungsfehler (vgl. Ann. III, p. 160). Ich habe deshalb l. c. § 8 ausdrückliche Zweifel an der genauen Gültigkeit des Kombinationsprinzips erhoben; dieselben werden unabhängig davon auch von Hrn. Swinne formuliert und werden weiter gestützt durch den Vergleich der zweiten Terme der K - und L -Serie (l. c. § 7), die wiederum ungefähr, aber nicht genau zusammenfallen. Andererseits wird man dieses ungefähre Zusammenfallen gewiß nicht als bloßen Zufall ansehen können, zumal, da durch das Auftreten des M -Dubletts der Zusammenhang zwischen L_α und der M -Serie gesichert ist. Eine Klärung dieser Schwierigkeit dürften die Betrachtungen enthalten, die ich am Schlusse meiner Annalenarbeit über die Absorptionsspektren angestellt habe. Der Unterschied der K - und L -Absorptionskanten von den K - und L -Termen wird dasselbst auf die periphere Elektronenwolke zurückgeführt, welche bewirkt, daß der Energieunterschied in der K - und L -Bahn gegen das feldfreie Äußere durch den K - und L -Term nicht richtig dargestellt wird. Ebenso kann der Energieunterschied zwischen der M - und N -Bahn abweichen von dem Unterschiede zwischen dem M - und N -Term, und zwar ebenfalls wegen dazwischen gelagerter Elektronen. Ich stimme also den Ausführungen von Hrn. Kossel¹⁾ bei, der konsequent zwischen Energie und Term unterscheidet. Das Kombinationsprinzip bezieht sich zweifellos auf die physikalisch gegebenen Energiewerte und kann in diesen exakte Gültigkeit haben; dann wird es, an den Termen gemessen, nur angenähert richtig erscheinen.

¹⁾ Deutsche physikal. Gesellschaft, 1916, pag. 339.

In der Bezeichnung möchte ich dagegen nicht so weit gehen wie Kossel, der das Wort Term („physikalischer“ oder „energetischer Term“) für den Energiewert selbst in Anspruch nimmt und den rechnerischen Term, der aus der Feinstruktur folgt, als „virtuellen“ oder „idealen Term“ davon unterscheidet. Ich meine vielmehr, daß man nach der Bedeutung des Wortes unter Term einen Rechenausdruck verstehen soll, aus dem sich die Formel für die Spektrallinie irgendwie aufbauen läßt. Wichtiger als diese Bezeichnungsfrage ist natürlich die sachliche Frage, wie sich der Unterschied zwischen Energie und Term quantitativ fassen läßt. Hierzu soll der letzte Paragraph einiges Material liefern.

Ich möchte schließlich noch einiges über den sonstigen Inhalt der interessanten Arbeit des Hrn. Swinne sagen, soweit sie sich auf Röntgen-Spektren bezieht. Herr Swinne geht in dem Vertrauen auf die Wasserstoff-Ähnlichkeit und Ganzzahligkeit der Termnenner viel weiter als ich. Er vertritt für eine Reihe von Linien der L -Serie diejenige Auffassung und Entstehungsweise, die zutreffen würde, wenn sich die betreffenden Bahnen genau wasserstoff-ähnlich verhalten würden. Dagegen habe ich (allerdings unter einer Verwendung des Kombinationsprinzips, welche nach obigem nicht streng richtig zu sein braucht), den Grad der Wasserstoff-Ähnlichkeit empirisch festzustellen und die mangelnde Wasserstoff-Ähnlichkeit für Termnenner oberhalb 2,5 durch die Mitwirkung der peripheren Elektronen zu erklären gesucht. Z. B. gibt Swinne für die mehrfach genannten Linien α' , α , β und eine Linie v , die β bei den Schwermetallen auf der weichen Seite begleitet, die Darstellung:

$$\begin{array}{ll} \alpha & (2,0) \leftarrow (3,0) \\ \alpha' & (2,0) \leftarrow (2,1) \\ \beta & (1,1) \leftarrow (2,1) \\ v & (1,1) \leftarrow (1,2). \end{array}$$

In Worten: α soll entstehen durch Übergang des Elektrons aus dem dritten Bohrschen Kreise, dem M -Kreise (drei azimutale Quanten, kein radiales) in den zweiten Bohrschen Kreis, den

L-Kreis (zwei azimuthale, kein radiales Quantum). Ebenso α' durch den Übergang aus der ersten *M*-Ellipse (zwei azimuthale, ein radiales Quantum) in den zweiten Bohrschen Kreis etc., schließlich ν durch den Übergang der zweiten *M*-Ellipse (ein azimuthales, zwei radiale Quanten) in die erste *L*-Ellipse (ein azimuthales und ein radiales Quantum). Was zunächst die letztere Linie betrifft, so hat sich dieselbe Deutung (vgl. Ann. p. 139) auch mir zunächst aufgedrängt, mußte aber verlassen werden, weil bei den niedrigeren Atomgewichten die ν -Linie sich der β -Linie immer mehr nähert und sie schließlich überschneidet, und weil überdies ν statt mit β mit der Moseleyschen Linie φ in einem festen Zusammenhang steht (*A*-Dublett). Aber auch bei den anderen Linien geht die obige schematische Deutung entschieden zu weit; die *M*-Bahnen finden nach Ausweis der empirischen Termnennner sicher nicht mehr in dem reinen Coulombschen Felde des Kerns statt und können daher sicher nicht mehr als Keplersche Ellipsen oder Kreise beschrieben werden.

Sehr erfreulich ist die Übereinstimmung zwischen den Werten für die Kernladungs-Charakteristiken, die Swinne findet (*K*-Serie 1,6, *L*-Serie 3,6) und die ich Ann. III, p. 148 und 152 angegeben habe (*K*-Serie 1,64, *L*-Serie 3,5). Die Übereinstimmung ist um so erfreulicher, als die Berechnung gerade dieser Größen etwas heikel ist und als die Rechnung bei Swinne anders angeordnet ist als bei mir. Man darf in diesen Zahlen 1,6 und 3,5 wichtige Naturkonstante sehen, die für die Konstitution aller Elemente des natürlichen Systems charakteristisch sind.

§ 3. Die Spektren der einfacheren Elemente, insbesondere von Lithium und Helium, und der allgemeine Typus der Spektralformeln.

Die Spektren von Lithium und Helium weichen in vielen Punkten nur wenig von dem des Wasserstoffs ab. Der *p*-Term (Hauptserien-Term) ist nur wenig von $\frac{1}{2^2}$ und der *d*-Term (I. Nebenserien-Term) noch weniger von $\frac{1}{3^2}$ verschieden. Auch

die Feinstruktur des Lithiums ist der des Wasserstoffs sehr ähnlich; das *Li*-Dublett des *p*-Terms ist fast gleich dem Wasserstoffdublett ($0,34 \text{ cm}^{-1}$ gegen $0,36 \text{ cm}^{-1}$) und die Feinstruktur des *Li*-*d*-Terms zeigt sich, genau so wie es bei Wasserstoff sein müßte, in gewissen Defekten der Schwingungsdifferenz der I. Nebenserie (vgl. Ak. II § 7, Ann. II § 11). Bei *He* ist die Dublettgröße von der des Wasserstoffs etwas mehr verschieden als bei *Li*. Als eine ganz neue Erscheinung tritt dagegen der halbzahlige *s*-Term (II. Nebenserien-Term) auf; er hat bei Wasserstoff kein Analogon.

Infolgedessen drängt sich folgende geometrische Deutung auf: die *p*- und *d*-Terme entsprechen ebenen Bahnen in der Symmetrieebene des Atoms, ähnlich den Kepler-Ellipsen; der *s*-Term hat seinen Grund darin, daß die beim Wasserstoff bestehende Punktsymmetrie durch die Atomstruktur von *Li* und *He* aufgehoben ist und daß daher noch andere Bahnen als die in der Symmetrieebene möglich werden. Aus dem Spektrum des ionisierten Heliums (vgl. die Paschenschen Beobachtungen) geht eindeutig hervor, daß der Heliumkern ebenso wie der Wasserstoffkern an sich Punktsymmetrie hat; das Vorhandensein einer bestimmten Symmetrieebene bei *He* und *Li* ist also so aufzufassen, daß die Bewegung des inneren Elektrons resp. der inneren Elektronen diese Ebene erst definiert.

Als Atomstruktur von *He* hat man anzunehmen: Ein inneres Elektron läuft in einer engen, nahezu kreisförmigen Bahn um den doppelt geladenen *He*-Kern, ein zweites äußeres Elektron beschreibt eine jene umschließende Bahn von größeren Abmessungen. Bei dem *p*- und *d*-Term liegen beide Bahnen in einer Ebene, der Äquatorebene oder Symmetrieebene des Atoms.

Ähnlich ist als Atomstruktur von *Li* zu Grunde zu legen: Ein dreifach geladener *Li*-Kern von Punktsymmetrie, zwei innere Elektronen, welche diesen in engem Abstände umkreisen und die Symmetrieebene des *Li* definieren, ein äußeres Elektron, welches beim *p*- und *d*-Term in dieser Symmetrieebene eine Bahn von größeren Dimensionen durchläuft.

Da das Mehrkörper-Problem zu schwierig ist, müssen wir angenähert vorgehen. Wir nehmen also die Bewegung der inneren Elektronen als zwangsläufig gegeben an und behandeln nur ein Problem von zwei Freiheitsgraden, die Bewegung des äußeren Elektrons in dem durch den Kern und die inneren Elektronen bestimmten Atomfelde. Dabei vernachlässigen wir also die Rückwirkung des äußeren Elektrons auf die inneren Elektronen.

Die Lage des äußeren Elektrons in der Symmetrieebene beschreiben wir durch Polarkoordinaten r, φ , die vom Kern aus gezählt werden. Ihnen entsprechen die Impulskoordinaten

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

Wenn wir ohne Relativität rechnen, was hier ausreichen möge, wird die Energiegleichung:

$$p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\varphi^2 = 2m(W - V).$$

W ist die Energiekonstante, V die potentielle Energie des Atomfeldes. Die Jacobische partielle Differentialgleichung für die Wirkungsfunktion

$$S = \int_{r_0}^r p_r dr + \int_{\varphi_0}^\varphi p_\varphi d\varphi$$

lautet dementsprechend

$$(12) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)^2 = 2m(W - V).$$

Um die potentielle Energie V in einer Form zu berechnen, die *He* und *Li* und andere einfache Elemente umfaßt, bezeichnen wir mit E die Ladung des Kerns, mit E' die Gesamtladung des denselben umkreisenden Elektronenringes. E' ist gleich $E - e$, wenn es außer dem Elektronenringe nur noch das eine „Aufelektron“ gibt, welches unsere Spektralbahnen beschreibt, und wenn das Atom im ganzen neutral ist, wie wir annehmen werden. Wir denken uns diese Ladung E' gleichmäßig auf einem Kreise vom Radius a verteilt, nehmen

also an, daß es nicht auf die augenblicklichen, sondern nur auf die mittleren Lagen der Elektronen ankommt. Diese Annahme wird erleichtert durch die quantentheoretische Vermutung, daß der Umlauf der inneren Elektronen viel schneller erfolgt als der des äußeren. Von dem magnetischen Felde der inneren Elektronen sehen wir zunächst ab. Dann ergibt sich

$$(13) \quad V = -\frac{eE}{r} + \frac{eE'}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi'}{\sqrt{r^2 + a^2 - 2ar \cos(\varphi - \varphi')}}.$$

Das Integral rechts ist ein vollständiges elliptisches erster Gattung; man bringt es durch einfache Substitutionen leicht auf die Legendresche Normalform

$$F(\kappa) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \varphi}}$$

und kann statt (13) schreiben

$$(14) \quad V = -\frac{eE}{r} + \frac{eE'}{r+a} F(\kappa), \quad \kappa^2 = \frac{4ar}{(a+r)^2}.$$

Wir entwickeln (13) nach Potenzen von $\frac{a}{r}$. Nach Definition der Kugelfunktionen ist für $r > a$

$$\frac{1}{\sqrt{r^2 + a^2 - 2ar \cos \varphi}} = \sum_0^{\infty} \frac{a^n}{r^{n+1}} P_n(\cos \varphi);$$

ferner gilt:

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} P_n(\cos \varphi) d\varphi = P_n(0),$$

wo $P_n(0) = 0$ ist, falls n ungerade, und falls n gerade

$$P_n(0) = (-1)^{\frac{n}{2}} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots n-1}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdots n}.$$

Die Reihenentwicklung von V , Gl. (13), lautet also:

$$(15) \quad \begin{cases} V = -\frac{eE}{r} + \frac{eE'}{r} \left(1 + P_2^2(0) \left(\frac{a}{r} \right)^2 + P_4^2(0) \left(\frac{a}{r} \right)^4 + \dots \right) \\ = -\frac{e^2}{r} + \frac{eE'}{r} \sum_1^{\infty} a_n \left(\frac{a}{r} \right)^{2n}, \quad a_n = \left(\frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots 2n-1}{2 \cdot 4 \cdot 6 \dots 2n} \right)^2. \end{cases}$$

Die letzte Darstellung von V entsteht ersichtlich aus der vorhergehenden, wenn man das erste Glied der Kugelfunktionsreihe mit dem Potential des Kerns vereinigt und beachtet, daß für jedes neutrale Atom, wie erwähnt, $E - E' = e$ sein wird. Diese kleine Umsetzung ist sehr charakteristisch. Sie zeigt, daß in erster Näherung Kern + Ring nach außen hin wirken wie ein einfacher Wasserstoffkern; die Abweichung der Spektren anderer Elemente vom Wasserstoff-Charakter liegt also lediglich in dem Hinzutreten der höheren Glieder r^{-3} , r^{-5} . . . unserer Potenzreihe.

Tragen wir (15) in (12) ein, so ergibt sich als grundlegende Differentialgleichung unseres Problems:

$$(16) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial S}{\partial \varphi} \right)^2 = 2m \left(W + \frac{e^2}{r} - \frac{eE'}{r} \sum_1^{\infty} a_n \left(\frac{a}{r} \right)^{2n} \right).$$

φ ist eine cyklische Koordinate; es gilt daher der Flächensatz in der Form

$$(17) \quad \frac{\partial S}{\partial \varphi} = p_{\varphi} = \text{Konst.}$$

Meine Quantenbedingungen (1) schreiben sich in der Wirkungsfunktion S besonders einfach; sie lauten nämlich für $q = \varphi$ und $q = r$

$$(18) \quad \int \frac{\partial S}{\partial \varphi} d\varphi = [S]_{\varphi} = nh, \quad \int \frac{\partial S}{\partial r} dr = [S]_r = n'h.$$

$[S]_{\varphi}$ und $[S]_r$ bedeuten die „Periodizitätsmoduln“ der Wirkungsfunktion, d. h. die Zuwächse, die S annimmt, wenn die Koordinaten φ und r ihren vollen Wertebereich durchlaufen, wenn also φ von 0 bis 2π , r von $r_{\min}$ bis $r_{\max}$ und zurück zu $r_{\min}$ variiert.

Wegen Gl. (17) folgt

$$(19) \quad [S]_q = 2\pi p_q = 2\pi \cdot \frac{\partial S}{\partial \varphi} = nh.$$

Gl. (16) geht daher über in

$$(20) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)^2 = A + 2 \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} + \sum_1^{\infty} \frac{D_{\kappa}}{r^{2\kappa+1}}, \\ A = 2mW, B = mc^2, C = -\left(\frac{nh}{2\pi} \right)^2, D_{\kappa} = -2mcE'a_{\kappa}a^{2\kappa}, \end{cases}$$

und unsere radiale Quantenbedingung wird

$$(21) \quad n'h = \oint \sqrt{A + 2 \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} + \sum \frac{D_{\kappa}}{r^{2\kappa+1}}} dr.$$

Der Kreis am Integralzeichen weist hier auf den geschlossenen Integrationsweg von $r_{\min}$ über $r_{\max}$ bis $r_{\min}$ hin, den man weiterhin durch einen geschlossenen Umgang in der komplexen r -Ebene ersetzt denken möge. Unsere Aufgabe besteht darin, die in A enthaltene Energiekonstante W aus Gl. (21) zu berechnen, also W durch n und n' auszudrücken.

Zur Ausführung der Integration entwickeln wir die Quadratwurzel in (21) mit Einführung der Abkürzung

$$P = A + 2 \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2}, \quad \Sigma = \sum \frac{D_{\kappa}}{r^{2\kappa+1}}$$

nach Potenzen der als klein vorausgesetzten Summe Σ und erhalten:

$$(22) \quad P^{1/2} + \frac{1}{2} \frac{\Sigma}{P^{1/2}} + \dots \left(\frac{1}{2} \right) \frac{\Sigma^l}{P^{l-1/2}} + \dots$$

Wir denken uns ferner Σ^l nach Potenzen von $\frac{1}{r}$ und $P^{-l+1/2}$ nach Potenzen von r geordnet:

$$(23) \quad \Sigma^l = \Sigma_{\kappa} \frac{D_{\kappa}^l}{r^{2\kappa+l}}, \quad P^{-l+1/2} = \Sigma_{\gamma} A_{\gamma}^l r^{\gamma+2l-1},$$

wobei also z. B. wird

$$D_{\kappa}^1 = D_{\kappa} \text{ und } A_0^l = C^{-l+1/2};$$

dann liefert die Methode der komplexen Integration¹⁾, im Sinne der Gl. (21) angewandt, auf die Reihe (22)

$$(24) \quad n'h = -2\pi i \left(\sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} + \sum^l \binom{1/2}{l} \sum_{\kappa} D_{\kappa}^l A_{2\kappa-l}^l \right).$$

Nach Gl. (20) ist²⁾

$$(25) \quad 2\pi i \sqrt{C} = nh,$$

so daß man statt (24) auch schreiben kann

$$(26) \quad \frac{B}{\sqrt{A}} = \frac{(n+n')h}{2\pi i} + \sum^l \binom{1/2}{l} \sum_{\kappa} D_{\kappa}^l A_{2\kappa-l}^l.$$

Bei der Entwicklung der Doppelsumme wollen wir bis zu Gliedern mit a^6 einschließlich gehen. Dann haben wir zu berücksichtigen

$$\begin{aligned} D_1^1 &= D_1, & D_2^1 &= D_2, & D_3^1 &= D_3, \\ D_2^2 &= D_1^2, & D_3^2 &= 2D_1D_2, \\ D_3^3 &= D_1^3. \end{aligned}$$

Die untereinander stehenden D_{κ}^l sind von gleicher Ordnung in a , nämlich in der ersten, zweiten, dritten Spalte bzw. von der Ordnung a^2 , a^4 , a^6 . Die zugehörigen Werte der A sind folgende:

$$\begin{aligned} A_1^1 &= -BC^{-3/2}, \\ A_3^1 &= -\frac{1}{2}BC^{-5/2}\left(5\frac{B^2}{C}-3A\right), & A_5^1 &= -\frac{1}{8}BC^{-7/2}\left(63\frac{B^4}{C^2}-70\frac{B^2}{C}A+15A^2\right), \\ A_2^2 &= \frac{3}{2}C^{-5/2}\left(5\frac{B^2}{C}-A\right), & A_4^2 &= \frac{15}{8}C^{-7/2}\left(21\frac{B^4}{C^2}-14\frac{B^2}{C}A+A^2\right), \\ & & A_3^3 &= -\frac{35}{2}BC^{-9/2}\left(3\frac{B^2}{C}-A\right). \end{aligned}$$

¹⁾ Vgl. meine Arbeit über den Zeeman-Effekt in der Physikal. Zeitschrift 17, p. 491, 1916, § 7. Die Rechnung beruht auf dem Residuensatz; die Residuen sind in unserem Falle nur für die Stelle $r=0$ zu nehmen, während sie für $r=\infty$ sämtlich verschwinden.

²⁾ Wegen der Vorzeichenbestimmung von $\sqrt{C}$ vgl. Physikal. Zeitschrift 1. c.

Gehen wir dagegen nur bis a^4 oder a^2 , so haben wir nur die beiden ersten oder nur die erste Spalte zu berücksichtigen. Im letzteren Falle ergibt sich aus (26)

$$\begin{aligned}\frac{B}{\sqrt{A}} &= \frac{(n+n')h}{2\pi i} - \frac{1}{2} B D_1 C^{-3/2} \\ &= \frac{h}{2\pi i} \left(n + n' + \frac{a^2}{4n^3} \frac{E'}{e} \frac{(2\pi e)^4 m^2}{h^4} \right),\end{aligned}$$

wenn man die Werte von B , C , D_1 und a_1 aus (20), (25) und (15) einsetzt. Hierfür kann man einfacher und in den Dimensionen deutlicher schreiben

$$(27) \quad \frac{B}{\sqrt{A}} = \frac{h}{2\pi i} \left(n + n' + \frac{1}{4n^3} \frac{E'}{e} \left(\frac{a}{a_1} \right)^2 \right) = \frac{h}{2\pi i} \left(n + n' + \frac{q}{n^3} \right),$$

wenn man die Abkürzungen benutzt:

$$(28) \quad a_1 = \frac{h^2}{(2\pi e)^2 m}, \quad q = \frac{1}{4} \frac{E'}{e} \left(\frac{a}{a_1} \right)^2;$$

a_1 bedeutet dann den Radius des ersten Bohrschen Kreises im Falle des Wasserstoffatoms, der uns hier den naturgemäßen Vergleichsmaßstab für den Radius a unseres inneren Elektronenringes liefert. Aus (27) folgt nun schließlich

$$(29) \quad A = - \frac{4\pi^2 B^2 / h^2}{(n + n' + q/n^3)^2}, \quad W = - \frac{N h}{(n + n' + q/n^3)^2}.$$

Das Ergebnis ist vielversprechend, trotz der Rohheit unserer Näherung. Wir haben nämlich an Stelle der Balmerschen Formel, die sich hier natürlich in erster Näherung bei Vernachlässigung des Korrektionsgliedes q/n^3 ergibt, in zweiter Näherung eine Formel vom Rydbergschen Typus erhalten. Nach Rydberg stellt man nämlich den Term der Hauptserie, der I. Nebenserie und der Bergmann-Serie bekanntlich in der Form dar

$$\begin{array}{ll}\text{H. S.} & \frac{N}{(m+p)^2} \quad m = 2, 3, 4, \dots \\ \text{I. N. S.} & \frac{N}{(m+d)^2} \quad m = 3, 4, 5, \dots \\ \text{B. S.} & \frac{N}{(m+b)^2} \quad m = 4, 5, 6, \dots\end{array}$$

Diese Darstellung folgt aber aus unserer Formel für W (bzw. für den durch $-W/h$ gegebenen Term), wenn wir festsetzen:

für die H. S. sei $n = 2$, $n' = 0, 1, 2 \dots$, $p = \frac{q}{8}$

„ „ I. N. S. „ $n = 3$, $n' = 0, 1, 2 \dots$, $d = \frac{q}{27}$

„ „ B. S. „ $n = 4$, $n' = 0, 1, 2 \dots$, $b = \frac{q}{64}$.

Durch unsere Darstellung von p , d und b wird gleichzeitig die Tatsache beleuchtet, daß erfahrungsgemäß p am größten, d kleiner, b zumal bei den leichteren Elementen schon außerordentlich klein ist. Ob unsere Darstellung quantitativ richtig ist, ob also die Abnahme der Zahlen p , d , b durch unsere Nenner 8, 27, 64 genau ausgedrückt wird, läßt sich leider zur Zeit nicht entscheiden. Es liegt dies einmal daran, daß die bisherigen Berechnungen von p , d etc. meist mit dem vom Wasserstoff hergenommenen konventionellen Werte $N = 109675$ durchgeführt sind. Wir wissen aber heute, daß N gerade für Wasserstoff eine Abnormität zeigt und daß mit steigendem Atomgewicht N wächst (nach Paschen¹⁾ bis 109737). Bei der großen Empfindlichkeit der Rechnungen, die zu den Konstanten p , d etc. führen, fällt diese Veränderlichkeit von N durchaus ins Gewicht. Sodann sind aber auch, wie mir Herr Paschen mitteilt, die Messungen selbst noch nicht hinreichend genau, da sie nicht auf „internationale Wellenlängen“ reduziert sind.

Nach Rydberg und Ritz ist gerade für He (Dublettlinien) und Li der Wert von p negativ, was unserer Deutung widersprechen würde, nach der p , d , b ebenso wie q notwendig positiv sein müßte. Indessen ist diesem Widerspruch aus den angegebenen Gründen kein großes Gewicht beizulegen. In der Tat findet W. M. Hicks²⁾ bei einer etwas abgeänderten Spektral-

¹⁾ Ann. d. Phys. 50, p. 936, 1916.

²⁾ Phil. Trans. London R. Soc. A, vol. 210, p. 57, vol. 212, p. 32, vol. 213, p. 322.

formel sowohl für *Li* wie für *He* positive Werte von p . Für *Parhe* (einfache Linien) ist das Vorzeichen von p auch nach Rydberg und Ritz positiv. Noch unsicherer sind die in der Literatur angegebenen Werte von d wegen der Diffusität der I. N. S.; Ritz verzichtet überhaupt auf deren Berechnung.

Da hiernach die quantitative Prüfung unserer Theorie zurückzustellen ist, müssen wir uns mit qualitativen Anzeichen ihrer Richtigkeit begnügen. Solche betr. Intensität und Erregungsbedingungen werden unten besprochen werden. Hier sei nur auf die Proportionalität der p in der Reihe der Alkalien mit dem Atomvolumen¹⁾ hingewiesen; sie entspricht der Proportionalität unserer Größe q mit a^2 . In der Tat wird der Radius a des inneren Ringes in irgend einer Weise die räumliche Ausdehnung des Atoms bestimmen; ist die Ausdehnung in der Äquatorebene des Atoms die maßgebende, so wird das Atomvolumen direkt proportional mit a^2 sein.

Wir wollen jetzt den Grad der Annäherung verbessern, behalten also auch die Glieder mit a^4 bei. Dann wird die Doppelsumme in (26)

$$\begin{aligned} \Sigma \Sigma &= \frac{1}{2} D_1 A_1^1 + \frac{1}{2} D_2 A_2^1 - \frac{1}{8} D_1^2 A_2^2 = \\ &- \frac{1}{2} B C^{-3/2} \left(D_1 + \frac{5}{2} D_2 \frac{B^2}{C^2} + \frac{15}{8} D_1^2 \frac{B}{C^2} \right) + \frac{3}{4} A C^{-5/2} \left(D_2 B + \frac{1}{4} D_1^2 \right). \end{aligned}$$

Setzt man hier für B, C, D die Werte aus (20), für A die vorige Näherung aus (29) ein und benutzt die Abkürzungen (28), so entsteht

$$\begin{aligned} \Sigma \Sigma &= \frac{1}{4} \frac{h}{2\pi i n^3} \left(\frac{a}{a_1} \right)^2 \frac{E'}{e} \left(1 + \frac{15}{32} \left(\frac{a}{a_1} \right)^2 \frac{3 - 2 E'/e}{n^4} \right) \\ &- \frac{3}{128} \frac{h}{2\pi i n^5} \left(\frac{a}{a_1} \right)^4 \frac{E'}{e} \frac{9 - 2 E'/e}{(n + n' + q/n^3)^2} \\ &= \frac{h}{2\pi i} \left\{ \frac{q}{n^3} - \frac{15}{8} q^2 \frac{2 - 3 e/E'}{n^7} + \frac{3}{8} \frac{q^2}{n^5} \frac{2 - 9 e/E'}{(n + n' + q/n^3)^2} \right\} \\ &= \frac{h}{2\pi i} \left\{ q_n + \frac{z_n}{(n + n' + q/n^3)^2} \right\} \end{aligned}$$

¹⁾ Vgl. z. B. R. T. Birge, *Astrophysic. Journ.* 32, p. 112, 1910.

mit leicht ersichtlicher Bedeutung der neuen Abkürzungen q_n , z_n (vgl. (30 a)).

Setzen wir in (26) ein, so folgt

$$\frac{B}{\sqrt{A}} = \frac{h}{2\pi i} \left\{ n + n' + q_n + \frac{z_n}{(n + n' + q/n^3)^2} \right\}.$$

Berechnen wir hieraus A und W wie in (29), so finden wir schließlich

$$(30) \quad W = - \frac{Nh}{\left(n + n' + q_n + \frac{z_n}{(n + n' + q/n^3)^2} \right)^2}$$

mit den Abkürzungen

$$(30 a) \quad \begin{cases} q_n = \frac{q}{n^3} - \frac{15}{8} q^2 \frac{2 - 3e/E'}{n^7} \\ z_n = \frac{3}{8} q^3 \frac{2 - 9e/E'}{n^5} \end{cases}$$

Dies Ergebnis ist nicht weniger vielsagend wie das Ergebnis (29). Wir haben nämlich jetzt an Stelle der Rydbergschen eine Formel vom Ritzschen Typus erhalten. Ritz stellt nämlich mit großem numerischem Erfolge den Term der Hauptserie und der I. Nebenserie (wir fügen auch den Bergmann-Term hinzu, trotzdem bei ihm die Besonderheit der Ritzschen Darstellung praktisch nicht mehr in Betracht kommt) folgendermaßen¹⁾ dar:

$$\begin{aligned} \text{H. S.} \quad & \frac{N}{\left(m + p + \frac{\pi}{(m + p)^2} \right)^2} & m = 2, 3, 4, \dots \\ \text{I. N. S.} \quad & \frac{N}{\left(m + d + \frac{\delta}{(m + d)^2} \right)^2} & m = 3, 4, 5, \dots \\ \text{B. S.} \quad & \frac{N}{\left(m + b + \frac{\beta}{(m + b)^2} \right)^2} & m = 4, 5, 6, \dots \end{aligned}$$

¹⁾ Diss. Göttingen, Ann. d. Phys. 12, p. 246, 1903. Ritz wechselt in der Schreibweise insofern, als er den Nenner von π (bzw. δ , β) teils

Diese Darstellung folgt aber aus unserer Formel (30), wenn wir wieder bestimmen:

für die H. S. sei $n = 2$, $n' = 0, 1, 2, \dots$ $q_2 = p$, $\kappa_2 = \pi$
 „ „ I. N. S. „ $n = 3$, $n' = 0, 1, 2, \dots$ $q_3 = d$, $\kappa_3 = \delta$
 „ „ B. S. „ $n = 4$, $n' = 0, 1, 2, \dots$ $q_4 = b$, $\kappa_4 = \beta$.

Jedenfalls ist es höchst bemerkenswert und befriedigend, daß diejenigen drei Typen von Spektralformeln, die Balmerische, Rydbergsche und Ritzsche, die in größeren zeitlichen Abständen voneinander allmählich und mühsam aus dem empirischen Material herausgearbeitet sind, hier von selbst und gleichzeitig aus unserer Theorie entspringen, als erste, zweite und dritte Näherung.

Nicht minder befriedigend ist es, daß unsere Deutung dieser Spektralformeln sich zwanglos den Bedingungen fügt, unter denen die Spektren erfahrungsgemäß entstehen. Die Hauptserie tritt am leichtesten auf (bei geringsten Temperaturen oder elektrischen Erregungen, zumal bei den Alkalien), schwerer die I. Nebenserie, die Bergmann-Serie ist am schwierigsten zu erhalten und daher auch am spätesten gefunden. Nach unserer Theorie gehören zu den variablen Termen (den Anfangsbahnen) dieser drei Serien die Werte $n = 2, 3, 4$, also Flächenkonstanten $\frac{nh}{2\pi}$, die sich wie 2:3:4 verhalten; die pro Zeiteinheit überstrichenen Flächen und die mittleren Abstände des Elektrons vom Kern bei seiner Anfangsbahn und daher auch die zu ihrer Einleitung erforderlichen Erregungen nehmen also zu in der Reihenfolge Hauptserie, I. Nebenserie, Bergmann-Serie.

Auch die tatsächlichen Intensitätsverhältnisse entsprechen unserer Deutung. Die Intensität der Linien innerhalb jeder Serie nimmt ab, die Hauptserie ist stärker als die I. Nebenserie, diese stärker wie die Bergmann-Serie. Ersteres entspricht

gleich m^2 , teils gleich dem Quadrat des ganzen Nenners von N setzt. Die Schreibweise des Textes steht in der Mitte zwischen beiden und kommt gelegentlich ebenfalls bei Ritz vor (Phys. Zeitschr. 4, p. 406, 1903).

dem Umstande, daß wir „Ellipsen“ mit größerer Exzentrizität (größerem n') für unwahrscheinlicher ansehen als solche mit kleinerer oder als Kreise¹⁾; letzteres findet seine Erklärung darin, daß sich das Elektron in der Nähe des Kerns am stabilsten befindet, daß also zunehmender Abstand vom Kern zunehmende Unwahrscheinlichkeit bedeutet. Natürlich ist dabei das Wort „Ellipse“ in übertragenem Sinne gemeint. In unserem allgemeinerem Atomfeld sind die Bahnen nicht, wie im Kepler'schen Problem, strenge Ellipsen; wohl aber sind aus Symmetriegründen die Bahnen $n' = 0$ strenge Kreise; dementsprechend werden bei zunehmendem n' die Bahnen mehr und mehr exzentrisch gestaltet sein. (Daß wir diese Bahnen im einzelnen nicht zu kennen brauchen, ist ein Vorteil der hier befolgten allgemeinen analytischen Methode, welche das Ziel der Energieberechnung mit geringstem Rechenaufwand erreicht; bei meiner ursprünglichen spezielleren Methode wäre man Gefahr gelaufen, dieses Ziel über den geometrischen Einzelheiten der Bahn aus dem Auge zu verlieren.)

In numerischer Hinsicht wäre zu bemerken, daß die Koeffizienten π , wenigstens für die Alkalien, bei Ritz kleiner sind als die p (d , δ und β kommen, wie erwähnt, bei Ritz nicht vor). Dem entspricht in unserer Darstellung, daß z_n von zweiter Ordnung²⁾, q_n von erster Ordnung in a^2 ist. Im übrigen ist, wie oben betont, unsere Darstellung der p , π etc. vorläufig numerisch noch unsicher.

In einer Hinsicht weicht unser Standpunkt wesentlich von dem Ritzschen und Rydbergschen ab. Bei Rydberg gibt es für die drei hier betrachteten Serien drei empirische Konstante, p , d , b , bei Ritz deren sechs, p , π , d , δ , b , β . Dagegen behauptet unsere Theorie mit einer einzigen Konstanten, dem

1) Eine statistische Begründung hierfür ist inzwischen von K. Herzfeld gegeben worden, Ann. d. Phys. 51, p. 261, 1916.

2) Hieraus würde folgen, daß bei den Alkalien π proportional mit dem Quadrat des Atomvolumens sein müßte. Die bisherigen Berechnungen geben dagegen für π , ebenso wie für p , Proportionalität mit der ersten Potenz des Atomvolumens.

Radius a des inneren Elektronenringes oder den daraus berechneten unbenannten Größen q , q_n , z_n auszukommen und jene Konstanten durch diese eine Größe in universeller Form mittels der Quantenzahl n , der Kernladung E bzw. der Ladung E' des inneren Elektronenringes darzustellen. Eine Bestätigung unserer Theorie wird erst dann erreicht sein, wenn es gelingt, für jedes Element diese eine Konstante so zu wählen, daß durch sie die empirischen Konstanten der betreffenden Spektralformeln wiedergegeben werden.

Ich habe früher stark betont, daß meine Formeln zur Darstellung der wasserstoff-ähnlichen Feinstrukturen, deren Mannigfaltigkeit durch die Paschen'schen Messungen bekannt geworden ist, nullkonstantige Formeln waren. Dementsprechend ist jetzt zu betonen, daß der weitere Ausbau der Theorie für Elemente mit einem inneren Elektronenring einkonstantige Formeln geliefert hat, welche den Anspruch erheben, sämtliche Spektrallinien dieser Elemente mit vorläufigem Ausschluß der II. Nebenserie darzustellen. Wenn es möglich ist, diese eine Konstante selbst wieder modellmäßig zu erklären und durch die Kernladung zu berechnen (wie im nächsten Paragraphen bei Gl. (39 b) versucht werden wird), würden sich diese einkonstantigen Formeln sogar wieder auf nullkonstantige reduzieren.

Übrigens scheint die Einschränkung auf die einfacheren, leichten Elemente nicht einmal wesentlich zu sein. Freilich ist man nur bei diesen Elementen sicher, daß die inneren Elektronen auf einem einzelnen Ringe angeordnet sind, wie unsere Theorie voraussetzt. Andererseits scheint aber der Ritzsche Typus der Spektralformeln, auf den unsere Theorie führte, im wesentlichen auch für schwere Elemente zu gelten¹⁾. Wir dürfen daraus wohl folgern, daß auch bei komplizierterer Anordnung der inneren Elektronen die Vorstellung eines einzelnen Elektronenringes für die Berechnung der optischen Spektren zulässig ist.

Es ist aber auch durchaus möglich, daß unsere Rechnungen noch nicht weit genug geführt sind, daß man z. B. die Rück-

¹⁾ Birge bestätigt ihn l. c. in der Reihe der Alkalien bis zu Rubidium und findet erst bei Cäsium merkliche Abweichungen.

wirkung des äußeren Elektrons auf den inneren Elektronenring berücksichtigen sollte. Bevor man aber die Rechnungen in dieser Hinsicht vervollständigt, wird man an möglichst genauen und möglichst genau berechneten Beobachtungen feststellen müssen, ob und in welchen Punkten die Theorie versagt. Wenn sich z. B. zeigen sollte, daß Unstimmigkeiten besonders in der H. S. auftreten, so wird man daraus schließen dürfen, daß der Fehler in der Vernachlässigung der Rückwirkung liegt, die sich bei $n = 2$ stärker als bei $n = 3$ oder $n = 4$ bemerklich machen müßte.

§ 4. Der magnetische Einfluss des inneren Ringes auf die Spektralformel.

Im Interesse der Einfachheit wurden bisher folgende Punkte vernachlässigt: Die Rückwirkung des äußeren Elektrons auf den inneren Ring, der magnetische Einfluß des inneren Ringes auf das äußere Elektron, der zeitliche Wechsel des elektrischen Atomfeldes, herrührend von der jeweiligen individuellen Lage der umlaufenden inneren Elektronen. Von diesen Vernachlässigungen wollen wir hier nur die des magnetischen Einflusses beseitigen. Den inneren Ring setzen wir dabei nach wie vor als kreisförmig vom Radius a und gleichförmig mit der Ladung E' belegt voraus.

Der Umlauf des inneren Ringes mit der Winkelgeschwindigkeit ω ist äquivalent einem magnetischen Dipol vom Momente

$$(31) \quad \mu = J\pi a^2, \quad J = -\frac{E'\omega}{2\pi c}.$$

Das magnetische Potential dieses Dipols ist

$$\Phi = \frac{\partial}{\partial z} \frac{\mu}{R}$$

und das magnetische Feld desselben

$$\mathfrak{H}_x = -\frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \frac{\mu}{R}, \quad \mathfrak{H}_y = -\frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \frac{\mu}{R}, \quad \mathfrak{H}_z = -\frac{\partial^2}{\partial z^2} \frac{\mu}{R}.$$

R bedeutet den räumlichen Abstand des Aufpunktes vom Kern, z die Richtung senkrecht zum inneren Ringe oder die Achse des Dipoles. Auf ein mit der Geschwindigkeit $\dot{x} \dot{y} \dot{z}$ bewegtes Elektron (Ladung $-e$) übt das Feld die Kraft aus

$$(32) \quad \begin{cases} \mathfrak{F}_x = \frac{e}{c} \left(\dot{y} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \dot{z} \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right) \frac{\mu}{R} = -\frac{e\mu}{c} \frac{\dot{y}}{r^3} \\ \mathfrak{F}_y = \frac{e}{c} \left(\dot{z} \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} - \dot{x} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \frac{\mu}{R} = +\frac{e\mu}{c} \frac{\dot{x}}{r^3} \\ \mathfrak{F}_z = \frac{e}{c} \left(\dot{x} \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - \dot{y} \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \right) \frac{\mu}{R} = 0. \end{cases}$$

Die Werte in der letzten Spalte gelten für eine Bewegung in der Äquatorebene ($z = \dot{z} = 0$, $R = r$). Die Bewegungsgleichungen lauten also

$$(33) \quad \begin{cases} m\ddot{x} = -\frac{\partial V}{\partial x} - \frac{f\dot{y}}{r^3}, \\ m\ddot{y} = -\frac{\partial V}{\partial y} + \frac{f\dot{x}}{r^3}. \end{cases} \quad f = \frac{e\mu}{c}$$

Es kommt darauf an, dieselben in kanonische Form umzuschreiben.

Als Momentengleichung erhält man, unter p_φ das elementare Impulsmoment

$$(34) \quad p_\varphi = m(x\dot{y} - y\dot{x}) = mr^2\dot{\varphi}$$

verstanden,

$$\frac{dp_\varphi}{dt} = f \frac{x\dot{x} + y\dot{y}}{r^3} = -\frac{d}{dt} \frac{f}{r},$$

also

$$(35) \quad p_\varphi + \frac{f}{r} = p = \text{Konst.}$$

p bedeutet eine Integrationskonstante und zugleich, wie wir zeigen werden, das zum Winkel φ kanonisch zugehörige Impulsmoment.

Andrerseits folgt durch Multiplikation von (33) mit x , y , wenn V wie früher nur von r abhängt:

$$m(x\ddot{x} + y\ddot{y}) = -r \frac{\partial V}{\partial r} - \frac{f}{m} \frac{p_\varphi}{r^3}.$$

Es ist aber

$$x\ddot{x} + y\ddot{y} = r\ddot{r} - r^2\dot{\varphi}^2 = r\ddot{r} - \frac{p_\varphi^2}{m^2 r^2},$$

also

$$m \left(r\ddot{r} - \frac{p_\varphi^2}{m^2 r^2} \right) = -r \frac{\partial V}{\partial r} - \frac{f}{m} \frac{p_\varphi}{r^3},$$

$$m\ddot{r} = - \frac{\partial V}{\partial r} - \frac{f}{m} \frac{p_\varphi}{r^4} + \frac{p_\varphi^2}{m r^3}.$$

Wir schreiben hierfür mit Rücksicht auf (35)

$$\begin{aligned} \frac{dp_r}{dt} &= - \frac{\partial V}{\partial r} - \frac{f}{m r^4} \left(p - \frac{f}{r} \right) + \frac{1}{m r^3} \left(p - \frac{f}{r} \right)^2 \\ &= - \frac{\partial}{\partial r} \left(V - \frac{fp}{m r^3} + \frac{p^2}{2 m r^2} + \frac{f^2}{2 m r^4} \right). \end{aligned}$$

Damit ist unser Ziel, die Gleichungen zu kanonisieren, erreicht. Führen wir nämlich eine Hamiltonsche Funktion

$$(36) \quad H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{1}{2mr^2} \left(p - \frac{f}{r} \right)^2 + V$$

ein, so gilt für die Koordinate $q = r$:

$$\frac{dp_r}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial r}, \quad \frac{dr}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_r}.$$

In derselben Weise wie r und p_r gehören aber auch φ und p kanonisch zusammen. Bilden wir nämlich

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \frac{1}{m r^2} \left(p - \frac{f}{r} \right),$$

so erweist sich diese Ableitung von H nach (35) und (34) als identisch mit $\frac{d\varphi}{dt}$, während andererseits auch gilt

$$\frac{dp}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial \varphi} = 0,$$

da φ in H nicht vorkommt. p ist also in der Tat das im Sinne der kanonischen Gleichungen zu φ gehörende Impulsmoment.

Der Energiesatz lautet jetzt

$$H = W = \text{Konst.}$$

und die Jacobische partielle Differentialgleichung erhält man, wenn man hier

$$p_r = \frac{\partial S}{\partial r}, \quad p = \frac{\partial S}{\partial \varphi}$$

einträgt, unter S die Jacobische Wirkungsfunktion

$$S = \int_{r_0}^r p_r dr + \int_{\varphi_0}^{\varphi} p d\varphi$$

verstanden:

$$(37) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial S}{\partial \varphi} - \frac{f}{r}\right)^2 = 2m(W - V).$$

Mit dieser Gleichung haben wir ebenso zu verfahren wie mit der analogen Gl. (16) des vorigen Paragraphen. Wir machen also wegen der azimuthalen Quantenbedingung (19)

$$\frac{\partial S}{\partial \varphi} = \frac{nh}{2\pi}$$

und erhalten statt (20) mit der dort angegebenen Bedeutung von A, B, C, D_* :

$$(38) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 = A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} + \frac{D}{r^3} + \frac{E}{r^4} + \sum_1^{\infty} \frac{D_*}{r^{2*+1}}$$

und mit den neuen Abkürzungen

$$(38a) \quad D = 2f\frac{nh}{2\pi}, \quad E = -f^2.$$

Vernachlässigen wir aber das Quadrat des magnetischen Momentes, so fällt das Glied mit r^{-4} fort und Gl. (38) nimmt genau die Form von Gl. (20) an, wobei an die Stelle des früheren

$$D_1 = -2me^2 \frac{E'}{e} \frac{a^2}{4}$$

jetzt tritt

$$D_1 + D = -2me^2 \left(\frac{1}{4} \frac{E'}{e} a^2 - \frac{nh}{2\pi} \frac{f}{me^2} \right).$$

Infolgedessen wird auch die Ausrechnung der radialen Quantenbedingung genau so verlaufen wie im vorigen Paragraphen bei entsprechender Hinzufügung von D . Man erhält z. B. statt Gl. (27) ersichtlich

$$\begin{aligned}\frac{B}{VA} &= \frac{h}{2\pi i} \left(n + n' + \frac{1}{4n^3} \frac{E'}{e} \left(\frac{a}{a_1} \right)^2 - \frac{h}{2\pi n^2} \frac{f}{m e^2 a_1^2} \right) \\ &= \frac{h}{2\pi i} \left(n + n' + \frac{q}{n^3} + \frac{q'}{n^2} \right).\end{aligned}$$

Hier hat q dieselbe Bedeutung wie früher in Gl. (28); q' dagegen bedeutet mit Rücksicht auf (33) und (31)

$$(39) \quad q' = -\frac{h}{2\pi} \frac{f}{m e^2 a_1^2} = -\frac{h}{2\pi} \frac{\mu}{m e c a_1^2} = \frac{1}{2} \frac{E'}{e} \frac{h}{2\pi} \frac{\omega a^2}{m c^2 a_1^2}.$$

Schließlich ergibt sich wieder eine Spektralformel vom Rydbergschen Typus, nämlich

$$(40) \quad W = -\frac{N h}{(n + n' + q n^{-3} + q' n^{-2})^2}.$$

Ihre Anpassung an die Hauptserie, die I. Nebenserie und die Bergmann-Serie geschieht ebenso wie pag. 160, wobei man jetzt zu setzen hat

$$(41) \quad p = \frac{q}{8} + \frac{q'}{4}, \quad d = \frac{q}{27} + \frac{q'}{9}, \quad b = \frac{q}{64} + \frac{q'}{16}.$$

Man könnte durch weitere Annäherung fortschreiten zu einer Spektralformel vom Ritzschen Typus. Doch hat dies wegen der geringen Größe des magnetischen Einflusses vermutlich keinen Wert. Um uns davon zu überzeugen, wollen wir annehmen, daß sich der Umlauf im inneren Ringe durch eine Quantenbedingung der Form

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

regelt (die einfachste, aber vielleicht zu spezielle Annahme wäre $\kappa = 1$). Dann geht Gl. (39) über in

$$(39a) \quad q' = \frac{\kappa}{2} \frac{E'}{e} \left(\frac{h}{2\pi m c a_1} \right)^2 = \frac{\kappa}{2} \frac{E'}{e} \left(\frac{2\pi e^2}{c h} \right)^2 = \frac{\kappa}{2} \frac{E'}{e} a^2.$$

Hierbei wurde der Wert von a_1 aus Gl. (28) und die Bezeichnung a für die universelle Konstante $\frac{2\pi e^2}{ch}$ benutzt ($\alpha^2 = 5 \cdot 10^{-5}$ vgl. Ann. II, pag. 57). Unter der gleichen Annahme über die quantenmäßige Bestimmtheit des inneren Ringes ergibt sich für den Radius a desselben analog zu Gl. (28), wo κh an Stelle von h und die Kernladung E an Stelle von e zu setzen ist

$$a = \frac{\kappa^2 h^2}{4\pi^2 e E m}, \quad \text{also} \quad \frac{a}{a_1} = \left(\frac{\kappa^2 e}{E} \right)$$

und

$$(39 \text{ b}) \quad q = \frac{k^2 E'}{4 E}.$$

Nach den Gl. (39 a, b) wird z. B. für He ($E' = e$, $E = 2e$)

$$q' = \frac{\kappa}{2} 5 \cdot 10^{-5}, \quad q = \frac{\kappa^2}{8}$$

und für Li ($E' = 2e$, $E = 3e$)

$$q' = \kappa \cdot 5 \cdot 10^{-5}, \quad q = \frac{\kappa^2}{6}.$$

Soll also q' neben q zur Geltung kommen, so müßte κ ein sehr kleiner echter Bruch sein. Da letzteres unwahrscheinlich ist und da q den elektrischen, q' den magnetischen Einfluß des inneren Ringes mißt, so müssen wir schließen, daß der magnetische Einfluß gegen den elektrischen zu vernachlässigen ist.

Das zu Anfang dieses Paragraphen behandelte und für den vorliegenden Zweck ausreichend gelöste Problem der Kanonisierung der Bewegungsgleichungen ist einer eleganten allgemeineren Lösung fähig, die ich Hrn. G. Herglotz verdanke. Der Fortschritt dieser Lösung gegenüber der unserigen besteht hauptsächlich darin, daß sie die Differentialgleichungen im Raume betrachtet, während wir uns auf die Äquatorebene beschränkten. Daneben wird auch das magnetische Feld verallgemeinert, nämlich statt unseres Potentials

$$\phi = \frac{\partial}{\partial z} \frac{\mu}{R}$$

das Potential $\phi = \frac{\partial}{\partial z} P$

zu Grunde gelegt, wo P eine beliebige Funktion der Koordinaten $x y z$ ist, die nur der Bedingung

$$\Delta P = 0$$

zu genügen hat. Die Kraft auf das bewegte Elektron ist dann immer noch durch die Gl. (32) gegeben, wenn man darin μ/R durch P ersetzt, und die Bewegungsgleichungen werden

$$(42) \quad \begin{cases} m\ddot{x} = -\frac{\partial V}{\partial x} + \frac{e}{c} \left(\dot{y} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \dot{z} \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right) P \\ m\ddot{y} = -\frac{\partial V}{\partial y} + \frac{e}{c} \left(\dot{z} \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} - \dot{x} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) P \\ m\ddot{z} = -\frac{\partial V}{\partial z} + \frac{e}{c} \left(\dot{x} \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - \dot{y} \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \right) P. \end{cases}$$

Die Gleichungen ohne Magnetfeld erhält man bekanntlich aus der Lagrangeschen Funktion

$$(43a) \quad L = T - V = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) - V$$

nach dem Schema der Variationsrechnung in der Form

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial L}{\partial x} = 0 \quad \text{etc.}$$

Herglotz bemerkt nun, daß man nur nötig hat, zu L die Größe

$$(43b) \quad \Lambda = \frac{e}{c} \left(\dot{x} \frac{\partial P}{\partial y} - \dot{y} \frac{\partial P}{\partial x} \right)$$

hinzuzufügen, um nach demselben Schema auch die Gleichungen mit Magnetfeld zu erhalten. In der Tat wird

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial \Lambda}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial \Lambda}{\partial x} &= \frac{e}{c} \left(\dot{z} \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - \dot{y} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) P + \frac{e}{c} \dot{y} \Lambda P \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial \Lambda}{\partial \dot{y}} - \frac{\partial \Lambda}{\partial y} &= \frac{e}{c} \left(\dot{x} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \dot{z} \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \right) P - \frac{e}{c} \dot{x} \Lambda P \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial \Lambda}{\partial \dot{z}} - \frac{\partial \Lambda}{\partial z} &= \frac{e}{c} \left(\dot{y} \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} - \dot{x} \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right) P. \end{aligned}$$

Diese Ausdrücke stimmen mit Rücksicht auf $\Delta P = 0$ bis auf das Vorzeichen überein mit den Komponenten der magnetischen Kraft in den Gl. (42); bildet man also die Variationsgleichungen zu der Lagrangeschen Funktion $L + \Delta$ und setzt die Beiträge von Δ auf die rechten Seiten hinüber, so erhält man genau die Gl. (42).

Aus der Lagrangeschen Funktion ergibt sich aber die Hamiltonsche Funktion der kanonischen Differentialgleichungen nach der allgemeinen Regel der analytischen Mechanik

$$H = p_x \dot{x} + p_y \dot{y} + p_z \dot{z} - (L + \Delta),$$

wo

$$(44) \quad p_x = \frac{\partial(L + \Delta)}{\partial \dot{x}}, \quad p_y = \frac{\partial(L + \Delta)}{\partial \dot{y}}, \quad p_z = \frac{\partial(L + \Delta)}{\partial \dot{z}}$$

ist und wo, den obigen Bezeichnungen entsprechend, die Lagrangesche Funktion mit $L + \Delta$ bezeichnet ist. Für H folgt auf diese Weise

$$(45) \quad H = \frac{1}{2m} \left\{ \left(p_x - \frac{e}{c} \frac{\partial P}{\partial y} \right)^2 + \left(p_y + \frac{e}{c} \frac{\partial P}{\partial x} \right)^2 + p_z^2 \right\} + V.$$

Setzt man nun, um auf die besonderen Verhältnisse vom Anfang dieses Paragraphen einzugehen,

$$P = \frac{\mu}{r}, \quad \frac{e}{c} P = \frac{f}{r},$$

beschränkt man sich ferner auf die Ebene $z = 0$, führt in dieser Polarkoordinaten $r\varphi$ ein und nennt die zugehörigen kanonischen Impulskoordinaten p_r und p , so wird nach (43 a, b), (44) und (45)

$$L + \Delta = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) + f \frac{\dot{\varphi}}{r},$$

$$p_r = \frac{\partial(L + \Delta)}{\partial \dot{r}} = m \dot{r}, \quad p = \frac{\partial(L + \Delta)}{\partial \dot{\varphi}} = m r^2 \dot{\varphi} + \frac{f}{r},$$

$$H = p_r \dot{r} + p \dot{\varphi} - (L + \Delta) = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{1}{2m r^2} \left(p - \frac{f}{r} \right)^2 + V.$$

Dies Resultat stimmt natürlich genau mit (36) überein auch jetzt wird p konstant, sofern φ cyklisch ist (in V nicht vorkommt). Wir merken dabei an, daß man im allgemeinen zu unterscheiden hat zwischen der zu einer Koordinate (φ) gehörigen kanonischen Impulskoordinate (p) und der uns sonst geläufigen elementaren Impulskoordinate (p_φ , in unserem Falle nicht konstant). Wir merken ferner die ebenso zu gewinnende Form der Hamiltonschen Funktion in räumlichen Polarkoordinaten $r \Theta \varphi$ an:

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\Theta^2}{2mr^2} + \frac{1}{2mr^2 \sin^2 \Theta} \left(p - \frac{f \sin^2 \Theta}{r} \right)^2 + V.$$

Das allgemeine Problem, Herstellung des kinetischen Potentials H in Fällen, wo die wirkenden Kräfte kein Potential haben, ist in dem Werke von L. Königsberger, die Prinzipien der Mechanik, Leipzig 1901 behandelt. Den Zusammenhang des Quantenansatzes mit der Variationsrechnung, deren Formeln wir hier im Anschlusse an Herglotz benutzt haben, hebt auch Debye¹⁾ beim Problem des Zeeman-Effekts hervor.

§ 5. Theorie der Röntgen-Spektren unter Berücksichtigung der äusseren Elektronen.

Die Erörterungen dieses Paragraphen laufen parallel zu denen des § 3, aber sozusagen mit Vertauschung des Atominneren und -äusseren. Es besteht nämlich der folgende durchgehende Unterschied zwischen den sichtbaren Spektren und den Röntgen-Spektren (vgl. auch den Schluß meiner Annalenarbeit): Die sichtbaren Spektren entstehen außerhalb des Atoms; sie sind um so einfacher (wasserstoff-ähnlicher), je weiter außerhalb sie entstehen und je höher daher die Seriennummer des betreffenden Terms ist; die Komplikation der sichtbaren Spektren rührt von Elektronen her, die sich sämtlich im Innern der betrachteten Elektronenbahn, nämlich im Innern der eigentlichen Atomosphäre befinden. Dagegen entstehen die Röntgen-

¹⁾ Göttinger Nachr., 3. Juni 1916, § 3 Schluß.

Spektren im Innersten des Atoms; sie sind um so einfacher (wasserstoff-ähnlicher), je näher ihr Entstehungsort dem Kern liegt, der K -Term ist einfacher wie der L -Term, dieser einfacher wie der M -Term etc.; die Komplikation der Röntgen-Spektren und ihre Abweichung von der Ganzzahligkeit der Termnenner rührt von der peripheren Anordnung der zum Atom gehörenden sonstigen Elektronen her, die sich also sämtlich oder zum größeren Teil außerhalb der betrachteten Elektronenbahn befinden.

Um den Anschluß an § 3 zu gewinnen, wollen wir uns auch jetzt auf Bewegungen in einer Symmetrieebene des Atoms (der „Äquatorebene“) beschränken, womit wir den interessanten halbzahligen l -Term (vgl. § 2) von der Betrachtung ausschließen. In der Äquatorebene benutzen wir Koordinaten $r\varphi$. Ferner wollen wir annehmen, daß die äußeren Elektronen (Ladung E') auf einem Kreisring vom Radius a in der Äquatorebene angeordnet sind und durch eine gleichmäßige Ladungsverteilung ersetzt werden können. Diese Annahme ist allerdings sicher zu speziell; die Elektronen werden auch außerhalb der Äquatorebene und nicht auf einem, sondern auf mehreren Ringen liegen, zumal bei den Schwermetallen. Trotzdem mag unser Bild als vorläufiges Beispiel genügen.

Rechnerisch kommt der Gegensatz zwischen optischen und Röntgen-Spektren darauf hinaus, daß bei jenen $r > a$ war, bei diesen $r < a$ sein wird. Allerdings sind Fälle, wo das „Aufelektron“ den oder die äußeren Elektronenringe schneidet, bei den höheren Serientermen nicht aus dem Auge zu verlieren; die scheinbaren Abweichungen vom Kombinationsprinzip dürften gerade in diesem Vorkommnis ihren Grund haben. Wir wollen aber die Formeln hier nur für $r < a$ entwickeln.

Das Potential V von Kern und äußerem Elektronenring wird dann statt wie früher nach Potenzen von a/r jetzt nach Potenzen von r/a zu entwickeln sein; an Stelle von (15) ergibt sich daher

$$V = -\frac{eE}{r} + \frac{eE'}{a} \left(1 + \sum_1^{\infty} \alpha_n \left(\frac{r}{a} \right)^{2n} \right), \quad \alpha_n = \left(\frac{1 \cdot 3 \dots 2n-1}{2 \cdot 4 \dots 2n} \right)^2.$$

An Stelle des Gliedes $\frac{eE'}{r}$, welches früher das Potential der Kernladung E kompensierte, tritt also jetzt das konstante Glied $\frac{eE'}{a}$; von einer Abschirmung der Kernladung E durch die Ringladung E' ist jetzt keine Rede mehr. So trivial diese Aussage erscheint, so bedeutungsvoll ist sie in ihren Folgen. Liegt doch hierin der Grund, weshalb in den Röntgen-Spektren die mit der Kernladung E proportionale Ordnungszahl Z jedes Elementes zum klaren Ausdruck kommt, während sie sich in den optischen Spektren hinter der neutralisierenden Ladung E' versteckt.

Die Jacobische Differentialgleichung für das Problem der Röntgenspektren lautet jetzt an Stelle von (16)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)^2 = 2m \left(W - \frac{eE'}{a} + \frac{eE}{r} - \frac{eE'}{a} \sum_1^{\infty} a_n \left(\frac{r}{a}\right)^{2n} \right).$$

Durch Benutzung der azimuthalen Quantenbedingung (19) wird die Gleichung übergeführt in

$$(46) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 = A + 2 \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} + \sum_1^{\infty} D_n r^{2n}, \\ A = 2m \left(W - \frac{eE'}{a} \right), B = meE, C = -\left(\frac{nh}{2\pi}\right)^2, D_n = -\frac{2meE'a_n}{a^{2n+1}}. \end{cases}$$

Von hier aus gestaltet sich die Berechnung der azimuthalen Quantenbedingung

$$n'h = \oint \sqrt{A + 2 \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} + \sum D_n r^{2n}} dr = \oint \sqrt{P + \sum} dr$$

ähnlich wie die frühere Bedingung (21), bis auf diejenigen Unterschiede, die durch die abgeänderte Form der Reihenentwicklung in Σ gegeben werden. Während nämlich früher Σ nach negativen Potenzen von r geordnet war und wir daher, um die Residuen nach der Methode der komplexen Integration zu finden, die Größe $P^{-l+1/2}$, Gl. (23), nach positiven Potenzen von r entwickeln mußten, ist Σ jetzt nach positiven Potenzen

von r geordnet und muß daher $P^{-l+1/2}$ nach negativen Potenzen von r entwickelt werden; die Residuen sind jetzt nicht für $r = 0$, sondern für $r = \infty$ zu bilden. Es sei

$$(\Sigma)^l = \Sigma_{\gamma} D_{\gamma}^l r^{2\gamma}, \quad P^{-l+1/2} = \Sigma_{\gamma} \frac{A_{\gamma}^l}{r^{\gamma}}.$$

Dann erhält man an Stelle der Gl. (24) und (26)

$$\begin{aligned} n'h &= -2\pi i \left(\sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} - \Sigma_l \binom{1/2}{l} \Sigma_{\gamma} D_{\gamma}^l A_{2\gamma+1}^l \right), \\ (47) \quad \frac{B}{\sqrt{A}} &= \frac{(n+n')h}{2\pi i} - \Sigma_l \binom{1/2}{l} \Sigma_{\gamma} D_{\gamma}^l A_{2\gamma+1}^l. \end{aligned}$$

Die neuen Koeffizienten A_{γ}^l hängen mit den früheren in einfacher Weise zusammen. Man braucht im wesentlichen nur A und C miteinander zu vertauschen, entsprechend dem Umstande, daß jetzt nach Potenzen von $\frac{1}{r}$, früher nach Potenzen von r entwickelt wurde. Auf diese Weise findet man jetzt als zusammengehörig

$$\begin{aligned} D_1^1 &= D_1, \quad A_3^1 = -\frac{1}{2} B A^{-5/2} \left(5 \frac{B^2}{A} - C \right), \\ D_2^1 &= D_2, \quad A_5^1 = -\frac{1}{8} B A^{-7/2} \left(63 \frac{B^4}{A^2} - 70 \frac{B^2}{A} C + 15 C^2 \right). \end{aligned}$$

D_1 ist von der Ordnung a^{-3} , D_2 von der Ordnung a^{-5} , vgl. Gl. (46); der nächste Koeffizient $D_2^2 = D_1^2$ würde schon von der Ordnung a^{-6} sein. Geht man nur bis zu Gliedern mit a^{-3} bzw. a^{-5} einschließlich, so ergibt sich aus (47)

$$(48) \quad \frac{B}{\sqrt{A}} = \frac{(n+n')h}{2\pi i} - \frac{1}{4} B D_1 A^{-5/2} \left(5 \frac{B^2}{A} - C \right)$$

bzw.

$$\begin{aligned} (49) \quad \frac{B}{\sqrt{A}} &= \frac{(n+n')h}{2\pi i} - \frac{1}{4} B D_1 A^{-5/2} \left(5 \frac{B^2}{A} - C \right) \\ &\quad + \frac{1}{64} B D_2 A^{-7/2} \left(63 \frac{B^4}{A^2} - 70 \frac{B^2}{A} C + 15 C^2 \right). \end{aligned}$$

Die Vorzeichenwahl ist so getroffen, daß $\sqrt{A}$ als positiv imaginäre Größe zu rechnen ist; und zwar wird in erster Näherung (für $a = 0$) nach (48)

$$\sqrt{A} = \frac{2\pi i B/h}{n + n'}.$$

Setzen wir diese erste Näherung und die Werte von B , C , D , aus (46) in (48) rechts ein, so folgt als zweite Näherung

$$\begin{aligned} \frac{B}{\sqrt{A}} &= \frac{(n + n')h}{2\pi i} \left(1 - \frac{5}{8} \frac{E'e}{a^3} \frac{(n + n')^6 h^6}{(4\pi^2 m e E)^3} \frac{(n + n')^2 - \frac{1}{5} n^2}{(n + n')^2} \right) \\ (50) \quad &= \frac{(n + n')h}{2\pi i} \left(1 - \frac{5}{8} \frac{E'}{e} \left(\frac{a_1}{a} \right)^3 [n, n'] \right) \\ &= \frac{(n + n')h}{2\pi i} (1 - q[n, n']) \end{aligned}$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} (51) \quad &\left\{ \begin{aligned} a_1 &= \frac{h^2}{4\pi^2 m e E}, & q &= \frac{5}{8} \frac{E'}{e} \left(\frac{a_1}{a} \right)^3, \\ [n, n'] &= (n + n')^6 \left(1 - \frac{1}{5} \frac{n^2}{(n + n')^2} \right). \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

Die Abkürzung a_1 ist analog zu der früheren Bezeichnung (28) gewählt und bedeutet den ersten Bohrschen Kreis (K -Ring), wie er sich unter dem Einfluß der Kernladung E ausbilden würde.

Aus (50) folgt nun mit Rücksicht auf (46)

$$\begin{aligned} A &= - \frac{4\pi^2 B^3/h^2}{(n + n')^2 (1 - q[n, n'])^2}, \\ (52) \quad W &= - \frac{N h (E|e)^2}{(n + n')^2 (1 - q[n, n'])^2} + \frac{e E'}{a}. \end{aligned}$$

Durch den äußeren Ring wird also zunächst die Ganzzahligkeit des Termnenners gestört, ähnlich wie bei den sichtbaren Spektren, wo durch den inneren Ring die Balmerische Formel in eine Formel vom Rydbergschen Typus umgewandelt wird. Außerdem tritt das Potential des äußeren Ringes, für seinen Mittelpunkt berechnet, additiv hinzu.

Man kann zu einer weiteren Näherung fortschreiten, die dann in gewisser Hinsicht dem Ritzschen Typus der sichtbaren Spektralformel entspricht, indem man von (49) ausgeht und daselbst konsequenter Weise im ersten Korrektionsgliede rechts unsere zweite Näherung für A , im zweiten Korrektionsgliede unsere erste Näherung benutzt. Man erhält so

$$\frac{B}{\sqrt{A}} = \frac{(n + n')h}{2\pi i} (1 - q_1 [n, n']_1 + q_2 [n, n']_2)$$

mit den Abkürzungen (unter q und $[n, n']$ die in (51) erklärten Größen verstanden):

$$(53) \quad \left\{ \begin{aligned} q_1 &= q(1 - q[n, n'])^5, \quad q_2 = \frac{3.63}{32.64} \frac{E'}{e} \left(\frac{a_1}{a}\right)^5 \\ [n, n']_1 &= (n + n')^6 \left\{ (1 - q[n, n'])^2 - \frac{1}{5} \frac{n^2}{(n + n')^2} \right\} \\ [n, n']_2 &= (n + n')^{10} \left\{ 1 - \frac{10}{9} \frac{n^2}{(n + n')^2} + \frac{5}{21} \frac{n^4}{(n + n')^4} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Schließlich ergibt sich in dritter Näherung

$$(54) \quad W = - \frac{Nh(E/e)^2}{(n + n')^2 (1 - q_1 [n, n']_1 + q_2 [n, n']_2)^2} + \frac{eE'}{a}.$$

Das Resultat, zu dem wir so gelangen, ist in mehrfacher Hinsicht unbefriedigend. Bei der hier begonnenen genaueren, über die Wasserstoff-Ähnlichkeit hinausgehenden Analyse der Röntgen-Spektren werden einem nämlich vor allem die folgenden Ziele vorschweben: 1. Erklärung der im § 2 berührten scheinbaren Abweichungen vom Kombinationsprinzip; 2. Erklärung der Kernladungs-Charakteristiken, insbesondere der am Schluß von § 2 genannten Zahlen 1,6 und 3,5 für den K - und L -Term; 3. Erklärung der nicht ganzzahligen Nenner in den höheren Termen M , N etc.

Von diesen Zielen ist das zweite ganz und gar nicht erreicht. Im Zähler unserer Ausdrücke (52) und (54) steht nämlich die Kernladung E genau so, wie bei einem wasserstoffähnlichen Spektrum, bei dem der äußere Ring ganz fehlt. Durch die Ordnungszahl Z des Elementes ausgedrückt, lautet

unser theoretischer Termzähler NhZ^2 , während die empirische Berechnung ergibt $Nh(Z - A)^2$, $A = 1,6$ für den K -Term, $A = 3,5$ für den L -Term. Der äußere Elektronenring ruft also keine Spur eines solchen A hervor. Es wird also nötig sein, Ladungen anzuordnen, die entweder in der Äquatorebene innerhalb unserer Bahn oder räumlich in der Nähe des Kerns oberhalb und unterhalb der Äquatorebene liegen müßten. Von diesen beiden Möglichkeiten hat die zweite viel für sich. Die erste würde nämlich nach den Erfahrungen des § 3 die Kernladung E um den vollen Betrag der inneren Elektronenladung abschirmen, und daher zu einer notwendig ganzzahligen Kernladungs-Charakteristik führen. Dagegen könnte die zweite Möglichkeit gut die tatsächlichen gebrochenen Werte von A erklären. Bei der weiteren Verfolgung dieser Möglichkeit würden wir also ohne zu große Willkür und in engem Anschluß an die Beobachtungen von der Planimetrie zur Stereometrie des Atominnern schreiten.

Auch unser erstes Ziel ist nicht eigentlich erreicht. Wir haben zwar in (52) und (54) ein Zusatzglied $\frac{eE'}{a}$ gefunden, durch welches eine Verschiedenheit von Energiewert und Term (von energetischem und rechnerischem Term) hervorgerufen wird, wie wir sie in § 2 bei unseren Bemerkungen über das Kombinationsprinzip annehmen mußten. Dieses Zusatzglied ist aber konstant für alle Bahnen, welche den äußeren Ring nicht schneiden, hebt sich also bei der Berechnung der Schwingungszahlen ν in der Energiedifferenz zwischen derartigen Anfangs- und Endbahnen heraus. Bei einer den äußeren Ring schneidenden Bahn wird das mutmaßlich anders werden, ebenso bei der vorgeschlagenen Anordnung innerer Ladungen. Man kann daher vielleicht sagen, daß wenigstens in qualitativer Hinsicht der Weg zur Erklärung der scheinbaren Abweichungen vom Kombinationsprinzip gewiesen ist.

Was unser drittes Ziel betrifft, so zeigt bereits die einfachere Formel (52), daß die Ganzzahligkeit des Termnenners durch den äußeren Ring beeinflusst wird und zwar, wie es sein

soll, im Sinne einer Verkleinerung dieses Nenners. Man kann also die nicht ganzzahligen Nenner der M -, N -Terme etc. ungezwungen auf diesen Einfluß zurückführen. Die Schwierigkeit besteht hier aber darin, die tatsächliche Ganzzahligkeit der Nenner des K - und L -Terms trotz dieses Einflusses aufrecht zu halten. Wir machen in dieser Hinsicht einen Überschlag.

Als Ordnungszahl x für den Radius der äußeren Elektronenwolke ergab sich aus der Betrachtung der Absorptionskanten Ann. III, pag. 164 ein Wert zwischen 2,7 und 3,2. Wir wollen mit $x = 3$ rechnen und den Radius a unseres jetzt betrachteten äußeren Elektronenringes gleich dem Radius jener Elektronenwolke setzen. Dann ergibt sich nach der früheren Definition von x als Ordnung eines Bohrschen Kreises $a = a_1 x^2$, also $\frac{a_1}{a} = \frac{1}{9}$ und nach (51)

$$q = \frac{5}{8} \frac{E'}{e} \left(\frac{1}{9} \right)^3.$$

Ferner wird nach (51) für den K -Term ($n + n' = n = 1$)

$$[n, n'] = \frac{4}{5}, \quad q[n, n'] = \frac{1}{2} \frac{E'}{e} \left(\frac{1}{9} \right)^3.$$

Die Ladung E' des äußeren Elektronenringes dürfen wir hier nicht wie in § 3 gleich $E - e$ nehmen, vielmehr wird die die Kernladung E neutralisierende Ladung auf mehreren Ringen angeordnet sein, von denen für uns nur der mit kleinstem Radius a in Betracht kommt. Am nächsten liegt es, $E' = 8$ als Beispiel zu wählen (vollbesetzter Ring im Sinne Kossels). Dann ergibt sich für den K -Term: $q[n, n'] = 0,0055$.

Diese Abweichung von dem Termnenner 1 ist mit dem tatsächlichen Verhalten des K -Terms gerade noch verträglich. Anders bei dem L -Term. Hier kommt wegen der Bedeutung von $[n, n']$ in Gl. (51) der Faktor $2^6 = 64$ hinzu (für den eigentlichen L -Term $n + n' = n = 2$; für den L' -Term $n + n' = 2$, $n = 1$ ein nur wenig verschiedener Faktor). Infolgedessen ergibt sich für den L -Term: $q[n, n'] = 0,35$. Diese Abweichung von dem Termnenner 2 ist völlig unzulässig.

Die Schwierigkeit läßt sich natürlich heben, wenn man für x einen größeren Wert als 3 annimmt. Z. B. würde $x = 5$ als Abweichung im L -Term statt 0,35 nur mehr 0,016 ergeben (und eine entsprechend kleinere Abweichung im K -Term), was den Einklang mit den Beobachtungen herstellen würde. Mit dieser Annahme würden wir uns aber andererseits in einen gewissen Gegensatz zu den Absorptionskanten setzen.

Die Berechnung der weitergehenden Näherung (54) oder der höheren Terme M , N etc. kann unter diesen Umständen als nutzlos unterbleiben, um so mehr, als die bei unseren bisherigen Entwicklungen gemachte Voraussetzung $r < a$ für diese Terme vielleicht nicht mehr zutrifft und unsere Entwicklungen daher vielleicht divergent werden würden. Daß die letzten reichlich unvollständigen und unbefriedigenden Betrachtungen hier überhaupt vorgetragen wurden, geschah in dem Wunsche, einerseits auf den schönen Parallelismus zwischen optischen und Röntgen-Spektren, andererseits auf die Notwendigkeit einer weiteren modellmäßigen Ausgestaltung der Theorie der Röntgen-Spektren hinzuweisen.

Nachschrift bei der Korrektur, 14. Dezember 1916. Die Resultate des § 3 (oder des § 5) gestatten die folgende etwas allgemeinere und befriedigendere Auffassung: Man lasse die spezielle Vorstellung des inneren (oder äußeren) Elektronenringes fallen und beschreibe das Atomfeld durch eine Reihe nach Kugelfunktionen mit willkürlichen Koeffizienten. Für den Fall, daß das Atomfeld Symmetrie gegen eine Äquatorebene und Rotations-Symmetrie um die zu ihr senkrechte Achse besitzt, behalten unsere Rechnungen ungeänderte Gültigkeit. Nur hat man dann die α_n , Gl. (15), als Unbekannte anzusehen und hat sie nachträglich durch Vergleich mit den Spektralbeobachtungen zu bestimmen — ähnlich wie man in der Theorie des Erdmagnetismus die Koeffizienten der Kugelfunktionenreihe zunächst als Unbekannte einführt und sie nachträglich aus den Messungen der Horizontalintensität auf der Erdoberfläche entnimmt.