

Zeitschrift für Physik

Herausgegeben von der
Deutschen Physikalischen Gesellschaft

als Ergänzung zu ihren „Verhandlungen“

2. Band, 5. Heft

1920

Über die Serienspektren der Elemente¹⁾.

Von N. Bohr.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. Juli 1920.)

Der Gegenstand, über den ich heute nach der freundlichen Einladung des Vorstandes der Deutschen Physikalischen Gesellschaft die Ehre haben werde vorzutragen, ist sehr ausgedehnt, und es wäre ganz unmöglich, in einem einzigen Vortrage einen einigermaßen vollständigen Überblick über die wichtigsten Resultate, welche man in der Theorie der Spektren erreicht hat, zu geben. Im folgenden will ich versuchen, einige Gesichtspunkte, welche mir für eine Betrachtung des jetzigen Standes der Theorie und für die Möglichkeiten ihrer Entwicklung in der nächsten Zukunft wichtig zu sein scheinen, hervorzuheben. Leider wird die Zeit mir nicht gestatten, näher auf die Entwicklungsgeschichte der Spektraltheorien einzugehen, obgleich das in diesem Zusammenhange sehr interessant wäre; dies wird aber insofern das Verständnis des folgenden nicht stören, als die Gesichtspunkte, von welchen aus man vor wenigen Jahren eine Erklärung der Spektren zu erzielen versuchte, sich in entschiedener Weise von den Gesichtspunkten unterscheiden, auf denen die folgenden Betrachtungen beruhen sollen. Dieser Unterschied bezieht sich sowohl auf die Entwicklung unserer Vorstellungen über den Bau der Atome, als auf die Weise, in der man diese Vorstellungen bei der Erklärung der Spektren anzuwenden versucht hat. Was den ersten Punkt anbelangt, werden wir nach der Rutherford'schen Theorie annehmen, daß ein Atom aus einem positiv geladenen Kerne besteht, der von einer Anzahl von Elektronen umkreist wird; während dabei die Größe des Kernes als außerordentlich klein im Verhältnis zur Größe des ganzen Atoms angenommen wird, enthält er beinahe die ganze Masse des Atoms. Die Zeit wird es mir nicht gestatten, die Gründe, welche zur Aufstellung dieser sogenannten *Kerntheorie der Atome* geführt haben,

¹⁾ Vortrag, gehalten am 27. April 1920 in der Sitzung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin.

und die außerordentlich starken Stützen, welche sie durch Untersuchungen innerhalb sehr verschiedener Gebiete erhalten hat, hier näher auseinanderzusetzen. Ich will nur jenes Ergebnis erwähnen, das der modernen Entwicklung der Atomtheorie ihre außerordentliche Einfachheit und ihren Reiz verleiht, nämlich die Vorstellung, daß die Anzahl der Elektronen im neutralen Atom einfach gleich ist der Zahl, welche die Stelle des betreffenden Elementes im periodischen System angibt. Diese Annahme, die zuerst von van den Broek ausgesprochen war, stellt uns sogleich vor das Programm, die Erklärung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente unter Zugrundelegung des Atommodelles auf diese Zahl, die als die „Atomnummer“ bezeichnet wird, zurückzuführen. Wenn man aber eine solche Erklärung auf die klassischen, mechanischen und elektrodynamischen Gesetze zu gründen versucht, findet man, daß einer Durchführung eines solchen Programms entschiedene Hindernisse im Wege liegen. Diese Schwierigkeiten treten besonders scharf zutage, wenn wir die Spektre der Elemente betrachten. Hier sind die Schwierigkeiten so offenbar, daß es einen Mißbrauch der Zeit bedeuten würde, näher darauf einzugehen. Es ist ja klar, daß Systeme der obenerwähnten Art nach den gewöhnlichen mechanischen und elektrodynamischen Vorstellungen nicht einmal eine genügende Stabilität besitzen, damit wir die Aussendung eines aus scharfen Linien bestehenden Spektrums erwarten könnten.

Im folgenden werden wir indessen auf den Vorstellungen der sogenannten *Quantentheorie* bauen. Es wird nicht notwendig sein, besonders nicht hier in Berlin, näher darauf einzugehen, wie Plancks grundlegende Arbeiten über die Wärmestrahlung den Anstoß zur Entwicklung dieser Theorie gegeben haben, nach welcher die den Verlauf von Atomprozessen bestimmenden Gesetze ein wesentliches Element von Diskontinuität enthalten. Ich werde hier nur Plancks Hauptresultat erwähnen, das sich auf die Eigenschaften eines außerordentlich einfach beschaffenen Atomsystems, des sogenannten Planckschen „Oszillators“ bezieht. Dieser besteht aus einem elektrisch geladenen Teilchen, das mit einer von der Amplitude unabhängigen Schwingungszahl harmonische Schwingungen um seine Gleichgewichtslage ausführen kann. Eine Betrachtung des statistischen Gleichgewichts einer Anzahl solcher Systeme in einem Strahlungsfeld führte Planck bekanntlich zu der Auffassung, daß die Strahlungsemission und Absorption eines solchen Oszillators nur so vor sich gehen kann, daß bei Betrachtung eines statistischen Gleichgewichts nur auf gewisse ausgezeichnete Zustände des Oszillators Rücksicht zu nehmen ist. In

diesen Zuständen ist die Energie des Systems gleich einem ganzzahligen Vielfachen eines sogenannten „Energiequantums“, das der Schwingungszahl des Oszillators proportional gefunden wurde, so daß die ausgezeichneten Energiewerte sich durch die bekannte Formel

$$E_n = nh\omega \quad (1)$$

ausdrücken lassen, wo n eine ganze Zahl, ω die Schwingungszahl des Oszillators und h eine universelle Konstante, die sogenannte Plancksche Konstante, bedeutet. Wenn wir versuchen, dieses Resultat auf die Erklärung der Spektren der Elemente anzuwenden, stoßen wir indessen auf Schwierigkeiten, weil die Bewegung der Partikelchen im Atome, seinem einfachen Bau zum Trotz, verglichen mit der Bewegung des Planckschen Oszillators im allgemeinen außerordentlich viel verwickelter ist. Wir stehen daher vor der Frage, wie das Plancksche Resultat zu verallgemeinern wäre, um eine solche Anwendung zu gestatten. Hier bieten sich sogleich verschiedene Gesichtspunkte dar; so können wir die obige Gleichung als eine gewisse Verhältnisse bei den ausgezeichneten Bewegungen eines Atomsystems kennzeichnende Bedingung ansehen und versuchen, die allgemeine Form dieser Bedingungen herzuleiten. Auf der anderen Seite kann man die Gleichung (1) auch als eine Aussage über eine Eigenschaft des Strahlungsvorganges betrachten und nach den allgemeinen Gesetzen, die diese Vorgänge beherrschen, fragen. In der Planckschen Theorie wird es als selbstverständlich angenommen, daß die Schwingungszahl der vom Oszillator emittierten und absorbierten Strahlung seiner eigenen Schwingungszahl gleich ist, eine Annahme, die wir auch schreiben können

$$\nu = \omega, \quad (2)$$

wenn wir hier und im folgenden, um scharf zwischen der Schwingungszahl der ausgesandten Strahlung und der Schwingungszahl von Partikeln in den Atomen zu unterscheiden, die erstere überall mit ν und die letztere mit ω bezeichnen wollen. Wir sehen daher, daß wir das Plancksche Resultat auch so auffassen können, daß der Oszillator Strahlung emittieren und absorbieren kann nur in sogenannten „Strahlungsquanten“ von der Größe

$$\Delta\varepsilon = h\nu. \quad (3)$$

Bekanntlich wurde Einstein von dieser Auffassung aus zu einer Theorie des photoelektrischen Effektes geführt, welche als erste Anwendung der Quantentheorie auf ein Phänomen nicht-statistischen Charakters von großer Bedeutung ist. Ich werde hier nicht näher die wohlbekannten Schwierigkeiten beleuchten, auf welche die sogenannte *Lichtquantenhypothese* bei den Interferenzphänomenen führt,

zu deren Erklärung die klassische Strahlungstheorie sich als so wunderbar geeignet erwiesen hatte. Ich werde überhaupt nicht auf die Rätsel, die mit dem Problem über die Natur der Strahlung verbunden sind, eingehen, sondern im folgenden nur zu zeigen versuchen, wie es möglich gewesen ist, rein formell eine Spektraltheorie aufzubauen, deren wesentliche Elemente als eine gleichzeitige rationelle Ausbildung beider Auffassungen des Planckschen Resultates angesehen werden dürfen.

Um die Erscheinung der Linienspektren der Elemente mittels der obenerwähnten Anschauung über den Bau der Atome erklären zu können, sind wir gezwungen, anzunehmen, daß die Strahlungsemission eines Atomsystems so stattfindet, daß man sie mit Hilfe der Vorstellungen, welche man sich bis jetzt von der Aussendung von Strahlung gemacht hat, nicht in Einzelheiten verfolgen kann; ja, daß diese Vorstellungen uns nicht einmal die Mittel bieten, die Schwingungszahl der ausgesandten Strahlung zu berechnen. Wir werden aber sehen, daß es möglich ist, die allgemeinen empirischen Gesetze für die Schwingungszahlen der Spektrallinien einfach zu erklären, wenn man annimmt, daß für jede Strahlungsemission eines Atomsystems das Naturgesetz gilt, daß während des ganzen Verlaufes des Strahlungsvorganges die Strahlung eine und dieselbe Schwingungszahl ν besitzt, die mit der ganzen ausgestrahlten Energie durch die *Frequenzbedingung*

$$h\nu = E' - E'' \quad (4)$$

verknüpft ist, wo E' und E'' die Energie des Systems vor und nach der Ausstrahlung bedeuten. Wenn wir dieses Gesetz zugrunde legen, geben uns die Spektren nicht, wie es in der gewöhnlichen Strahlungstheorie angenommen wird, eine Auskunft über die Bewegung der Partikeln im Atome, sondern nur eine Kunde über den Energieumsatz bei den verschiedenen möglichen Vorgängen der besprochenen Art, die im Atome stattfinden können. Nach dieser Auffassung legen die Spektren Zeugnis ab von der Existenz gewisser ausgezeichnetener Energiewerte, welche gewissen ausgezeichneten Zuständen des Atomes entsprechen; diese Zustände werden wir im folgenden als die *stationären Zustände* des Atomes bezeichnen, weil wir annehmen, daß das Atom eine endliche Zeit in jedem dieser Zustände verbleiben kann und ihn nur verlassen kann, um in einen anderen solchen Zustand überzugehen. Ungeachtet des fundamentalen Unterschiedes zwischen dieser Auffassung und den üblichen mechanischen und elektrodynamischen Vorstellungen werden wir jedoch sehen, daß es möglich ist, die Zeugnisse, welche die Spektren ablegen, in rationeller Weise in Verbindung mit

den erwähnten Anschauungen über den Atombau auszuwerten. Es hat sich nämlich ergeben, daß, obwohl wir annehmen müssen, daß die Mechanik nicht bei einer Beschreibung der Übergänge zwischen stationären Zuständen angewandt werden kann, es doch möglich ist, eine in sich zusammenhängende Theorie dieser Zustände aufzubauen auf der Annahme, daß die Bewegung in den stationären Zuständen durch Anwendung der gewöhnlichen Mechanik beschrieben werden kann. Ferner, obgleich es unmöglich ist, den Strahlungsvorgang, mit welchem ein Übergang zwischen zwei stationären Zuständen verbunden ist, in Einzelheiten zu verfolgen mit Hilfe der gewöhnlichen elektromagnetischen Vorstellungen, nach welchen die Beschaffenheit einer von einem Atom ausgesandten Strahlung direkt von der Bewegung des Systems und von ihrer Auflösung in harmonische Komponenten bedingt ist, hat es sich nichtdestoweniger gezeigt, daß zwischen den verschiedenen Typen der möglichen Übergänge zwischen diesen Zuständen einerseits und den verschiedenen harmonischen Komponenten, in welche die Bewegung des Systems zerlegbar ist, andererseits eine weitgehende *Korrespondenz* stattfindet; und zwar so, daß die in Frage stehende Spektraltheorie gewissermaßen als eine rationelle Verallgemeinerung der Vorstellungen der gewöhnlichen Strahlungstheorie anzusehen ist.

* * *

Um die leitenden Gesichtspunkte so deutlich wie möglich hervortreten zu lassen, werde ich, bevor wir zur Betrachtung mehr komplizierter Typen von Serienspektren übergehen, zuerst das einfachste Spektrum betrachten, nämlich das *Serienspektrum des Wasserstoffs*. Bekanntlich besteht dieses Spektrum aus einer Anzahl von Linien, deren Schwingungszahlen sich mit großer Genauigkeit durch die Balmerische Formel

$$\nu = \frac{K}{n''^2} - \frac{K}{n'^2} \quad (5)$$

ausdrücken lassen, wo K eine Konstante und n' und n'' ganze Zahlen sind. Setzen wir $n'' = 2$, und lassen wir n' die Werte 3, 4, ... durchlaufen, so bekommen wir die wohlbekannte Serie von Wasserstofflinien im sichtbaren Spektrum; setzen wir $n'' = 1$ oder $n'' = 3$, so bekommen wir in gleicher Weise die im ultraviolettten und im ultraroten Teile des Spektrums beobachteten Spektralserien. Wenden wir uns jetzt dem Wasserstoffatome zu, so werden wir nach den Rutherford'schen Anschauungen annehmen, daß es einfach aus einem positiv

geladenen Kerne besteht, um welchen sich ein einziges Elektron bewegt. Der Einfachheit halber werden wir die Kernmasse als unendlich im Verhältnis zur Elektronenmasse ansehen und ferner auch von den kleinen Änderungen in der Bewegung absehen, welche die von der Relativitätstheorie geforderte Veränderlichkeit der Masse des Elektrons mit seiner Geschwindigkeit bedingt. Unter diesen Annahmen wird das Elektron nach den gewöhnlichen mechanischen Vorstellungen eine geschlossene elliptische Bahn beschreiben mit dem Kerne in dem einen Brennpunkte, und die Umlaufszahl ω und die große Achse $2a$ dieser Bahn werden durch die folgenden einfachen Formeln, die den Keplerschen Gesetzen Ausdruck geben, mit der Energie des Systems verknüpft sein:

$$\omega = \sqrt{\frac{2 W^3}{\pi^2 e^4 m}}, \quad 2a = \frac{e^2}{W}, \quad (6)$$

wo e die Ladung und m die Masse des Elektrons ist, während W die Arbeit vorstellt, welche erforderlich ist, um das Elektron unendlich weit vom Kerne zu entfernen. Durch die Einfachheit dieser Formeln wird man angeregt, sie zu einer Erklärung des Wasserstoffspektrums heranzuziehen, was aber nicht möglich ist, solange wir unsere Betrachtungen auf der klassischen Strahlungstheorie stützen. Nach dieser Theorie kann man ja nicht einmal verstehen, daß der Wasserstoff ein aus scharfen Linien bestehendes Spektrum emittiert; denn da ω sich mit W ändert, müßten wir annehmen, daß die Schwingungszahl des ausgesandten Lichtes sich kontinuierlich bei der Ausstrahlung ändern sollte. Die Sachlage gestaltet sich aber anders, wenn wir das Problem von den oben angeführten Vorstellungen der Quantentheorie aus betrachten. Bilden wir nämlich für jede Linie das Produkt $h\nu$, indem wir beide Seiten von (5) mit h multiplizieren, so werden wir, da die rechte Seite der so entstandenen Relation sich als die Differenz zweier einfachen Ausdrücke schreiben läßt, durch einen Vergleich mit der Formel (4) zu der Annahme geführt, daß die einzelnen Linien des Spektrums bei Übergängen zwischen je zwei, einer unendlichen Reihe angehörnden, stationären Zuständen ausgesandt werden, wo die Energie in dem n ten Zustand bis auf eine willkürliche Konstante durch

$$E_n = - \frac{K h}{n^2} \quad (7)$$

bestimmt ist. Das negative Zeichen ist hier gewählt, weil die Energie des Atomes am einfachsten gekennzeichnet wird durch die zum Entfernen des Elektrons erforderliche Arbeit, welche oben mit W bezeichnet wurde. Setzen wir nun in die Formeln (6) für W nach (7) einfach

Kh/n^2 ein, so bekommen wir für Umlaufszahl und große Achse in dem n ten stationären Zustande:

$$\omega_n = \frac{1}{n^3} \sqrt{\frac{2h^3 K^3}{\pi^2 e^4 m}}, \quad 2a_n = \frac{n^2 e^2}{hK}. \quad (8)$$

Wir könnten uns nun die Aufgabe stellen, zu untersuchen, wie die durch diese Formeln beschriebenen Bewegungen sich zu den ausgezeichneten Zuständen eines Planckschen Oszillators verhalten. Wir wollen hier jedoch nicht näher auf diese Frage eingehen, deren rationelle Behandlung zu einer theoretischen Bestimmung der Konstanten K zu führen imstande ist, sondern wir wollen jetzt zeigen, wie eine solche Bestimmung durch einen einfachen Vergleich zwischen dem emittierten Spektrum und den Bewegungen in den stationären Zuständen erreicht werden kann; ein Vergleich, der uns zugleich zum obenerwähnten Korrespondenzprinzip führen wird.

Nach unserer Annahme wird jede Wasserstofflinie bei einem Übergang zwischen zwei Zuständen des Atoms ausgesandt, die verschiedenen Werten von n entsprechen und für welche, wie die Formeln (8) zeigen, die Umlaufszahl und die große Achse der Bahn ganz verschieden sein können; indem zugleich mit der Abnahme der Energie des Atomes während des Strahlungsvorganges die große Achse der Bahn des Elektrons abnimmt und seine Umlaufszahl zunimmt. Im allgemeinen ist daher die Möglichkeit ausgeschlossen, eine den gewöhnlichen Strahlungsvorstellungen entsprechende Beziehung zwischen der Umlaufszahl des Elektrons und der Schwingungszahl der Strahlung zu erhalten. Betrachten wir jedoch das Verhältnis der Umlaufszahlen von zwei stationären Zuständen, die gegebenen Werten für n' und n'' entsprechen, so sehen wir, daß dieses Verhältnis sich der Einheit nähert, wenn n' und n'' allmählich wachsen, während zu gleicher Zeit die Differenz $n' - n''$ unverändert bleibt. Es eröffnet sich uns daher eine Möglichkeit, eine Grundlage für einen Vergleich mit den Vorstellungen der üblichen Strahlungstheorie zu bekommen, wenn wir solche Übergänge betrachten, die großen Werten für n' und n'' entsprechen. Für die Schwingungszahl der Strahlung, die bei einem Übergang ausgestrahlt wird, erhalten wir nach (5)

$$\nu = \frac{K}{(n'')^2} - \frac{K}{(n')^2} = (n' - n'') K \frac{n' + n''}{(n')^2 (n'')^2}. \quad (9)$$

Wenn nun die Zahlen n' und n'' groß sind im Verhältnis zu ihrer Differenz, so sehen wir, daß mit Rücksicht auf (8) dieser Ausdruck näherungsweise geschrieben werden kann:

$$\nu \sim (n' - n'') \omega \sqrt{\frac{2\pi^2 e^4 m}{Kh^3}}, \quad (10)$$

wo ω die Umlaufszahl in dem einen oder anderen der beiden Zustände bedeutet. Weil $n' - n''$ eine ganze Zahl ist, sehen wir, daß der erste Teil dieses Ausdruckes, d. h. $(m' - n'')\omega$ mit der Schwingungszahl einer der harmonischen Komponenten, in welche die elliptische Bewegung zerlegbar ist, zusammenfällt. Bekanntlich kann nämlich für jede periodische Bewegung mit der Periodenzahl ω die Verschiebung ξ der Partikeln des Systems in einer vorgegebenen Richtung des Raumes durch eine trigonometrische Reihe von der Form

$$\xi = \sum C_\tau \cos 2\pi(\tau\omega t + c_\tau) \quad (11)$$

als Funktion der Zeit dargestellt werden, wo die Summation über alle positiven ganzzahligen Werte von τ zu erstrecken ist.

Wir sehen also, daß die Schwingungszahl der Strahlung, die ausgesandt wird bei einem Übergang zwischen zwei stationären Zuständen, bei denen die Zahlen n' und n'' groß sind im Verhältnis zu ihrer Differenz, mit der Schwingungszahl einer der Komponenten der Strahlung, die auf Grund der Bewegung des Atoms in diesen Zuständen nach den üblichen Strahlungsvorstellungen erwartet werden sollte, zusammenfallen wird, wenn der letzte Faktor auf der rechten Seite der Formel (10) gleich 1 ist. Diese Bedingung, die identisch ist mit der Bedingung

$$K = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3}, \quad (12)$$

erweist sich nun tatsächlich als erfüllt, wenn man für K den aus Messungen des Wasserstoffspektrums gefundenen Wert einsetzt und für e , m und h die durch direkte Versuche für diese Größen bestimmten Werte benutzt. Durch diese Übereinstimmung haben wir offenbar eine *Verbindung zwischen dem Spektrum und dem Atommodelle des Wasserstoffs* erhalten, die so innig ist, wie man es nur hoffen konnte, wenn man sich den grundsätzlichen Unterschied zwischen den Vorstellungen der Quantentheorie und der üblichen Strahlentheorie vor Augen hält.

Wollen wir nun den Zusammenhang, den wir zwischen den nach der Quantentheorie und den nach den Voraussetzungen der üblichen Strahlungstheorie zu erwartenden Spektren in dem Gebiet, wo die stationären Zustände nur wenig voneinander abweichen, nachgewiesen haben, näher betrachten. Wie gezeigt, stimmen in diesem Gebiete die nach beiden Methoden berechneten Schwingungszahlen der Spektrallinien überein; wir dürfen aber nicht vergessen, daß der Mechanismus der Ausstrahlung in den beiden Fällen so verschieden wie nur denkbar ist. Während die verschiedenen Komponenten der vom Atome ausgesandten Strahlung, welche den verschiedenen harmonischen

Schwingungskomponenten der Bewegung entsprechen, nach der üblichen Strahlungstheorie zu einer und derselben Zeit ausgestrahlt werden, und zwar in einem relativen Intensitätsverhältnisse, das direkt durch das Verhältnis der Amplituden dieser Schwingungen bedingt ist, gestaltet sich die Sache nach der Auffassung der Quantentheorie vollständig anders. Nach der letzteren werden die verschiedenen Spektrallinien bei ganz verschiedenen Vorgängen ausgestrahlt, welche in Übergängen von einem stationären Zustande nach verschiedenen naheliegenden stationären Zuständen bestehen, in solcher Weise, daß die Strahlung, welche dem τ ten „Obertone“ entspricht, bei einem Übergange, für den $n' - n'' = \tau$ ist, ausgesandt wird. Die relative Intensität, mit der die einzelnen Linien ausgestrahlt werden, hängt somit von der relativen Wahrscheinlichkeit für das Stattfinden der verschiedenen Übergänge ab. Wenn wir nun nach einer tieferen Bedeutung der nachgewiesenen Korrespondenz fragen, werden wir naturgemäß erstens dazu geführt, zu erwarten, daß die Korrespondenz nicht nur in einer Übereinstimmung der nach den beiden Methoden bestimmten Schwingungszahlen der Spektrallinien bestehen wird, sondern auch für ihre *Intensitäten* Geltung haben wird; eine Erwartung, die damit gleichbedeutend ist, daß in dem betreffenden Gebiet die relative *Wahrscheinlichkeit* eines bestimmten Übergangs zwischen zwei stationären Zuständen in leicht anzugebender Weise mit der Amplitude der entsprechenden harmonischen Komponente der Bewegung verknüpft ist.

Eine weitere Betrachtung führt uns nun dazu, in diesem eigentümlichen Zusammenhange ein *allgemeines Gesetz für das Zustandekommen der Übergänge zwischen stationären Zuständen* zu erblicken, und zwar in solcher Weise, daß man annehmen darf, daß die Möglichkeit eines Überganges zwischen zwei gegebenen stationären Zuständen mit der Anwesenheit einer gewissen harmonischen Komponente in der Bewegung des Systems verknüpft ist. Wegen der Tatsache, daß der Zahlenwert der Amplitude dieser Komponente in den zwei in Betracht kommenden stationären Zuständen ganz verschieden sein kann, wenn die Zahlen n' und n'' nicht groß im Verhältnis zu ihrer Differenz sind, müssen wir jedoch darauf vorbereitet sein, daß der exakte Zusammenhang zwischen der Wahrscheinlichkeit eines Überganges und der Amplitude der entsprechenden harmonischen Schwingungskomponente in der Bewegung sich im allgemeinen verwickelt gestalten wird, ebenso wie die Verbindung zwischen der Schwingungszahl der Strahlung und derjenigen der betreffenden Komponente. Von diesem Gesichtspunkte aus werden wir z. B. dazu geführt, in der grünen Linie H_β des Wasserstoffspektrums, die einem Übergang vom vierten nach dem

zweiten Zustande entspricht, in gewisser Weise eine „Oktave“ der roten Linie H_α , der ein Übergang von dem dritten nach dem zweiten Zustand entspricht, zu erblicken, wenn auch die Schwingungszahl der ersteren keineswegs doppelt so groß ist wie die der letzteren. Wir dürfen nämlich den Vorgang, der das Auftreten der erwähnten Linie bewirkt, als bedingt betrachten durch die Anwesenheit einer harmonischen Schwingung in der Bewegung des Atoms, die sich wie eine Oktave zu derjenigen Schwingung verhält, von welcher die Möglichkeit eines Vorganges, der zur Aussendung von H_α führt, bedingt ist.

Bevor wir zur Betrachtung anderer Spektre übergehen, wo wir reiche Anwendungen für den erwähnten Gesichtspunkt finden werden, will ich noch kurz eine interessante Anwendung auf die Theorie des Planckschen Oszillators erwähnen. Berechnen wir aus (1) und (4) die Schwingungszahl, die einem Übergange zwischen zwei ausgezeichneten Zuständen eines solchen Oszillators entsprechen würde, so finden wir

$$\nu = (n' - n'')\omega, \quad (13)$$

wo n' und n'' die Zahlen sind, durch welche die bezüglichen Zustände gekennzeichnet werden. Da nun, wie schon erwähnt, es eine wesentliche Annahme der Planckschen Theorie war, daß die vom Oszillator emittierte und absorbierte Strahlung immer gleich ω ist, so sehen wir, daß diese Annahme der Behauptung äquivalent ist, daß beim Oszillator im Gegensatz zum Wasserstoffatom nur Übergänge zwischen zwei aufeinander folgenden stationären Zuständen möglich sind. Nach dem oben entwickelten Gesichtspunkte war dies aber gerade zu erwarten, da wir danach annehmen müssen, daß der in Frage stehende Unterschied zwischen dem Oszillator und dem Wasserstoffatom davon herrührt, daß die Bewegung des ersteren, im Gegensatz zum letzteren, einen rein harmonischen Charakter besitzt. Wir sehen also, daß es formell möglich ist, eine Strahlungstheorie aufzubauen, wo das Wasserstoffspektrum und das einfache Spektrum eines Planckschen Oszillators sich vollständig analog verhalten. Freilich läßt sich aber diese Theorie nur für ein System von einem so einfachen Charakter wie den Oszillator durch eine und dieselbe Bedingung formulieren, während in dem allgemeinen Falle diese Bedingung sich in zwei spaltet; die eine betreffend die Festsetzung der Bewegung in den stationären Zuständen, die andere betreffend die Frequenz der bei einem Übergange zwischen diesen Zuständen ausgesandten Strahlung.

Gehen wir jetzt zur Betrachtung der *Serienspektren der Elemente höherer Atomnummern* über, so zeigen sie einen mehr verwickelten Bau als das Wasserstoffspektrum. Bekanntlich hat man jedoch für die Spektren vieler Elemente einfache Gesetze gefunden, die eine bemerkenswerte Analogie mit der Balmerschen Formel für das Wasserstoffspektrum zeigen. Nach Rydberg und Ritz können die Schwingungszahlen für die Serienspektren dieser Elemente durch eine Formel vom Typus

$$\nu = f_{k''}(n'') - f_{k'}(n') \quad (14)$$

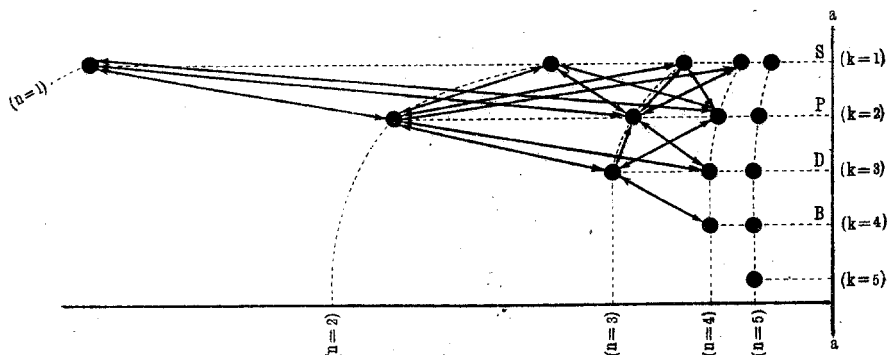
ausgedrückt werden, wo n' und n'' zwei ganze Zahlen sind und $f_{k'}$ und $f_{k''}$ zwei Funktionen bedeuten, und zwar innerhalb einer Reihe von gewissen für das bezügliche Element charakteristischen Funktionen, die in einfacher Weise mit n variieren und insbesondere für große Werte von n gegen 0 konvergieren. Die verschiedenen Serien von Linien werden durch diese Formel dargestellt, wenn man das erste Glied $f_{k''}(n'')$ auf der rechten Seite konstant hält und in der Funktion $f_{k'}(n')$ im zweiten Gliede eine Reihe von wachsenden aufeinander folgenden ganzen Zahlen für n' einsetzt. Nach dem sogenannten Ritzschen *Kombinationsprinzip* bekommt man das vollständige Spektrum, wenn man in der Formel (14) für $f_{k'}(n')$ und für $f_{k''}(n'')$ jede Kombination von zwei Werten aus der Gesamtheit aller Größen $f_k(n)$ nimmt.

Die Tatsache, daß die Schwingungszahl jeder Linie des Spektrums als die Differenz von zwei einfachen, von ganzen Zahlen abhängigen Ausdrücken geschrieben werden kann, führt nun nach unserer Auffassung über den Strahlungsvorgang direkt zu der Annahme, daß die mit h multiplizierten Glieder auf der rechten Seite einfach der Energie in den verschiedenen stationären Zuständen des Atoms gleichgesetzt werden können. Der Umstand aber, daß in den Spektren der anderen Elemente, im Gegensatz zum Wasserstoffspektrum, nicht eine einzige Funktion, sondern eine Anzahl verschiedener Funktionen von n auftritt, zwingt uns, für die Atome dieser Elemente die Existenz nicht einer einzigen Reihe, sondern einer Anzahl von Reihen stationärer Zustände anzunehmen, für welche die Energie im n ten Zustand der k ten Reihe bis auf eine willkürliche Konstante durch

$$E_k(n) = -h \cdot f_k(n) \quad (15)$$

gegeben wird. Diese verwickeltere Beschaffenheit der Gesamtheit der stationären Zustände der Atome von Elementen mit höherer Atomnummer ist es nun gerade, was wir erwarten mußten nach dem Zusammenhange zwischen den nach der Quantentheorie berechneten Spektren und der Zerlegung der Bewegungen des Atoms in harmonische

Schwingungen. Von diesem Gesichtspunkte aus können wir nämlich, wie wir im vorhergehenden gesehen haben, den einfachen Charakter der Gesamtheit der stationären Zustände des Wasserstoffatoms als am innigsten verknüpft mit dem einfachen periodischen Charakter der Bewegung dieses Atoms ansehen. Was die anderen Elemente betrifft, wo das neutrale Atom mehr als ein Elektron enthält, finden wir viel verwickeltere Bewegungen und einen mehr verwickelten Charakter ihrer Auflösung in harmonische Schwingungen, und wir müssen daher auch eine verwickeltere Gesamtheit von stationären Zuständen erwarten, um eine entsprechende Beziehung zwischen den Bewegungen des Atoms und dem durch die Frequenzbedingung bestimmten Spektrum zu erhalten. Im folgenden werden wir auch sehen, wie es möglich ist, diese Korrespondenz im einzelnen zu verfolgen, und wie wir auf diesem Wege zu einer unmittelbaren Aufklärung der Dunkelheit gelangen, die bei der Anwendung des Kombinationsprinzips geherrscht hat, wegen der scheinbaren Launenhaftigkeit des Auftretens der nach diesem Prinzip vorausgesagten Linien.



Theoretisches Schema des Zustandekommens des Serienspektrums von Natrium.

In der Figur ist eine Übersicht über die stationären Zustände, welche auf dem besprochenen Wege für das Natriumatom bestimmt werden können, dargestellt. Die Zustände sind gekennzeichnet durch schwarze Punkte, welche so gezeichnet sind, daß ihr Abstand von der vertikalen Linie aa dem numerischen Werte der ihnen zukommenden Energie proportional ist. Die in der Figur eingezeichneten Pfeile bezeichnen weiter die Übergänge, die der Aussendung derjenigen Spektrallinien des Natriumspektrums entsprechen, die unter gewöhnlichen Anregungsbedingungen auftreten. Die Art, wie hier die Zustände in horizontalen Reihen angeordnet sind, entspricht dabei ganz der üblichen Anordnung der sogenannten „Spektraltermen“ in den spektroskopischen

Tabellen. So entsprechen die Zustände in der ersten mit S bezeichneten Horizontalreihe dem variablen Gliede in dem Ausdruck für die sogenannte „scharfe Nebenserie“, die bei Übergängen von diesen Zuständen nach dem ersten Zustand in der zweiten Zeile ausgestrahlt wird. Die mit P bezeichneten Zustände entsprechen dem variablen Gliede in der sogenannten „Hauptserie“ (Prinzipalserie), die mit Übergängen von diesen Zuständen nach dem ersten Zustande der ersten mit S bezeichneten Zeile verknüpft ist. Endlich entsprechen die D -Zustände dem variablen Gliede in der „diffusen Nebenserie“, die ebenso wie die scharfe Nebenserie bei Übergängen nach dem ersten Zustande in der zweiten Zeile ausgestrahlt wird, während die B -Zustände dem variablen Gliede in der sogenannten Bergmann-Serie entsprechen, welche mit Übergängen nach dem ersten Zustande der dritten Zeile verknüpft ist. Die Art, wie die verschiedenen Reihen im Verhältnis zueinander angeordnet sind, soll zur Illustration der mehr detaillierten Theorie, auf die wir später eingehen wollen, dienen. Die erwähnte scheinbare Launenhaftigkeit des Kombinationsprinzips besteht in dem von uns betrachteten Falle darin, daß unter gewöhnlichen Anregungsbedingungen nicht alle Linien, die zu denkbar möglichen Kombinationen der Termen des Natriumspektrums gehören, auftreten, sondern nur solche, die in der Figur durch Pfeile angedeutet sind.

Die allgemeine Frage nach der Festlegung der stationären Zustände für ein Atom, das mehrere Elektronen enthält, bietet Schwierigkeiten tiefgehenden Charakters dar, die von ihrer vollständigen Lösung vielleicht noch weit entfernt sind. Es ist jedoch möglich, unmittelbar Einsicht in die an der Aussendung der Serienspektren beteiligten stationären Zustände zu erhalten, wenn man die empirisch aufgedeckten Gesetzmäßigkeiten für die Spektraltermen heranzieht. Nach dem bekannten von Rydberg gefundenen Gesetz sind für die von den Elementen unter gewöhnlichen Anregungsbedingungen ausgesandten Serienspektren die in der Formel (14) auftretenden Funktionen $f_k(n)$ in der Form

$$f_k(n) = \frac{K}{n^2} \varphi_k(n) \quad (16)$$

zu schreiben, wo $\varphi_k(n)$ eine Funktion bedeutet, die für große Werte von n nach 1 konvergiert, während K die gleiche Konstante ist, die in der Formel (5) für das Wasserstoffspektrum auftritt. Dieses Resultat muß nämlich offenbar so gedeutet werden, daß das Atom in den betreffenden stationären Zuständen neutral ist, und daß eines von den Elektronen sich um den Kern in einer Bahn bewegt, deren

Dimensionen im Verhältnis zum Abstände der anderen Elektronen vom Kerne groß sind. Wir sehen ja, daß in diesem Falle die elektrische Kraft, die auf das äußere Elektron einwirkt, und die von dem Kerne und den inneren Elektronen herrührt, in erster Annäherung dieselbe sein wird wie diejenige, welche auf das Elektron im Wasserstoffatom einwirkt, und die Annäherung wird um so besser sein, je größer die Bahn ist.

Wegen der beschränkten Zeit werde ich hier nicht näher darauf eingehen, wie diese Erklärung des allgemeinen Auftretens der Rydbergschen Konstante in den von den Elementen unter gewöhnlichen Umständen ausgesandten Serienspektren, den sogenannten „Bogenspektren“, in überzeugender Weise gestützt wird durch die Untersuchung der sogenannten „Funktenspektren“, welche die Elemente bei besonders starken elektrischen Entladungen aussenden, und welche nicht von neutralen, sondern von ionisierten Atomen herrühren. Im Hinblick auf die folgenden Betrachtungen werde ich jedoch kurz andeuten, wie nicht nur die Grundvorstellungen der Theorie, sondern auch die Annahme, daß in den den Spektren entsprechenden stationären Zuständen ein Elektron sich in einer Bahn um die anderen herum bewegt, durch die Untersuchungen über selektive Absorption und über die Anregung von Spektrallinien durch Bombardement der Atome mit Elektronen in sehr interessanter Weise gestützt wird.

Ebenso wie wir angenommen haben, daß jede Emission von Strahlung bei einem Übergang von einem stationären Zustand höheren nach einem solchen geringeren Energieinhaltes stattfindet, müssen wir uns vorstellen, daß jede *Absorption von Strahlung* seitens des Atoms mit einem solchen Übergang in entgegengesetzter Richtung verknüpft ist. Damit ein Element Licht, das einer gegebenen Linie seines Serienspektrums entspricht, absorbieren kann, ist es also erforderlich, daß Atome des betreffenden Elementes sich in demjenigen der beiden zur Linie gehörigen stationären Zustände befinden, der die geringere Energie besitzt. Betrachten wir nun ein Element, dessen Atome in gasförmiger Phase sich nicht zu Molekülen zusammentenschließen, so müssen wir annehmen, daß in dieser Aggregatform unter gewöhnlichen Umständen beinahe alle Atome sich in demjenigen stationären Zustände befinden, in welchem der Energiewert der kleinst mögliche ist, und welchen wir als den *normalen Zustand* bezeichnen wollen. Wir müssen daher erwarten, daß das Absorptionsspektrum eines einatomigen Gases nur diejenigen Linien des Serienspektrums des betreffenden Elementes enthält, deren Emission Übergängen nach dem normalen Zustande entspricht. Dies wird nun vollkommen bei den Spektren

der Alkalimetalle bestätigt, indem z. B. Natriumdampf im Absorptionsspektrum bekanntlich nur die der Hauptserie entsprechenden Linien aufweist, welche Serie, wie bei der Beschreibung unserer Figur erwähnt wurde, eben Übergängen nach dem Zustande kleinster Energie entspricht. Eine weitere Stütze für die erwähnten Vorstellungen über den Absorptionsvorgang bekommen wir von Versuchen über die sogenannte *Resonanzstrahlung*. Wie zuerst von Wood gezeigt wurde, bekommt Natriumdampf, wenn er mit Licht, dessen Frequenz dem ersten Gliede der Hauptserie — der bekannten gelben Linie — entspricht, bestrahlt wird, die Fähigkeit, wieder eine Strahlung auszusenden, die einfach nur aus dem Lichte dieser Linie besteht. Nach unseren Vorstellungen wird dieses Phänomen dadurch erklärt, daß das Natriumatom durch die Bestrahlung aus dem normalen Zustande in den ersten Zustand in der zweiten Zeile übergeführt wird; und der Umstand, daß in den Versuchen die Resonanzstrahlung nicht denselben Polarisationsgrad wie das einfallende Licht aufweist, steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit unserer Annahme, daß die Strahlung des bestrahlten Dampfes nicht von einer Resonanz im Sinne der üblichen Strahlungstheorie herrührt, sondern von einem Prozesse, dessen Verlauf nicht unmittelbar von dem bei der Bestrahlung hervorgerufenen Vorgang abhängt. Das Phänomen der Resonanzstrahlung der gelben Natriumlinie ist jedoch nicht so ganz einfach, wie bis jetzt angedeutet, denn bekanntlich besteht diese Linie sowie die anderen Linien des Natriumspektrums aus zwei naheliegenden Komponenten. In der gewöhnlichen Darstellungsweise der Spektren durch Spektraltermen wird diesem Umstande dadurch Ausdruck gegeben, daß die Terme, die dem variablen Gliede der Hauptserie entsprechen, nicht einfach sind, sondern durch je zwei ein wenig voneinander verschiedene Zahlen vertreten werden. Nach unseren Vorstellungen über das Entstehen des Natriumspektrums bedeutet dies, daß die stationären Zustände, die der zweiten Zeile in der Figur entsprechen und die mit P bezeichnet sind — im Gegensatz zu den Zuständen S der ersten Zeile — nicht einfach sind, sondern daß jeder Stelle dieser Zeile zwei stationäre Zustände zuzuordnen sind, deren Energiewerte aber nur so wenig voneinander abweichen, daß sie bei dem angenommenen Maßstab in der Figur nicht durch getrennte Punkte veranschaulicht werden können. Die Emission (und Absorption) der zwei Komponenten der gelben Linie sind daher mit zwei verschiedenen Prozessen verbunden, was auch schön in den weiteren Versuchen von Wood und Dunoyer zutage tritt, indem diese Verfasser zeigen konnten, daß, wenn Natriumdampf nur mit dem Lichte der einen der

beiden Komponenten der gelben Linie bestrahlt wird, die Resonanzstrahlung, wenigstens bei niedrigem Druck, nur aus dem Lichte derselben Komponente bestehen wird, entsprechend einer Rückkehr nach dem normalen Zustande von jenem der beiden naheliegenden Zustände, in welchen das Atom bei der Bestrahlung übergeführt war. Diese Versuche sind später von Strutt fortgesetzt und auf Bestrahlung mit Licht, das der zweiten Linie in der Hauptserie entspricht, ausgedehnt worden. Strutt fand vorerst, daß bei Bestrahlung mit dieser Linie die Resonanzstrahlung, anscheinend nur zum geringeren Teil, aus Licht derselben Schwingungszahl wie die auffallende Linie bestand, zum größten Teil aber aus Licht, das der gelben Linie entspricht. Dieses Resultat, das nach den üblichen Vorstellungen über Resonanz sehr überraschend vorkommen muß, da, wie Strutt hervorhebt, kein rationelles Verhältnis zwischen den Schwingungszahlen der ersten und der zweiten Linie der Hauptserie besteht, ist indessen nach unserer Anschauung leicht zu erklären. Wenn das Atom in den zweiten Zustand der zweiten Zeile übergeführt ist, so sind, wie aus der Figur zu sehen ist, außer der Rückkehr in den normalen Zustand noch zwei andere mit Strahlung verbundene Übergänge möglich, nämlich die Übergänge zum zweiten Zustand der ersten Zeile und zum ersten Zustand der dritten Zeile. Wie es die Versuche wahrscheinlich machen, müssen wir nun annehmen, daß der zweitgenannte von diesen drei Übergängen, der der Aussendung einer ultraroten Linie entspricht, welche bei der gegebenen Versuchsanordnung nicht beobachtet werden konnte, der wahrscheinlichste ist; eine Annahme, für welche wir auch später aus theoretischen Betrachtungen Gründe angeben werden. Wenn nun aber das Atom in den zweiten Zustand der ersten Zeile gekommen ist, gibt es nur einen möglichen Übergang, der gleichfalls mit der Aussendung einer ultraroten Linie verbunden ist, nämlich den nach dem ersten Zustande in der zweiten Zeile, und von diesem Zustand aus wird bei dem darauffolgenden Übergang nach dem normalen Zustande die gelbe Linie ausgesandt. In schönster Übereinstimmung mit diesem Schema fand Strutt weiter ein anderes gleichfalls überraschendes Resultat, nämlich daß das gelbe Resonanzlicht, das auf die erwähnte Weise hervorgerufen wurde, aus beiden Komponenten der ersten Linie der Hauptserie zu bestehen schien, selbst wenn die Bestrahlung des Dampfes mit Licht, das nur der einen Komponente der zweiten Linie der Hauptserie entsprach, vorgenommen wurde. Dies ist es nun gerade, was wir erwarten mußten, weil das Atom, wenn es auf seiner Rückkehr nach dem normalen Zustand in einem Zustand der ersten Zeile (in welcher, wie erwähnt,

alle Zustände einfach sind) angelangt ist, jede Möglichkeit verloren hat, später eine Andeutung davon zu zeigen, von welchem der beiden Zustände, die der zweiten Stelle in der zweiten Zeile entsprechen, es ursprünglich gekommen ist.

Während alle diese Folgerungen einfach aus dem Schema, das der formellen Erklärung der Spektren zugrunde liegt, hergeleitet werden konnten, bekommt man durch die Tatsache, daß Natriumdampf, außer der den Linien der Hauptserie entsprechenden Absorption, eine *selektive Absorption in einem kontinuierlichen Spektralgebiete*, das an der Grenze dieser Linienserie anfängt und sich weiter ins Ultraviolett fortsetzt, aufweist, eine schlagende Bestätigung für die weitere Annahme, daß es sich bei der Absorption der Linien der Natriumhauptserie um eine Reihe von Übergängen handelt, für welche in dem Endzustand des Atoms eines von den Elektronen in immer größeren Bahnen sich um den Kern und die anderen Elektronen herumbewegt. Man muß sich nämlich vorstellen, daß diese Absorption Übergängen vom normalen Zustande nach solchen Zuständen entspricht, in denen das äußere Elektron imstande ist, sich unendlich weit vom Kerne zu entfernen. Ein solcher Vorgang zeigt also eine vollständige Analogie mit dem *photoelektrischen Effekte*, der bei der Bestrahlung einer Metallplatte mit Licht auftritt, und bei dem man bekanntlich beliebige Geschwindigkeiten der ausgesandten Elektronen bekommen kann, wenn man nur das Metall mit Licht einer passend gewählten Schwingungszahl bestrahlt, die doch immer über einer gewissen vom Metall abhängigen Grenze liegen muß, welche nach der Einsteinschen Theorie in einfacher Weise mit der Energie, die notwendig ist, um ein Elektron aus dem Metall in den umgebenden Raum zu bringen, verknüpft ist.

Die allgemeine oben behandelte Vorstellung über das Zustandekommen der Emissions- und Absorptionsspektren wird ferner in äußerst interessanter Weise bestätigt durch Versuche über *Anregung von Spektrallinien und Ionisation durch Elektronenstoß*. Der Anlaß zum entscheidenden Fortschritt auf diesem Gebiete wurde durch die bekannten Versuche von Franck und Hertz gegeben. Diese Forscher erreichten ihre ersten bedeutsamen Resultate bei ihren Versuchen mit Quecksilberdampf, welcher ganz besondere Eigenschaften besitzt, die solche Versuche sehr erleichtern. Wegen der großen Wichtigkeit der Resultate sind aber diese Versuche von den genannten Verfassern selbst wie auch von anderen Physikern ausgedehnt worden auf die meisten Gase und Metalle in Dampfform. Mit Hilfe der Figur werde ich kurz die Resultate für den Fall, daß wir mit Natriumdampf zu tun haben, illustrieren. Es wurde gefunden, daß die Elektronen beim Anprallen

an die Atome mit unveränderter Geschwindigkeit zurückgeworfen wurden, wenn ihre Geschwindigkeit einer kinetischen Energie entsprach, die kleiner war als diejenige, welche verbraucht werden muß, um das Atom aus dem normalen Zustand in den stationären Zustand nächstkleinster Energie überzuführen; d. h., in dem Falle des Natriumdampfes, aus dem ersten Zustand in der ersten Zeile nach dem ersten Zustand in der zweiten Zeile. Sobald jedoch das Elektron eine kinetische Energie besitzt, welche ebenso groß ist als die in Betracht kommende Energiedifferenz, tritt ein ganz neuer Typus von Zusammenstößen auf, bei dem das Elektron seine ganze kinetische Energie verliert, während zugleich der Dampf zur Aussendung einer Strahlung angeregt wird, die der gelben Linie entspricht, so wie man dies erwarten würde, wenn bei dem Zusammenstoß das Atom aus dem normalen Zustande nach dem erwähnten Zustande übergeführt wird. Eine Zeitlang herrschte einige Ungewißheit, inwiefern diese Erklärung richtig wäre, da es bei den Versuchen mit Quecksilberdampf sich gezeigt hatte, daß bei den entsprechenden Zusammenstößen stets auch Ionen im Dampf entstanden. Nach unserem Schema muß man jedoch erwarten, daß Ionen nur dann erzeugt werden können, wenn die kinetische Energie der Elektronen genügend groß ist, um das Atom aus dem normalen Zustand bis an die gemeinschaftliche Grenze der Zustände in den verschiedenen Reihen zu bringen. Spätere Versuche, besonders von den amerikanischen Forschern Davis und Goucher, haben aber dann auch dargetan, daß nur bei einer kinetischen Energie von der letztgenannten Größe Ionen direkt durch Zusammenstöße erzeugt werden können, und daß die obenerwähnte Ionisierung eine indirekte Wirkung war, die von dem photoelektrischen Effekte herrührte, der an den Metallteilen des Apparates durch die bei der Rückkehr der Quecksilberatome auf den normalen Zustand ausgesandte Strahlung hervorgerufen wurde. Bei der Betrachtung der Ergebnisse von Versuchen dieser Art kann man sich kaum dem Eindrücke entziehen, daß man hier einen direkten unabhängigen Nachweis für die Realität der ausgezeichneten stationären Zustände bekommen hat, zu deren Annahme wir bei der Betrachtung der Gesetzmäßigkeit der Spektren geführt wurden. Zur selben Zeit bekommt man auch einen schlagenden Eindruck von der Unzulänglichkeit unserer üblichen elektrodynamischen und mechanischen Vorstellungen bei der Beschreibung von Atomprozessen, nicht nur, wenn es sich um Strahlungsvorgänge, sondern auch, wenn es sich um solche Vorgänge handelt, wie Zusammenstöße zwischen freien Elektronen mit Atomen.

Aus dem bisher Gesagten geht es hervor, daß es möglich ist, auf Grund einfacher Betrachtungen einen gewissen Einblick in die Entstehung der Serienspektren der Elemente zu bekommen. Wenn wir nun aber in das Problem von der detaillierten Struktur dieser Spektren tiefer einzudringen versuchen, stoßen wir auf Schwierigkeiten, sobald wir bei den anderen Spektren in derselben Weise wie bei der Diskussion des Wasserstoffspektrums zu verfahren versuchen. Für Systeme, die nicht rein periodisch sind, ist es nämlich nicht möglich, genügende Auskunft über ihre Bewegungen in den stationären Zuständen aus dem Zahlenwerte für die Energie allein zu erhalten, weil zur Festsetzung des Charakters dieser Bewegung mehrere Bestimmungsstücke erforderlich sind. Dieselben Schwierigkeiten begegnen uns, wenn wir versuchen, die charakteristische Wirkung von äußeren Kraftfeldern auf das Wasserstoffspektrum im einzelnen zu erklären. Eine Grundlage zum weiteren Vordringen auf diesem Gebiet ist nun durch die Entwicklung der Quantentheorie in den letzten Jahren geschaffen worden, die zu der Ausbildung einer Methode geführt hat, welche eine Festsetzung der stationären Zustände erlaubt, nicht nur für den Fall einfach periodischer Systeme, sondern auch für gewisse Klassen von nicht-periodischen Systemen, nämlich für die sogenannten *bedingt periodischen Systeme*, deren Bewegungsgleichungen mittels „Separation von Variablen“ gelöst werden können. Bekanntlich lassen sich für Systeme dieser Art generalisierte Koordinaten in solcher Weise angeben, daß die Beschreibung der Bewegung mit Hilfe der Methoden der allgemeinen Dynamik sich auf die Betrachtung einer Anzahl generalisierter „Bewegungskomponenten“ zurückführen läßt, von denen eine jede der Änderung nur einer der benutzten Koordinaten während der Bewegung des Systems entspricht und daher in gewisser Hinsicht „unabhängig“ von den anderen betrachtet werden kann. Die erwähnte Methode zur Festsetzung der stationären Zustände besteht nun darin, daß jede dieser Bewegungskomponenten durch eine Bedingung festgelegt wird, die als eine direkte Verallgemeinerung der Bedingung (1) für einen Planckschen Oszillator aufzufassen ist, so daß die stationären Zustände im allgemeinen durch ebenso viele ganze Zahlen gekennzeichnet sind, wie die Anzahl von Freiheitsgraden des Systems beträgt. An dieser Entwicklung der Quantentheorie hat eine beträchtliche Zahl von Physikern teilgenommen, unter ihnen auch Planck selber. Auch möchte ich gern an dieser Stelle den wichtigen von Ehrenfest herrührenden Beitrag erwähnen, der sich auf die Grenzen für die Anwendbarkeit der Gesetze der Mechanik auf atomistische Vorgänge bezieht und neues Licht auf die Prinzipie wirft,

auf welchen die erwähnte Verallgemeinerung beruht. Den entscheidenden Fortschritt in der Anwendung der Quantentheorie auf Spektralfragen verdanken wir jedoch Sommerfeld und seinen Nachfolgern. In dem Folgenden werde ich indessen nicht näher auf die systematische Form, in welcher diese Autoren ihre Resultate dargestellt haben, eingehen. In einer Abhandlung, die vor kurzer Zeit in den Schriften der Kopenhagener Akademie erschienen ist, habe ich gezeigt, daß die Spektren, die man mit Hilfe der erwähnten Methoden für die Festsetzung stationärer Zustände unter Benutzung der durch Gleichung (4) formulierten Frequenzbedingung berechnet, mit den Spektren, die nach der üblichen Strahlungstheorie der Bewegung der Systeme entsprechen sollten, eine ähnliche Korrespondenz aufweisen wie diejenige, die wir bei Betrachtung des Wasserstoffspektrums im vorhergehenden kennen gelernt haben. Unter Heranziehung dieser *allgemeinen Korrespondenz* werde ich im restlichen Teile des Vortrages einen Gesichtspunkt anzudeuten versuchen, den ich in der erwähnten Abhandlung näher ausgeführt habe, und von welchem aus man die Theorie der Serienspektren und der Wirkungen, welche äußere Kraftfelder auf die Linien dieser Spektren ausüben, in einer Form darstellen kann, die als die natürliche Weiterentwicklung der vorhergehenden Betrachtungen angesehen werden darf, und die, wie es mir scheint, zur Betrachtung künftiger Aufgaben der Spektraltheorie besonders geeignet ist, weil sie einen unmittelbaren Einblick auch in solche Probleme erlaubt, wo wegen der Verwickeltheit der Bewegungen im Atome die obenerwähnten Methoden versagen.

Wir wollen nun sofort dazu übergehen, die Wirkung zu untersuchen, welche durch die Anwesenheit kleiner störender Kräfte auf das Spektrum des einfachen Systems, das aus einem sich um einen Kern bewegendem Elektron besteht, hervorgerufen wird. Der Einfachheit halber werden wir dabei, wie im vorhergehenden, bei der Betrachtung der Bewegung vorläufig die von der Relativitätstheorie geforderte Modifikation der gewöhnlichen mechanischen Gesetze, die in der Variation der Masse des Elektrons mit seiner Geschwindigkeit zum Ausdrucke kommt, vernachlässigen. Die Berücksichtigung der kleinen Änderungen der Bewegung, die von dieser Variation der Masse herrühren, ist zwar von größter Bedeutung für die Entwicklung der Sommerfeldschen Theorie gewesen, die ihren Ausgangspunkt in der Erklärung der sogenannten *Feinstruktur der Wasserstofflinien* nahm. Diese Erscheinung besteht darin, daß jede Wasserstofflinie, wenn sie mit Instrumenten von sehr großem Auflösungsvermögen beobachtet wird, sich als aus nahe aneinander liegenden Komponenten

bestehend erweist, und ist durch die Tatsache bedingt, daß die Bewegung des Wasserstoffatoms, wenn man die erwähnte Variation der Masse berücksichtigt, ein wenig von einer Keplerbewegung abweicht, und zwar so, daß die Bahn des Elektrons nicht mehr ganz genau periodisch ist. Die in Frage stehende Abweichung von einer Keplerbewegung ist aber sehr klein, verglichen mit den Störungen in der Bewegung des Wasserstoffatoms, die von der Anwesenheit der äußeren Kräfte, mit welchen man in Experimenten über den Stark- und Zeeman-Effekt zu tun hat, hervorgerufen werden, als auch im Vergleich mit der störenden Wirkung, die die Anwesenheit der inneren Elektronen in den Atomen der anderen Elemente auf die Bewegung des äußeren Elektrons ausübt. Die Vernachlässigung der Veränderlichkeit der Masse wird deshalb keinen wesentlichen Einfluß haben auf die Erklärung des Charakters dieser Effekte sowie auf die Erklärung des in dem Vorhergehenden besprochenen Unterschiedes zwischen dem Wasserstoffspektrum und den Spektren der anderen Elemente.

Wir wollen also wie vorher die Bewegung des Wasserstoffatoms, wenn es ungestört ist, als rein periodisch ansehen und an erster Stelle nach den stationären Zuständen, die dieser Bewegung entsprechen, fragen. Zunächst wird die Energie in diesen Zuständen durch den oben aus dem Wasserstoffspektrum hergeleiteten Ausdruck (7) bestimmt sein. Bei gegebener Energie des Systems ist weiter, wie erwähnt, die große Achse der elliptischen Bahn des Elektrons und dessen Umlaufzahl bestimmt. Führen wir in die Formeln (7) und (8) den durch (12) gegebenen Ausdruck für K ein, so bekommen wir für Energie, große Achse und Umlaufzahl im n ten stationären Zustand des ungestörten Atoms die Ausdrücke:

$$E_n = -W_n = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2}, \quad 2a_n = n^2 \frac{h^2}{2\pi^2 e^2 m}, \quad \omega_n = \frac{1}{n^3} \frac{4\pi^2 e^4 m}{h^3}. \quad (17)$$

Was die Gestalt der Bahn anbelangt, müssen wir ferner annehmen, daß sie in den stationären Zuständen des ungestörten Systems unbestimmt bleibt, derart, daß die Exzentrizität der Bahn kontinuierlich variierende Werte annehmen kann. Dies wird nicht nur unmittelbar durch das Korrespondenzprinzip angedeutet, weil die Umlaufzahl nur von der Energie und nicht von der Exzentrizität bestimmt wird, sondern auch durch die Tatsache, daß die Anwesenheit von beliebigen kleinen äußeren Kräften im Laufe der Zeit im allgemeinen eine endliche Änderung sowohl in der Lage als in der Exzentrizität der periodischen Bahn verursachen wird, während sie in der großen Achse nur kleine Änderungen, welche der Intensität der störenden Kräfte proportional sind, hervorbringen kann.

Fragen wir jetzt nach der näheren Bestimmung der stationären Zustände des Systems bei Anwesenheit eines gegebenen konstanten äußeren Kraftfeldes, so werden wir nach dem Korrespondenzprinzip zu untersuchen haben, wie diese Kräfte die Auflösung der Bewegung in harmonische Schwingungen beeinflussen. Wie eben erwähnt, wird der von den äußeren Kräften herrührende Einfluß darin bestehen, daß die Gestalt und Lage der Bahn sich in kontinuierlicher Weise ändert. Im allgemeinen wird nun der zeitliche Verlauf dieser Änderungen einen dermaßen verwickelten Charakter haben, daß die gestörte Bewegung eine Auflösung in diskrete harmonische Schwingungen nicht gestattet. In einem solchen Falle müssen wir erwarten, daß das gestörte System keine scharf getrennten stationären Zustände besitzt, und daß es — wenn wir auch annehmen müssen, daß die Aussendung einer jeglichen Strahlung immer monochromatisch verläuft und durch die allgemeine Frequenzbedingung geregelt wird — nicht ein aus scharfen Linien bestehendes Spektrum aufweisen wird, sondern daß die äußeren Kräfte ein Zerfließen der Spektrallinien des ungestörten Systems verursachen werden. In gewissen Fällen werden aber die Störungen einen so regelmäßigen Charakter besitzen, daß das gestörte System eine Auflösung in harmonische Schwingungen gestattet, wenn auch die Mannigfaltigkeit dieser Schwingungen natürlich immer von einer verwickelteren Art sein wird als im ungestörten Systeme. Dieses trifft z. B. zu, wenn der zeitliche Verlauf der Bahnänderungen einen periodischen Charakter besitzt. In diesem Falle werden in der Bewegung des Systems harmonische Schwingungen mit Schwingungszahlen gleich ganzen Vielfachen der Periodenzahl der Bahnstörungen auftreten, und in dem nach den üblichen Strahlungsvorstellungen zu erwartenden Spektrum würden daher neue diesen Schwingungszahlen entsprechende Komponenten zu erwarten sein. Nach dem Korrespondenzprinzip werden wir deswegen unmittelbar zu der Annahme geführt, daß jedem stationären Zustande des ungestörten Systems eine Anzahl von stationären Zuständen im gestörten Systeme entspricht, derart, daß bei einem Übergang zwischen je zweien dieser Zustände eine Strahlung ausgesandt wird, deren Schwingungszahl mit derjenigen des periodischen Verlaufes der Bahnänderungen in einer Verbindung derselben Art steht wie diejenige, die zwischen dem Spektrum eines einfachen periodischen Systems und seiner Bewegung in den stationären Zuständen besteht.

Ein lehrreiches Beispiel für das Auftreten von Störungen periodischen Charakters bekommen wir, wenn das Wasserstoffatom der *Einwirkung eines homogenen elektrischen Feldes* ausgesetzt ist. Unter

dem Einfluß des Feldes ändert sich sowohl die Exzentrizität als auch die Lage der Bahn kontinuierlich. Es zeigt sich aber, daß bei diesen Änderungen der Mittelpunkt der Bahn in einer zur Richtung der elektrischen Kraft senkrechten Ebene verbleibt, und daß seine Bewegung in dieser Ebene rein periodisch ist. Wenn nun der Mittelpunkt zur Ausgangsstelle zurückgekommen ist, wird aber auch die Bahn ihre ursprüngliche Exzentrizität und Lage wieder annehmen, und von diesem Augenblick an wird sich der ganze Zyklus von Bahnen, ihrer geometrischen Gestalt und Lage nach, regelmäßig wiederholen. In diesem Falle ist ferner die Bestimmung der Energie der stationären Zustände des gestörten Systems überaus einfach, denn es zeigt sich, daß die Periodenzahl der Störung nicht von der ursprünglichen Konfiguration der Bahn abhängt und daher auch nicht von der Lage der Ebene, in der sich der Mittelpunkt bewegt, sondern nur von der großen Achse und der damit zusammenhängenden Umlaufzahl der Bahn. So ergibt sich aus einer einfachen Rechnung, daß die betreffende Periodenzahl σ durch die folgende Formel ausgedrückt wird:

$$\sigma = \frac{3eF}{8\pi^2 m a \omega}, \quad (18)$$

wo F die Intensität des äußeren elektrischen Feldes bedeutet. In Analogie mit der Festsetzung der ausgezeichneten Energiewerte eines Planckschen Oszillators müssen wir daher erwarten, daß die Energiedifferenz zwischen je zwei verschiedenen stationären Zuständen, die demselben stationären Zustand des ungestörten Systems entsprechen, einfach einem ganzzahligen Vielfachen des Produktes von h mit der Periodenzahl σ der Störungen gleich ist. Wir werden daher unmittelbar zum folgenden Ausdruck für die Energie der stationären Zustände des gestörten Systems geführt:

$$E = E_n + k h \sigma, \quad (19)$$

wo E_n nur von der die stationären Zustände des ungestörten Systems kennzeichnenden Zahl n abhängt, während k eine neue ganze Zahl ist, die in diesem Falle sowohl positiv als negativ sein kann. Wie wir unten sehen werden, geht es ferner aus der näheren Betrachtung des Zusammenhanges zwischen der Energie und der Bewegung des Systems hervor, daß k numerisch kleiner als n sein muß, wenn wir, wie früher, die Größe E_n dem Energiewerte $-W_n$ des n ten stationären Zustandes des ungestörten Systems gleichsetzen. Bei Einführung der durch (19) für W_n , ω_n und a_n gegebenen Werte in (19) bekommen wir:

$$E = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} + n k \frac{3 h^2 F}{8 \pi^2 e m}. \quad (20)$$

Wenn wir nun nach dem Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Linien des Wasserstoffspektrums fragen, erhalten wir mit Hilfe der Frequenzbedingung (4) für die Schwingungszahl der Strahlung, die bei einem Übergang zwischen zwei durch die Zahlen n', k' und n'', k'' gekennzeichneten stationären Zuständen ausgesandt wird,

$$\nu = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3} \left(\frac{1}{(n'')^2} - \frac{1}{(n')^2} \right) + \frac{3 h F}{8 \pi^2 e m} (n' k' - n'' k''). \quad (21)$$

Diese Formel entspricht genau den von Epstein und Schwarzschild abgeleiteten Formeln, die bekanntlich eine überzeugende Erklärung der Schwingungszahlen der Komponenten des *Starkeffektes der Wasserstofflinien* geliefert haben, und deren Herleitung begründet war in dem Umstande, daß das Wasserstoffatom in einem homogenen elektrischen Felde ein bedingt periodisches System ist, dessen Bewegungsgleichungen sich durch Separation der Variablen in parabolischen Koordinaten lösen lassen, und für welches die stationären Zustände daher mit Hilfe der obenerwähnten Methode bestimmt werden können.

Wir wollen nun die Korrespondenz zwischen den Änderungen, des Spektrums des Wasserstoffs in der Anwesenheit eines elektrischen Feldes, so wie sie beim Starkeffekte beobachtet wird, und der Zerlegung der gestörten Bewegung des Atoms in ihre harmonischen Komponenten näher untersuchen. Was diese Zerlegung anbelangt, finden wir zunächst, daß statt der einfachen Auflösung in harmonische Komponenten, die einer einfachen Keplerbewegung entspricht, die Verschiebung ξ des Elektrons in einer vorgegebenen Richtung im Raume im vorliegenden Falle durch die folgende Formel ausgedrückt werden kann:

$$\xi = \sum C_{\tau, \kappa} \cos 2\pi \{t(\tau\omega + \kappa\sigma) + c_{\tau, \kappa}\}, \quad (22)$$

wo ω die mittlere Umlaufszahl in der gestörten Bahn bedeutet und σ die obenerwähnte Periodenzahl der Bahnstörungen ist, während die $C_{\tau, \kappa}$ und $c_{\tau, \kappa}$ Konstanten sind und die Summation über alle ganzen Werte für τ und κ zu erstrecken ist. Wenn wir nun einen Übergang zwischen zwei stationären Zuständen, die durch gewisse Zahlen n', k' und n'', k'' charakterisiert sind, betrachten, finden wir, daß in dem Gebiet, wo diese Zahlen groß sind, verglichen mit ihren Differenzen $n' - n''$ und $k' - k''$, die Schwingungszahl der ausgesandten Spektrallinie angenähert durch die Formel

$$\nu \sim (n' - n'') \omega + (k' - k'') \sigma \quad (23)$$

dargestellt werden kann. Wir sehen daher, daß wir einen Zusammenhang zwischen dem Spektrum und der Bewegung bekommen von ganz demselben Charakter wie in dem früher betrachteten einfachen

Falle des ungestörten Wasserstoffatoms. Es findet ja hier eine ganz entsprechende Korrespondenz statt zwischen der harmonischen Komponente in der Bewegung, welche durch gewisse Werte für τ und κ in der Formel (22) gekennzeichnet ist, und dem Übergang zwischen zwei stationären Zuständen, für welchen $n' - n'' = \tau$ und $k' - k'' = \kappa$.

Von dieser Korrespondenz aus werden wir nun durch eine nähere Betrachtung der Bewegung zu mehreren interessanten Resultaten geführt. So ergibt die Untersuchung der Bewegung zunächst, daß jede harmonische Komponente im Ausdruck (22) für die $\tau + \kappa$ eine gerade Zahl ist, einer linearen Schwingung parallel der Richtung des elektrischen Feldes entspricht, während jede Komponente für die $\tau + \kappa$ ungerade ist, einer elliptischen Schwingung senkrecht zu dieser Richtung entspricht. Diese Tatsache aber — im Lichte des Korrespondenzprinzips gesehen — veranlaßt uns zu einem Versuch, die beobachtete charakteristische *Polarisation* der Starkeffektcomponenten zu erklären, und zwar führt sie uns zu der Erwartung, daß die Strahlung, die einem Übergang entspricht, für welchen die Summe $(n' - n'') + (k' - k'')$ gerade ist, zu einer Komponente des Starkeffektes Anlaß gibt, bei der der elektrische Vektor parallel zur elektrischen Kraft schwingt, während ein Übergang für den $(n' - n'') + (k' - k'')$ ungerade ist, einer Komponente entspricht, für welche der elektrische Vektor senkrecht zum Felde schwingt. Diese Erwartung wird vollständig von den Beobachtungen bestätigt und entspricht der empirischen Polarisationsregel, welche Epstein in seiner ersten Arbeit über den Stark-effekt aufgestellt hat. Während die Anwendungen des Korrespondenzprinzips, die wir bisher erwähnt haben, und die sich auf die Frage nach der Möglichkeit der verschiedenen Typen von Übergängen und auf die Polarisation der dabei ausgesandten Strahlung beziehen, von einem rein qualitativen Charakter sind, ist es aber auch möglich, mit Hilfe dieses Prinzips durch Vergleich mit den relativen Werten der Amplituden der entsprechenden harmonischen Komponenten in der Bewegung eine quantitative Abschätzung der Werte der relativen Wahrscheinlichkeit für die verschiedenen möglichen Übergänge zu erhalten. Dieses hat sich in dem Falle des Starkeffektes beim Wasserstoff in sehr instruktiver Weise bewährt, indem es sich als möglich gezeigt hat, durch Untersuchung der numerischen Werte der Koeffizienten $C_{\tau, \kappa}$ in der Formel (22) klares Licht zu werfen auf das Zustandekommen der eigentümlichen und scheinbar unregelmäßigen Verteilung der *Intensität* auf die verschiedenen Komponenten, in welche sich jede Wasserstofflinie unter dem Einfluß des elektrischen Feldes spaltet. Dieses Problem ist ausführlich behandelt von Kramers in einer neulich erschienenen

Dissertation, die eine eingehende Diskussion der Anwendung des Korrespondenzprinzips auf die Frage der Intensität von Spektrallinien enthält.

Wenn wir uns nun der Frage nach dem *Einfluß eines homogenen magnetischen Feldes auf die Wasserstofflinien* zuwenden, läßt sich das Problem in ganz analoger Weise behandeln. Bekanntlich besteht die Wirkung eines solchen Feldes auf die Bewegung des Wasserstoffatoms einfach in einer Überlagerung einer gleichmäßigen Rotation über die Bewegung des Elektrons im ungestörten Atome. Die Rotationsachse ist dabei der Richtung der magnetischen Kraft parallel, während die Umlaufzahl der Rotation durch die Formel

$$\sigma = \frac{eH}{4\pi mc} \quad (24)$$

gegeben ist, wo H die Intensität des Feldes und c die Geschwindigkeit des Lichtes bezeichnet. Wir haben also wieder einen Fall, wo die Störungen rein periodischen Charakter besitzen, und wo die Periodenzahl der Störungen von der Gestalt und Lage der Bahn — ja, in dem vorliegenden Falle sogar von ihrer großen Achse — unabhängig ist. Es lassen sich daher ähnliche Überlegungen wie im Falle des Starkeffektes anstellen, und wir müssen erwarten, daß die Energie in den stationären Zuständen wieder durch die Formel (19) gegeben sein wird, wenn hier der durch (24) gegebene Wert für σ eingesetzt wird. Dieses Resultat steht auch in völliger Übereinstimmung mit den Ausdrücken, die von Sommerfeld und von Debye für die Energiewerte in den stationären Zuständen des Wasserstoffatoms im Magnetfelde hergeleitet sind, unter Heranziehung der Tatsache, daß die Bewegungsgleichungen des Atoms bei Anwesenheit eines magnetischen Feldes sich durch Separation von Variablen lösen lassen, wenn man räumliche Polarkoordinaten mit der Achse parallel zur Feldrichtung einführt. Wenn wir aber versuchen, direkt mit Hilfe der Frequenzbedingung (4) den Einfluß des Feldes auf die Wasserstofflinien aus den Energiewerten in den stationären Zuständen zu berechnen, so stoßen wir scheinbar auf Unstimmigkeiten, die eine Zeitlang als eine ernste Schwierigkeit für die Theorie anzusehen waren. Denn, wie von Sommerfeld und Debye hervorgehoben wurde, entspricht nicht jedem denkbaren Übergang zwischen zwei stationären Zuständen eine Linie, im beobachteten Zeemaneffekt, sondern im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Starkeffekte möchte man von der Theorie aus eine viel größere Anzahl von Komponenten erwarten, als dies der beobachtete Effekt zeigt. Zu einer Aufklärung dieser Schwierigkeit gelangen wir aber, sobald wir das Korrespondenzprinzip in den Kreis

der Betrachtungen ziehen. Wenn man nämlich die Auflösung der Bewegung in ihre harmonischen Komponenten untersucht, zeigt sich, daß man eine ungezwungene Erklärung erhält, sowohl für die Unmöglichkeit der Übergänge, die den „überzähligen“ Komponenten entsprechen würden, als für die Polarisierung der beobachteten Komponenten. So finden wir einfach, daß jede elliptisch-harmonische Komponente mit der Schwingungszahl $\tau\omega$, welche in der Zerlegung der ungestörten Bewegung auftritt, in Anwesenheit des Magnetfeldes durch die oben erwähnte gleichmäßige Rotation der Bahn in der wohlbekannten Weise in drei harmonische Komponenten zerfällt; eine geradlinige mit der Schwingungszahl $\tau\omega$, die der Richtung des magnetischen Feldes parallel schwingt, und zwei zirkuläre mit den Schwingungszahlen $\tau\omega + \sigma$ und $\tau\omega - \sigma$, welche in entgegengesetzten Richtungen in einer zur Richtung des Feldes senkrechten Ebene schwingen. Da folglich die Bewegung, wenn durch Formel (22) dargestellt — im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Starkeffekt, wo Komponenten, die allen Werten von κ entsprechen, in der Bewegung vertreten sind —, keine Schwingungskomponenten enthält, für die κ numerisch größer als 1 ist, gelangen wir zunächst, durch Vergleich mit der Formel (23), die wieder der für große n - und k -Werte stattfindenden „asymptotischen“ Übereinstimmung zwischen der Schwingungszahl der Strahlung und der Schwingungszahl einer der harmonischen Komponenten der Bewegung Ausdruck gibt, zu dem Schlusse, daß Übergänge, für welche k sich um mehr als eine Einheit ändert, in diesem Falle nicht stattfinden können; dem Umstande analog, daß Übergänge zwischen zwei ausgezeichneten Zuständen eines Planckschen Oszillators, für die die Werte von n in (1) sich um mehr als eine Einheit unterscheiden, ausgeschlossen sind. Ferner müssen wir schließen, daß die möglichen Übergänge in zwei Typen zerfallen. Bei dem einen von ihnen, welcher den geradlinigen Schwingungskomponenten entspricht, bleibt k in (19) unverändert, und für die ausgesandte Strahlung, die dieselbe Schwingungszahl ν_0 wie die ursprüngliche Wasserstofflinie besitzt, wird der elektrische Vektor parallel zur Feldrichtung schwingen. Beim zweiten Typus, der den zirkulären Schwingungskomponenten entspricht, wird k um eine Einheit ab- oder zunehmen, und die Strahlung, die, wenn parallel zur Feldrichtung beobachtet, zirkuläre Polarisierung aufweisen wird, besitzt Schwingungszahlen gleich $\nu_0 + \sigma$ bzw. $\nu_0 - \sigma$. Diese Ergebnisse stimmen nicht nur mit den Resultaten der bekannten Lorentzschen Theorie des *normalen Zeemaneffektes* überein, sondern, wie wir sehen, zeigen unsere Überlegungen die denkbar größte Ähnlichkeit mit denen der erwähnten Theorie, wenn

man sich den grundsätzlichen Unterschied zwischen den Vorstellungen der Quantentheorie und der gewöhnlichen Strahlungstheorie vor Augen hält.

Ein Beispiel für die Anwendung einer ähnlichen Betrachtungsweise, das Licht werfen wird auf den Bau der Spektren der anderen Elemente, bekommt man bei der Betrachtung der *Wirkung eines kleinen störenden, um den Kern zentral symmetrischen Kraftfeldes auf das Spektrum des Wasserstoffs*. In diesem Falle wird im Gegensatz zu den vorhergehenden Fällen weder die Gestalt der Bahn, noch die Lage der Bahnebene sich im Laufe der Zeit ändern, und die störende Wirkung des Feldes wird einfach in einer gleichmäßigen Rotation der großen Achse der Bahn bestehen. Auch hier sind daher die Störungen von periodischem Charakter, so daß wir annehmen dürfen, daß zu jedem Energiewert eines stationären Zustandes des ungestörten Systems eine Reihe von diskreten Energiewerten des gestörten Systems gehört, die verschiedenen stationären Zuständen des gestörten Systems entsprechen, und die wieder durch die verschiedenen Werte einer ganzen Zahl k gekennzeichnet werden können. In dem vorliegenden Falle finden wir aber, daß die Schwingungszahl σ der Störungen, die gleich der Umlaufzahl der großen Achse ist, für ein gegebenes Kraftgesetz des störenden Feldes nicht nur von der großen Achse der Bahn, sondern im allgemeinen auch von ihrer Exzentrizität abhängt. Die durch die Anwesenheit der störenden Kräfte bedingte Änderung der Energie in den stationären Zuständen wird daher nicht durch einen Ausdruck von so einfachem Charakter wie das zweite Glied in der Formel (19) gegeben sein, sondern wird in einer Weise von k abhängen, die für verschiedene Felder verschieden ist. Wir werden jedoch sehen, daß es möglich ist, die Bewegung in den stationären Zuständen eines Wasserstoffatoms, das durch ein beliebiges Zentralfeld gestört wird, durch eine und dieselbe Bedingung zu charakterisieren. Um dieses zu erläutern, wollen wir einen Augenblick auf die Festsetzung des Charakters der Bewegung eines gestörten Wasserstoffatoms näher eingehen.

Wie wir angenommen haben, ist in den stationären Zuständen des ungestörten Wasserstoffatoms nur die große Achse der Bahn als bestimmt zu betrachten, während ihre Exzentrizität beliebige Werte annehmen kann. Da aber die Änderung in der Energie des Atoms, die durch die Anwesenheit eines äußeren Kraftfeldes hervorgerufen wird, von der Gestalt und Lage der Bahn abhängt, ist die Festsetzung der Energie des Atoms in der Anwesenheit eines solchen Feldes mit einer näheren Bestimmung der Bahn in den stationären Zuständen

des gestörten Systems naturgemäß verknüpft. So zeigt sich z. B. in den oben besprochenen Fällen, wo es sich um die Änderung des Wasserstoffspektrums bei Anwesenheit von homogenen elektrischen oder magnetischen Feldern handelt, daß die durch die Formel (19) ausgedrückte Bedingung für die Energie eine einfache geometrische Deutung zuläßt. In dem Falle eines elektrischen Feldes findet man, daß der Abstand vom Kerne zu der Ebene, in welcher sich der Bahnmittelpunkt bewegt, und die bestimmend ist für die Änderung der Energie des Systems, die von der Anwesenheit des Feldes herrührt, in den stationären Zuständen einfach gleich k/n mal der halben großen Achse der Bahn ist. In dem Falle eines magnetischen Feldes ergibt sich, daß die Größe, die hier für die Änderung der Energie des Systems im Felde ausschlaggebend ist, nämlich der Flächeninhalt der Projektion der Bahn auf eine Ebene senkrecht zur magnetischen Kraft, in den stationären Zuständen gleich k/n mal dem Flächeninhalt πa_n^2 einer Kreisbahn ist, deren Radius mit der halben großen Achse der Bahn zusammenfällt. In entsprechender Weise zeigt es sich nun weiter, daß das Stattfinden der von der Quantentheorie geforderten Korrespondenz zwischen dem Spektrum und der Bewegung, im Falle eines Wasserstoffatoms, das von einer Zentralkraft gestört ist, mit der einfachen Bedingung verknüpft ist, daß in den stationären Zuständen des gestörten Systems die kleine Achse der rotierenden Bahn gleich k/n mal der großen Achse $2a_n$ ist. Diese Bedingung wurde zuerst von Sommerfeld hergeleitet aus seiner allgemeinen Theorie für die Bestimmung der stationären Zustände einer Zentralbewegung, die ein besonders einfaches Beispiel für die Bewegung eines bedingt periodischen Systemes liefert. Wie sich leicht zeigen läßt, ist die erwähnte Festlegung des Wertes der kleinen Achse damit gleichbedeutend, daß der Parameter $2p$ der elliptischen Bahn durch einen Ausdruck von genau derselben Form gegeben ist wie derjenige, welcher im ungestörten Atome die große Achse $2a_n$ angibt, nur mit dem Unterschiede, daß n durch k ersetzt ist, so daß wir für den Wert des Parameters in den stationären Zuständen des gestörten Atoms haben:

$$2p = k^2 \frac{h^2}{2\pi^2 e^2 m}. \quad (25)$$

Bei einer solchen Festlegung der stationären Zustände bekommen wir tatsächlich für die Schwingungszahl der Strahlung, die emittiert wird bei einem Übergang zwischen zwei Zuständen, für welche die Werte von n und k groß sind im Vergleich zu ihren Differenzen, einen Ausdruck, der mit dem durch Formel (22) gegebenen zusammen-

fällt, wenn diesmal ω die Umlaufszahl des Elektrons in der langsam rotierenden Bahn und σ die Drehungszahl der großen Achse dieser Bahn bedeutet.

Bevor wir weitergehen, dürfte es an dieser Stelle von Interesse sein, darauf aufmerksam zu machen, daß die oben besprochene Festlegung der Bewegung in den stationären Zuständen des Wasserstoffatoms, das von äußeren elektrischen oder magnetischen Kräften gestört wird, in gewissen Hinsichten nicht mit den Festsetzungen dieser Zustände in den erwähnten Theorien von Sommerfeld, Epstein und Debye zusammenfällt. In den Arbeiten dieser Verfasser werden nämlich die stationären Zustände für den Fall eines Systems von drei Freiheitsgraden, dem Wesen der Theorie der bedingt periodischen Systeme entsprechend, durch drei Bedingungen festgelegt und daher jeder einzelne stationäre Zustand durch drei ganze Zahlen gekennzeichnet. Im Bilde der im vorhergehenden angewandten Bezeichnungsweise würde dies bedeuten, daß die stationären Zustände des gestörten Wasserstoffatoms, die einem gewissen, bei uns durch eine einzige Bedingung festgelegten, stationären Zustande des ungestörten Atoms entsprechen, noch zwei weiteren Bedingungen unterworfen und daher außer durch die Zahl n durch noch zwei neue ganze Zahlen charakterisiert sein sollten. In Zusammenhang damit, daß die Störungen der Keplerbewegung in den besprochenen Fällen von einem rein periodischen Charakter sind, wird aber die Energie des gestörten Atoms durch eine hinzukommende Bedingung allein festgelegt sein, und nach den oben entwickelten Anschauungen wird die Einführung irgendeiner zweiten Bedingung nichts Weiteres zur Erklärung der Phänomene beitragen, schon weil beim Hinzutreten neuer störender Kräfte, selbst wenn diese allzu klein sind, um die betrachteten Zeeman- und Starkeffekte merklich zu beeinflussen, die durch eine solche Bedingung charakterisierten Bewegungsformen vollständig geändert werden können. Diese Sachlage ist ganz analog dem Umstande, daß das Wasserstoffspektrum, wie es gewöhnlich beobachtet wird, nicht merklich durch kleine Kräfte beeinflusst wird, selbst wenn sie groß genug sind, um große Änderung in der Gestalt und Lage der Elektronenbahn hervorzubringen.

* * *

Um die vorhergehenden Betrachtungen und die Probleme, denen wir bei den Spektren von Elementen höherer Atomnummer begegnen werden, in rechtes Licht zu stellen, möchte es nützlich sein, bevor wir die Besprechung der mit dem Wasserstoffspektrum zusammenhängenden

Probleme verlassen, noch ein paar Worte zu sagen über den Einfluß, den die Berücksichtigung der Variationen der Masse des Elektrons mit seiner Geschwindigkeit auf diese Probleme haben wird. Im Zusammenhange mit dem, was im vorhergehenden über die Feinstruktur der Wasserstofflinien gesagt wurde, gelten die obigen Betrachtungen natürlich nur, wenn es sich um die Wirkung von äußeren Kräften auf das Spektrum handelt, deren störender Einfluß auf die Bewegung des Atoms groß ist im Vergleich mit den kleinen Abweichungen von einer reinen Keplerbewegung, die schon durch die Variation der Masse des Elektrons mit seiner Geschwindigkeit bedingt werden. Wenn man aber die Veränderlichkeit der Masse berücksichtigt, wird, wie erwähnt, die Bewegung des ungestörten Atoms nicht genau periodisch sein, sondern wir erhalten eine Bewegung, die von ganz demselben Charakter ist, wie die oben besprochene im Falle eines Wasserstoffatoms, das durch ein kleines Zentralfeld gestört ist. Nach dem Korrespondenzprinzip ist ein inniger Zusammenhang zwischen der Umlaufzahl der großen Achse der Bahn und den Differenzen der Schwingungszahlen der Feinstrukturkomponenten zu erwarten, und wie in dem obenerwähnten Falle sind auch hier die Bahnen, deren Parameter durch die Gleichung (25) gegeben sind, als stationäre Zustände ausgezeichnet. Wenn man nun weiter nach dem *Einfluß von äußeren Kräften auf die Feinstrukturkomponenten der Wasserstofflinien* fragt, muß man sich jedoch vor Augen halten, daß diese Bestimmung der stationären Zustände nur für das ungestörte Atom Geltung hat, daß aber, wie erwähnt, die Bahnen in diesen Zuständen im allgemeinen schon stark beeinflußt werden durch die Anwesenheit von äußeren Kräften, die klein sind im Verhältnis zu denen, mit welchen man in Experimenten über Stark- und Zeemaneffekt zu tun hat. Im allgemeinen wird die Anwesenheit solcher Kräfte, wegen der Verwickeltheit der hervorgerufenen Störungen, zur Folge haben, daß das Atom nicht mehr eine Gesamtheit von scharf definierten stationären Zuständen besitzen wird, und daß in Zusammenhang damit die Komponenten der Feinstruktur einer gegebenen Wasserstofflinie unscharf und ineinanderfließen werden. Es gibt indessen mehrere wichtige Fälle, wo dies nicht zutrifft, weil die Störungen einen einfacheren Charakter besitzen. Das denkbar einfachste Beispiel liefert uns der Fall, wo das Wasserstoffatom durch eine Zentralkraft mit dem Kern als Zentrum gestört wird. In diesem Falle ist es einleuchtend, daß die Bewegung des Systems ihren zentral-symmetrischen Charakter beibehalten wird, und daß die gestörte Bewegung nur darin von der ungestörten verschieden sein wird, daß der Wert der Drehungszahl der großen

Achse für gegebene Werte dieser Achse und des Parameters ein anderer ist. Dieser Punkt ist von Wichtigkeit für die unten zu besprechende Theorie der Spektren von Elementen höherer Atomnummer, indem die Wirkung der Veränderlichkeit der Elektronenmasse von gleicher Art ist, wie eine Änderung in der Größe der von dem inneren Elektron herrührenden Kräfte, was zur Folge hat, daß wir bei diesen Spektren einen Einfluß der Veränderlichkeit der Elektronenmasse von entsprechendem Charakter, wie wir ihn bei den Wasserstofflinien gefunden haben, nicht erwarten können. So wird die Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Elektronenmasse nicht zu einer Aufspaltung in getrennte Komponenten, sondern nur zu kleinen Verschiebungen in der Lage der verschiedenen Serienlinien, die man bei Vernachlässigung dieser Veränderlichkeit berechnen würde, Anlaß geben.

Noch ein einfaches Beispiel, wo das Wasserstoffatom scharfe stationäre Zustände besitzt, auch wenn die Veränderlichkeit der Masse des Elektrons berücksichtigt wird, bekommen wir, wenn wir uns denken, daß das Atom der Wirkung eines homogenen magnetischen Feldes ausgesetzt ist. Die Wirkung eines solchen Feldes wird nämlich darin bestehen, daß auf die Bewegung des ungestörten Atoms sich eine Drehung des ganzen Systems um eine Achse durch den Kern parallel der magnetischen Kraft überlagern wird. Aus diesem Resultat folgt nach dem Korrespondenzprinzip unmittelbar, daß man eine Aufspaltung jeder Feinstrukturkomponente in einen normalen Zeemaneffekt (Lorèntz-triplet) erwarten muß. Das in Frage stehende Problem läßt sich übrigens mittels der Theorie der bedingt periodischen Systeme behandeln, weil die Bewegungsgleichungen in Anwesenheit eines Magnetfeldes, auch wenn die Veränderlichkeit der Masse berücksichtigt wird, eine Separation von Variablen in räumlichen Polarkoordinaten zulassen, wie schon von Sommerfeld und Debye hervorgehoben wurde. Einem mehr komplizierten Falle begegnen wir, wenn das Atom einem homogenen elektrischen Felde ausgesetzt ist, das nicht so groß ist, daß man die Wirkung der Veränderlichkeit der Masse vernachlässigen darf. In diesem Falle gibt es kein Koordinatensystem, in welchem es möglich wäre, die Bewegungsgleichungen durch Separation zu lösen, und das Problem kann daher nicht mit Hilfe der Theorie der stationären Zustände von bedingt periodischen Systemen behandelt werden. Die nähere Untersuchung der Störungen zeigt aber, daß ihr Charakter so beschaffen ist, daß die Bewegung des Elektrons auch hier sich in eine Anzahl von diskreten harmonischen Schwingungskomponenten zerlegen läßt, die in zwei Gruppen zerfallen,

für welche die Schwingungsrichtung parallel und senkrecht zum Felde steht. Nach dem Korrespondenzprinzip müssen wir daher erwarten, daß auch in diesem Falle in der Anwesenheit des Feldes jede Wasserstofflinie aus einer Anzahl scharfer, polarisierter Komponenten bestehen wird. In der Tat ist es auch möglich, in Anlehnung an das erwähnte Prinzip für ein System mit einer Bewegung wie die hier betrachtete, eine eindeutige Festsetzung der stationären Zustände anzugeben. Das Problem der Wirkung eines homogenen elektrischen Feldes auf die Feinstrukturkomponenten der Wasserstofflinien wird von einem solchen Gesichtspunkte aus in einer bald erscheinenden Abhandlung von Kramers behandelt, in der gezeigt wird, wie es möglich scheint, in allen Einzelheiten vorauszusagen, wie die Feinstruktur der Wasserstofflinien für wachsende Intensität der elektrischen Kraft sich allmählich in den gewöhnlichen Starkeffekt verwandelt.

* * *

Wenden wir uns jetzt wieder dem Probleme der *Serienspektren der Elemente höherer Atomnummer* zu. Wie im vorhergehenden besprochen, müssen wir annehmen, daß das allgemeine Auftreten der Rydbergschen Konstante in diesen Spektren dadurch zu erklären ist, daß das Atom in den in Betracht kommenden stationären Zuständen neutral ist, und daß ein Elektron sich um den Kern und die anderen Elektronen in einer Bahn bewegt, deren Abmessungen groß sind im Vergleich mit dem Abstand der inneren Elektronen vom Kerne. Gewissermaßen kann daher die Bewegung des äußeren Elektrons mit der Bewegung des Elektrons in einem durch äußere Kräfte gestörten Wasserstoffatome verglichen werden, und das Auftreten der verschiedenen Serien in den Spektren der anderen Elemente ist von diesem Gesichtspunkte aus der Aufspaltung der Wasserstofflinien in Komponenten auf Grund solcher Kräfte als analog zu betrachten. In seiner Theorie der Struktur der Serienspektren vom Typus der Spektren der Alkalimetalle hat nun Sommerfeld die Annahme gemacht, daß die Bahn des äußeren Elektrons in einer Ebene verbleibt, und daß die störende Wirkung der inneren Elektronen im Atome auf die Bewegung des äußeren Elektrons in erster Annäherung denselben Charakter besitzt wie diejenige, die von einem einfachen störenden Zentralfelde, das für wachsenden Abstand vom Kerne schnell abnimmt, hervorgerufen würde. Unter dieser Annahme hat er die Bewegung des äußeren Elektrons in den stationären Zuständen des Atoms festgelegt mittels seiner obenerwähnten allgemeinen Theorie für die Bestimmung stationärer Zustände einer Zentralbewegung, die auf der Separierbar-

*

keit der Bewegungsgleichungen begründet ist. Wie Sommerfeld gezeigt hat, ist es möglich, in dieser Weise eine Gesamtheit von Energiewerten für die stationären Zustände des Atoms zu berechnen, die sich ebenso wie die empirischen Spektraltermen in Reihen ordnen lassen, so wie es in der schematischen Figur, die sich auf das Natriumspektrum bezieht, veranschaulicht ist. Die Zustände, die von Sommerfeld in den einzelnen Reihen zusammengestellt sind, sind eben solche, die bei unseren Betrachtungen eines durch ein Zentralfeld gestörten Wasserstoffatoms durch einen und denselben Wert von k gekennzeichnet wurden, und zwar so, daß die Zustände der ersten mit S bezeichneten Zeile der Figur dem Werte $k = 1$ entsprechen, diejenigen der zweiten mit P bezeichneten Zeile durch $k = 2$ gekennzeichnet sind usw., wie es in der Figur durch die eingeklammerten Formeln angedeutet ist. Ferner sind die Zustände, die einem und demselben Werte von n entsprechen, mittels der punktierten Kurven verbunden, die so gezeichnet sind, daß ihre vertikalen Asymptoten den Energiewerten der stationären Zustände des Wasserstoffatoms entsprechen. Der Umstand, daß bei konstantem n die Energiewerte für wachsende k sich immer mehr den entsprechenden Werten für das ungestörte Wasserstoffatom nähern, erhellt unmittelbar aus der Theorie, weil das äußere Elektron für größere Werte des Parameters seiner Bahn während des ganzen Umlaufes in größerer Entfernung vom inneren Systeme verbleibt, und daß daher sowohl die Periodenzahl der Drehung der großen Achse der nahezu Keplerschen Bahn des äußeren Elektrons wie auch der Einfluß des inneren Systems auf die Energie, die dem Atome zugeführt werden muß, um dieses Elektron unendlich weit zu entfernen, mit wachsendem k kleiner bleiben muß.

Durch diese schönen Erfolge der Theorie wird man dazu aufgefordert, nach solchen Kraftgesetzen für das störende Zentralfeld zu suchen, die den beobachteten Spektren der Elemente entsprechen möchten. Obwohl es nun tatsächlich Sommerfeld gelungen ist, unter Zugrundelegung einfacher Annahmen über die betreffenden Gesetze Formeln für die Spektraltermen zu berechnen, die für gegebene k mit n variieren, so wie es die empirisch von Rydberg entdeckten Formeln verlangen, hat es sich jedoch als nicht möglich erwiesen, mit Hilfe solcher Annahmen die simultanen Variationen der Energiewerte mit k und n , die irgend einem beobachteten Spektrum entsprechen, zu erklären. Daß man in so einfacher Weise von der Wirkung der Anwesenheit der inneren Elektronen auf das Spektrum eingehendere Rechenschaft ablegen könnte, wäre wohl auch nicht zu erwarten. So scheint es aus einer näheren Überlegung hervorzugehen,

daß es für diesen Zweck notwendig ist, bei der Untersuchung des Einflusses auf die Bahn des äußeren Elektrons, der von der Anwesenheit der inneren Elektronen herrührt, nicht nur die Kräfte, die von der Konfiguration des inneren Systems in Abwesenheit des äußeren Elektrons bedingt sein würden, zu betrachten, sondern zugleich auch den Einfluß der Anwesenheit des äußeren Elektrons auf die Bewegung der inneren Elektronen in Betracht zu ziehen.

Bevor wir dazu übergehen, die Probleme, denen wir bei einem Versuch einer Erklärung der Serienspektren der Elemente von niedrigen Atomnummern begegnen, kurz zu erwähnen, werden wir jedoch zeigen, wie die oben erwähnte, von Sommerfeld benutzte Annahme über den Charakter der Bahn des äußeren Elektrons, unter Heranziehung des Korrespondenzprinzips, in überzeugender Weise durch Betrachtungen über das Auftreten der Linien, die den verschiedenen denkbaren Kombinationen entsprechen, gestützt wird. Um dies zu zeigen, wollen wir nach der Auflösung der Bewegung des äußeren Elektrons in seine harmonischen Komponenten fragen, eine Aufgabe, die sehr leicht zu erledigen ist, wenn wir annehmen, daß die Anwesenheit der inneren Elektronen einfach eine gleichmäßige Drehung der Bahn des äußeren Elektrons in seiner Ebene hervorruft. Wegen dieser Drehung, deren Umlaufzahl im Anschluß an die oben benutzten Bezeichnungen mit σ bezeichnet werden soll, werden nämlich in der Bewegung des gestörten Elektrons statt jeder harmonischen elliptischen Komponente von der Schwingungszahl $\tau\omega$ in der Bewegung des ungestörten Wasserstoffatoms einfach zwei zirkuläre Rotationen mit Schwingungszahlen $\tau\omega + \sigma$ und $\tau\omega - \sigma$ auftreten. Die Auflösung der gestörten Bewegung in harmonische Komponenten wird folglich wieder durch eine Formel vom Typus (22) dargestellt, in welcher doch nur solche Terme auftreten, für die $x = +1$ oder -1 ist. Da ferner, wie oben erwähnt, die Schwingungszahl der ausgesandten Strahlung in dem Gebiete, wo n und k groß sind, wieder durch die asymptotische Formel (23) gegeben ist, werden wir deshalb nach dem Korrespondenzprinzip unmittelbar zu der Erwartung geführt, daß nur solche Übergänge zwischen zwei stationären Zuständen stattfinden können, für welche die Werte von k um eine Einheit verschieden sind. Ein Blick auf die Figur für das Natriumspektrum zeigt, daß dies gerade der Beobachtung entspricht, indem ja alle auftretenden Spektralserien stets nur Übergängen zwischen Zuständen entsprechen, die durch zwei Punkte in zwei aufeinanderfolgenden Zeilen bezeichnet sind, ein Zusammenhang, der um so bemerkenswerter ist, als nach der Sommerfeldschen Theorie die Anordnung der Energiewerte der stationären

Zustände in Reihen festgestellt war ohne Rücksicht auf Betrachtungen über die Möglichkeit von Übergängen zwischen diesen Zuständen.

Außer den Ergebnissen über die Möglichkeit der verschiedenen Typen von Übergängen werden wir ferner in dem vorliegenden Falle nach dem Korrespondenzprinzip erwarten, daß die von dem gestörten Atom ausgesandte Strahlung immer eine zirkuläre Polarisierung aufweisen muß. Wegen der Unbestimmtheit der Bahnebene wird diese Polarisierung im Gegensatz zum Falle des Zeemaneffekts jedoch nicht direkt beobachtbar sein. Mit Rücksicht aber auf Überlegungen über die Theorie des Strahlungsvorganges ist die Annahme einer solchen Polarisierung ein Punkt von prinzipiellem Interesse. Wegen der allgemeinen Korrespondenz zwischen dem Spektrum eines Atoms und der Zerlegung seiner Bewegungen in harmonische Komponenten liegt es nahe, die bei einem Übergang zwischen zwei stationären Zuständen ausgesandte Strahlung mit der Strahlung zu vergleichen, die nach der klassischen Elektrodynamik von einem harmonisch schwingenden Elektron ausgesandt werden sollte. Betrachten wir speziell die Strahlung, die nach dieser Theorie ein Elektron, das eine Kreisbahn durchläuft, emittieren würde, so finden wir, daß sie einen Drehimpuls besitzt, und daß die Energie ΔE und das Impulsmoment ΔP in der während einer gewissen Zeit ausgesandten Strahlung durch die Relation

$$\Delta E = 2\pi\omega\Delta P \quad (26)$$

verknüpft sind, wo ω die Umlaufszahl des Elektrons, die nach der klassischen Elektrodynamik gleich die Schwingungszahl ν der Strahlung ist, bedeutet. Wenn wir nun annehmen, daß die ganze ausgestrahlte Energie gleich $h\nu$ ist, so bekommen wir für das gesamte Impulsmoment der Strahlung

$$\Delta P = \frac{h}{2\pi}. \quad (27)$$

In überaus interessanter Weise zeigt sich nun, daß dieser Ausdruck tatsächlich gleich ist der Änderung des Impulsmomentes, die das Atom bei einem Übergang erleidet, bei welchem k sich um eine Einheit ändert. Denn in der Sommerfeldschen Theorie besagt die allgemeine Bedingung für die Festsetzung der stationären Zustände eines Zentralsystems, welche in dem speziellen Fall einer angenäherten Keplerbewegung mit der Relation (25) zusammenfällt, einfach, daß das Impulsmoment des Systems gleich einem ganzzahligen Vielfachen von $h/2\pi$ sein muß, eine Bedingung, die mit unseren Bezeichnungen

$$P = k \frac{h}{2\pi} \quad (28)$$

geschrieben werden kann. Wir sehen also, daß diese Bedingung durch eine einfache Betrachtung der *Erhaltung des Impulsmomentes während des Strahlungsvorganges* eine direkte Stütze erhält. Wie erwähnt, ist im Lichte der Theorie der stationären Zustände bedingt periodischer Systeme die Bedingung (28) als eine rationelle Verallgemeinerung des ursprünglichen Planckschen Ansatzes für die ausgezeichneten Zustände eines harmonischen Oszillators anzusehen. In diesem Zusammenhange möchte es von Interesse sein, daran zu erinnern, daß auf die mögliche Bedeutung des Impulsmomentes in Verbindung mit der Anwendung der Quantentheorie auf die Atomtheorie zum ersten Male von Nicholson hingewiesen wurde, auf Grund der Tatsache, daß für eine kreisförmige Bewegung das Impulsmoment einfach proportional zum Verhältnis von kinetischer Energie und Umlauffrequenz ist.

Durch eine Überlegung wie die obige gewinnt man, wie es von dem Vortragenden in der obenerwähnten Arbeit in der Kopenhagener Akademie hervorgehoben wurde, eine interessante Stütze für die Folgerungen aus dem Korrespondenzprinzip für den Fall eines Atomsystems mit radialer oder axialer Symmetrie. Andererseits hat Rubinowicz unabhängig auf die Folgerungen hingewiesen, die man direkt aus den Änderungen des Impulsmomentes während des Strahlungsvorganges im Hinblick auf die Möglichkeit der verschiedenen Typen von Übergängen und auf die Polarisierung der dabei ausgesandten Strahlung ziehen kann und ist in dieser Weise zu mehreren der im vorhergehenden erwähnten Resultate gelangt. Selbst für Systeme von axialer und radialer Symmetrie sind aber die Schlüsse, die man unter gleichzeitiger Heranziehung des allgemeinen Korrespondenzprinzips herleiten kann, von einem detaillierteren Charakter als die, welche man lediglich aus einer Betrachtung der Erhaltung des Impulsmomentes während des Strahlungsvorganges ziehen kann. So können wir in dem vorliegenden Falle eines Wasserstoffatoms, das durch ein zentrales Kraftfeld gestört ist, aus der zuletzt erwähnten Betrachtung nur schließen, daß bei einem Übergang k sich nicht um mehr als um eine Einheit ändern kann, während das Korrespondenzprinzip fordert, daß k bei jedem möglichen Übergang sich um 1 ändern muß und z. B. nicht seinen Wert ungeändert beibehalten kann. Ferner liefert dieses Prinzip nicht nur die Mittel, gewisse Übergänge als unmöglich auszuschließen — und kann in diesem Sinne als „Auswahlprinzip“ aufgefaßt werden —, sondern es liefert uns auch die Mittel aus den Werten der Amplituden der harmonischen Schwingungen, in welche die Bewegung zerlegbar ist, Schlüsse auf die relative Wahr-

scheinlichkeit der verschiedenen möglichen Typen von Übergängen zu ziehen. Zum Beispiel führt uns in dem vorliegenden Falle der Umstand, daß im allgemeinen die Amplituden derjenigen zirkulären Komponenten, die denselben Drehungssinn wie der Umlauf des Elektrons um den Kern besitzen, größer sind als diejenigen, die den entgegengesetzten Drehungssinn haben, zu der Erwartung, daß Linien, die Übergängen entsprechen, bei denen k um 1 abnimmt, im allgemeinen eine größere Intensität besitzen werden als Linien, für die bei den zugehörigen Übergängen k um 1 zunimmt. Eine solche einfache Betrachtung gilt doch nur, wenn es sich um Spektrallinien handelt, die Übergängen von einem und demselben stationären Zustande aus entsprechen. In anderen Fällen ist es selbstverständlich notwendig, wenn es sich um die Abschätzung der relativen Intensitäten zweier Spektrallinien handelt, auch die relative Anzahl der Atome, die unter den betreffenden Anregungsbedingungen in den zu den beiden Übergängen gehörenden Anfangszuständen anwesend sind, zu berücksichtigen. Während die Intensität natürlich nicht von der Anzahl der Atome im Endzustand abhängen kann, muß aber darauf aufmerksam gemacht werden, daß bei der Abschätzung der Wahrscheinlichkeit des Überganges zwischen zwei stationären Zuständen der Charakter der Bewegung sowohl im Endzustand als im Anfangszustand in Betracht genommen werden muß, insofern die Werte der Amplitude von der dem Übergang entsprechenden Schwingungskomponenten in den beiden Zuständen als ausschlaggebend für diese Wahrscheinlichkeit anzusehen ist. Um ein Beispiel für die Anwendung einer solchen Betrachtung zu erwähnen, wollen wir für einen Augenblick zu dem Probleme zurückkehren, das im Zusammenhang mit den Struttischen Versuchen über die Resonanzstrahlung des Natriumdampfes berührt wurde, nämlich der Frage nach der relativen Wahrscheinlichkeit der verschiedenen möglichen Übergänge des Atoms, die von dem Zustande aus, der in der Figur als der zweite Zustand der zweiten Zeile gekennzeichnet war, stattfinden können. Dies waren die Übergänge zu dem ersten Zustand der ersten Zeile, zu dem zweiten Zustand in der ersten Zeile und zu dem ersten Zustand in der dritten Zeile; und wie wir sahen, deuten die Versuchsergebnisse darauf hin, daß für den zweitgenannten Übergang die Wahrscheinlichkeit am größten ist. An dieser Stelle möchten wir hinzufügen, daß es auch möglich scheint, eine theoretische Stütze für diesen Schluß aus dem Korrespondenzprinzip zu erhalten. Die in Frage stehenden Übergänge werden nämlich denjenigen harmonischen Schwingungskomponenten in der Bewegung entsprechen, deren Schwingungszahlen in der oben

angewandten Bezeichnungsweise durch die Ausdrücke $2\omega + \sigma$, $\omega + \sigma$ und σ gegeben sind, und man sieht, daß nur für den zweiten Übergang die bezügliche Schwingungskomponente sowohl im Anfangszustand wie im Endzustand mit einer von Null verschiedenen Amplitude vertreten ist.

Unter Heranziehung der Korrespondenz zwischen dem Spektrum eines Elementes und der Bewegung des Atoms bekommt man nicht nur, wie wir gesehen haben, ein Verständnis für die beobachteten Beschränkungen in der direkten Anwendbarkeit des Kombinationsprinzips zum Vorhersagen des Auftretens von Spektrallinien, sondern man erhält auch eine unmittelbare Erklärung einer interessanten Entdeckung, welche in den letzten Jahren von Stark und seinen Mitarbeitern gemacht worden ist, und welche darin besteht, daß in den Spektren von mehreren Elementen gewisse *neue Serien von Kombinationslinien*, welche sonst nicht beobachtet werden, mit beträchtlicher Intensität auftreten, wenn die leuchtenden Atome einem starken äußeren elektrischen Felde ausgesetzt werden. Dieses Phänomen ist dem Auftreten der sogenannten Kombinationstöne in der Akustik vollständig analog und rührt davon her, daß die Störung der Bewegung durch das äußere Feld nicht nur in einer Einwirkung auf die ohne Feld auftretenden Schwingungskomponenten bestehen wird, sondern daß sie auch zur Entstehung neuer harmonischer Schwingungskomponenten Anlaß gibt, die in der ungestörten Bewegung nicht anwesend waren und deren Schwingungszahlen durch den Ausdruck $\tau\omega + \kappa\sigma$ gegeben sind, wo κ von ± 1 verschieden ist. Nach dem Korrespondenzprinzip müssen wir daher erwarten, daß der Einfluß des elektrischen Feldes nicht nur in einer Wirkung auf die unter gewöhnlichen Umständen auftretenden Linien bestehen, sondern auch zur Folge haben wird, daß das Atom eine Neigung für Übergänge neuer Typen bekommen muß, wobei k sich gar nicht oder um eine ganze Zahl größer als 1 ändert, was zum Auftreten der beobachteten „neuen“ Kombinationslinien Anlaß geben wird. Mittels einer Abschätzung der Amplituden der hier in Betracht kommenden Schwingungskomponenten in den zu den betreffenden Linien gehörenden Anfangs- und Endzuständen des strahlenden Atoms hat es sich sogar als möglich erwiesen, sich für die verschiedene Leichtigkeit, mit der die in Frage kommenden neuen Kombinationslinien durch das äußere Feld hervorgerufen werden, Rechenschaft abzulegen.

Die allgemeine Frage nach der Einwirkung eines elektrischen Feldes auf die Spektren der Elemente höherer Atomnummer bildet ein Problem, das sich wesentlich unterscheidet von dem vorher

besprochenen einfachen Starkeffekte der Wasserstofflinien, weil es sich hier nicht um die vom Felde hervorgerufene Störung der Bewegung eines rein periodischen Systems handelt, sondern um die Einwirkung des Feldes auf eine schon mit einer Störung behaftete periodische Bewegung, welche Einwirkung ein Problem darbietet, das gewissermaßen der Einwirkung einer schwachen elektrischen Kraft auf die Feinstrukturkomponenten der Wasserstofflinien ähnlich ist. In Analogie zu dem, was über diese Frage gesagt wurde, läßt sich die Wirkung eines elektrischen Feldes auf die Serienspektren der Elemente direkt mittels einer Untersuchung der vom Felde hervorgerufenen Störungen in der Bewegung des äußeren Elektrons behandeln, und, wie es in einer bald erscheinenden Fortsetzung meiner oben erwähnten Abhandlung in der Kopenhagener Akademie gezeigt wird, scheint es, daß man in dieser Weise ein Verständnis von den interessanten und reichhaltigen Beobachtungen von Stark und anderen erhalten kann.

* * *

Wie aus dem Obigen hervorgeht, ist es möglich gewesen, einen gewissen allgemeinen Einblick in das Zustandekommen der Serienspektren von dem Typus des Natriumspektrums zu erhalten. Die Schwierigkeiten, denen man begegnet, in einem Versuch das Spektrum eines gegebenen Elementes in Einzelheiten zu erklären, zeigen sich aber sehr deutlich schon bei der Frage nach dem *Spektrum des Heliums*, das das auf Wasserstoff folgende Element ist, und dessen neutrales Atom nur zwei Elektronen enthält. Bekanntlich zeigt das Spektrum dieses Elementes insofern einen einfachen Bau, als es aus einfachen Linien besteht oder jedenfalls aus Doppellinien mit sehr kleinem Komponentabstand. Man findet aber, daß die Linien in zwei Gruppen zerfallen, deren jede durch Formeln vom Typus (14) beschrieben werden kann und die man gewöhnlich als das (Ortho-) Helium- und das Parheliumspektrum bezeichnet; während das letztere aus einfachen Linien besteht, enthält das erstere die erwähnten engen Dublets. Dieser Befund, daß Helium im Gegensatz zu den Alkalimetallen zwei vollständige Serienspektren des Rydbergschen Typus besitzt, die keine wechselseitigen Kombinationen aufweisen, war derart überraschend, daß man zuzeiten zu der Auffassung geneigt war, daß man es im Helium mit einem Gemisch von zwei Elementen zu tun habe. Ein solcher Ausweg steht indessen nicht mehr offen, weil es in der betreffenden Gegend des periodischen Systems keinen Platz mehr gibt für ein neues Element, oder, richtiger ausgedrückt, für ein Element mit einem neuen Spektrum. Die Erklärung für die Anwesenheit von zwei Spektren kann indessen darauf zurückgeführt werden, daß man es

in den den Serienspektren entsprechenden stationären Zuständen mit einem System zu tun hat, das nur ein inneres Elektron besitzt, und wo infolgedessen die Bewegung des inneren Systems, in der Abwesenheit des äußeren Elektrons, rein periodisch sein wird und daher sehr leicht durch äußere Kräfte gestört werden kann.

Um diesen Punkt zu erläutern, müssen wir einen Augenblick auf die Frage nach den bei dem Zustandekommen eines Serienspektrums in Betracht kommenden stationären Zuständen näher eingehen. Wie erwähnt, müssen wir annehmen, daß in diesen Zuständen ein Elektron sich in einer Bahn außerhalb des Kernes und der anderen Elektronen bewegt. Man konnte sich nun denken, daß im allgemeinen eine Anzahl verschiedener Gruppen von solchen Zuständen in Betracht kommen könnte, von denen eine jede einem verschiedenen stationären Zustand des inneren Systems für sich allein betrachtet entspricht. Eine nähere Überlegung zeigt indessen, daß bei gewöhnlichen Anregungsbedingungen diejenige unter diesen Gruppen bei weitem die größte Wahrscheinlichkeit für sich hat, bei welcher die Bewegung der inneren Elektronen dem „normalen“ Zustand des inneren Systems entspricht, d. h. dem stationären Zustande dieses Systems, welcher die kleinste Energie besitzt. Zunächst ist die Energie, die erforderlich ist, um das innere System aus seinem normalen Zustande in einen anderen stationären Zustand überzuführen, im allgemeinen sehr groß, verglichen mit der Energie, die erforderlich ist, von dem normalen Zustande des neutralen Atomes aus ein Elektron in eine stationäre Bahn von größeren Dimensionen überzuführen. Ferner ist das innere System im allgemeinen nur in seinem normalen Zustande einer permanenten Existenz fähig und daher imstande, den Verlauf der Anlagerung des äußeren Elektrons und die mit diesem Vorgange verknüpften Strahlungsprozesse abzuwarten. Nun wird die Konfiguration eines Atomsystems in seinen stationären Zuständen und also auch in dem normalen Zustande im allgemeinen vollständig bestimmt sein, und wir dürfen daher erwarten, daß das innere System unter Einfluß der Kräfte, die von der Anwesenheit des äußeren Elektrons herrühren, im Laufe der Zeit nur kleine Änderungen erleiden kann. Infolgedessen müssen wir uns vorstellen, daß der Einfluß des inneren Systems auf die Bewegung des äußeren Elektrons im allgemeinen einen ähnlichen Charakter haben wird wie die Störungen, die von einem konstanten äußeren Felde auf die Bewegung des Elektrons in dem Wasserstoffatom ausgeübt werden, und wir müssen deshalb das Vorkommen eines Spektrums erwarten, das einer Gesamtheit von Spektraltermen entspricht, die im allgemeinen eine zusammenhängende Gruppe bilden,

wenn auch in Abwesenheit von äußeren störenden Kräften nicht jede Kombination zwischen je zwei Termen dieser Gesamtheit dem Auftreten einer Spektrallinie entspricht. Bei der Frage nach dem Heliumspektrum gestaltet die Sache sich aber anders, indem wir, wie erwähnt, es hier mit einem inneren System zu tun haben, das nur ein Elektron enthält, dessen Bewegung bei Abwesenheit des äußeren Elektrons rein periodisch ist, wenn man von den kleinen Änderungen in der Keplerbewegung absieht, die von der Variation der Masse des Elektrons mit seiner Geschwindigkeit bedingt ist. Infolgedessen wird die Gestalt der Bahn in den stationären Zuständen des inneren Systems für sich allein betrachtet nicht bestimmt sein, oder genauer ausgedrückt, die Stabilität der Bahn ist — selbst wenn Rücksicht auf die Veränderlichkeit der Masse genommen wird — so gering, daß kleine äußere Kräfte imstande sind, die Exzentrizität im Laufe der Zeit um einen endlichen Betrag zu ändern. Im Falle des Heliumatoms öffnet sich deshalb eine Möglichkeit für die Existenz von mehreren Gruppen von stationären Zuständen, für welche die Energie des inneren Systems angenähert dieselbe ist, während die Gestalt der Bahn des inneren Elektrons und ihre Lage relativ zur Bewegung des äußeren Elektrons wesentlich verschieden sind in solcher Weise, daß keine Übergänge zwischen Zuständen innerhalb verschiedener Gruppen, selbst in Anwesenheit von äußeren Kräften möglich sind, so wie es die Beobachtungen am Heliumspektrum verlangen.

Diese Betrachtungen führen direkt zur Fragestellung nach der Art der Störungen in der Bahn des inneren Elektrons im Heliumatom, die von der Anwesenheit des äußeren Elektrons herrühren. Eine Diskussion des Heliumspektrums, welche auf eine Untersuchung dieser Frage sich stützt, ist neuerdings von Landé gegeben. Wenn auch die Resultate dieser Arbeit in mehrfacher Hinsicht sehr interessant sind, besonders mit Hinblick auf den Nachweis des großen rückwirkenden Einflusses auf die Bewegung des äußeren Elektrons, welche von den von seiner Anwesenheit herrührenden Störungen der inneren Bahn hervorgerufen wird, können sie doch kaum als eine befriedigende Erklärung des Heliumspektrums angesehen werden. Abgesehen von ernsthaften Einwendungen, die gegen seine Berechnungen der Bahnstörungen erhoben werden können, bereitet es im besonderen Schwierigkeiten, unter Heranziehung des Korrespondenzprinzips, von Landés Betrachtungen aus das Auftreten von zwei getrennten Spektren, die keine wechselseitigen Kombinationen aufweisen, zu verstehen. Um diese Tatsache zu erklären, scheint es notwendig, die Diskussion des Heliumspektrums auf eine tiefergehende Untersuchung der wechsel-

seitigen Störungen der äußeren und inneren Bahn zu stützen; diese Störungen geben nämlich für die beiden Partikeln des Heliumatoms zu Bewegungen Anlaß, deren Charakter sich als überaus verwickelt erweist, und zwar so, daß die stationären Zustände nicht festgesetzt werden können in direkter Anlehnung an die Methoden, die für bedingt periodische Systeme entwickelt worden sind. Mit einer solchen Untersuchung hat sich der Vortragende in gemeinsamer Arbeit mit Dr. Kramers in den letzten Jahren beschäftigt, und in einem Vortrage über Atomprobleme bei Gelegenheit des holländischen natur- und medizinwissenschaftlichen Kongresses in Leiden, April 1919, gab ich eine kurze Mitteilung von den Resultaten unserer Berechnungen über das betreffende Störungsproblem und von der Erforschung gewisser ausgezeichneten Klassen von Bewegungen, zu denen wir dabei geführt waren, und die bei der Erklärung des Heliumspektrums von Bedeutung sein möchten. Wegen äußerer Umstände sind wir bisher verhindert gewesen, unsere Berechnungen zu veröffentlichen; in der nächsten Zukunft hoffen wir aber über dieselben und über das Licht, das sie auf das Heliumspektrum zu werfen scheinen, zu berichten.

Wenn wir zu den Spektren von Elementen höherer Atomnummern übergehen, sind wir insoweit einer einfacheren Aufgabe gegenübergestellt, als das innere System in seinem normalen Zustande besser definiert ist als im Falle des Heliums. Andererseits wächst natürlich die Schwierigkeit des mechanischen Problems mit der Anzahl der Partikeln im Atome. Ein Beispiel hierfür bekommen wir schon im *Spektrum des Lithiums*; dessen Atom im neutralen Zustande drei Elektronen enthält. Was die Spektraltermine dieses Spektrums anbelangt, sind die Abweichungen von den entsprechenden Spektraltermen des Wasserstoffs sehr gering für das variable Glied der Hauptserie ($k = 2$) und der diffusen Nebenserie ($k = 3$); dagegen sehr bedeutend für das variable Glied der scharfen Nebenserie ($k = 1$). Diese Tatsache ist sehr verschieden von dem, was man erwarten sollte, wenn es möglich wäre, die Wirkung der inneren Elektronen durch eine mit dem Abstand in einfacher Weise variierende Zentralkraft zu beschreiben, und muß dem Umstande zugeschrieben werden, daß für die Bahnen des äußeren Elektrons in den stationären Zuständen, die den letzterwähnten Termen entsprechen, der Parameter, der in erster Annäherung durch Formel (25) gegeben ist, nur wenig größer ist als die linearen Abmessungen der Bahnen der inneren Elektronen. In der Berechnung der Drehungszahl der großen Achse der Bahn des äußeren Elektrons in den betreffenden stationären Zuständen, welche Drehungszahl nach dem Korrespondenzprinzip für die Abweichung der Spektraltermine von den

entsprechenden Wasserstofftermen als maßgebend anzusehen ist, scheint es daher notwendig, die wechselseitigen Wirkungen aller drei Elektronen auf ihre Bewegungen in Einzelheiten in Betracht zu ziehen, jedenfalls für den Teil der Umlaufszeit des äußeren Elektrons, wo dieses den beiden anderen Elektronen sehr nahe ist. Selbst wenn wir annehmen, daß wir mit dem normalen Zustande des inneren Systems in der Abwesenheit des äußeren Elektrons — der dem normalen Zustande des neutralen Heliumatoms analog zu erwarten ist — schon vollständig bekannt wären, würde die genaue Durchrechnung dieses mechanischen Problems offenbar eine außerordentlich schwierige Aufgabe bilden.

Betrachten wir die Spektren von Elementen mit noch höheren Atomnummern, so wird das mechanische Problem, dessen Lösung zur Beschreibung der Bewegung in den stationären Zuständen erforderlich ist, immer schwieriger, wie es auch angedeutet wird durch die außerordentliche Verwickeltheit in dem Bau mancher beobachteten Spektren. Auch für die Spektren mit dem einfachsten Bau, nämlich diejenigen der Alkalimetalle, deutet die Tatsache, daß die Serienlinien nicht einfach sind, sondern aus *Doppellinien* bestehen, deren Komponentenabstand stark mit der Atomnummer wächst, darauf hin, daß wir es mit Systemen zu tun haben, wo die Bewegung des äußeren Elektrons im allgemeinen einen etwas mehr verwickelten Charakter besitzt als eine einfache Zentralbewegung, in solcher Weise, daß wir mit einer mehr komplizierten Gesamtheit von stationären Zuständen zu rechnen haben. Daß wir aber z. B. im Natriumatom mit Paaren von stationären Zuständen zu tun haben, in welchen die große Achse und der Parameter der Bahn des äußeren Elektrons innerhalb eines jeden Paares angenähert durch die Formeln (17) und (25) gegeben sind, wird nicht nur angedeutet durch die gleichartige Rolle, welche die beiden Zustände im Spektrum spielen, so wie wir es bei der Erörterung der Versuche über Resonanzstrahlung des Natriumdampfes gesehen haben, sondern dies zeigt sich auch in sehr lehrreicher Weise bei der eigentümlichen Wirkung von magnetischen Feldern auf die betrachteten Doppellinien. Diese Wirkung besteht darin, daß für kleine Feldstärke jede Komponente einen sogenannten *anormalen Zeemaneffekt* aufweist, der bekanntlich in einer von dem Lorentz-Triplet verschiedenen Aufspaltung in eine größere Anzahl von scharfen Komponenten besteht, während für wachsende Feldstärke dieser Effekt, wie zuerst von Paschen und Back beobachtet wurde, sich auf eine Weise ändert, die man als ein allmähliches Verschmelzen der beiden Dublettenkomponenten zu einer einfachen Serienlinie mit einem normalen Zeemaneffekte beschreiben kann.

Das Phänomen des Einflusses eines magnetischen Feldes auf die Doppellinien der Alkalispektren hat nicht nur Interesse in Verbindung mit den vorhergehenden Betrachtungen, weil es die innige Zusammengehörigkeit der Komponenten zeigt und dadurch eine Stütze liefert für die Realität der einfachen Erklärung der allgemeinen Struktur der Spektren der Alkalimetalle, sondern es legt — jedenfalls wenn man sich auch hier auf das Korrespondenzprinzip verlassen darf — ein unzweideutiges Zeugnis davon ab, daß die Wirkung eines äußeren magnetischen Feldes auf die Bewegung der Elektronen in den Atomen der Alkalimetalle nicht, wie bei der Betrachtung des Zeemaneffektes der Wasserstofflinien angenommen, einfach aus der Überlagerung einer gleichmäßigen Rotation von der durch Formel (24) gegebenen Umlaufszahl auf eine mögliche stationäre Bewegung in Abwesenheit des Feldes bestehen wird. Dies würde nämlich dem Korrespondenzprinzip gemäß immer zu einem normalen Zeemaneffekt für jede Komponente der Doppellinien Anlaß geben. In diesem Zusammenhange muß erstens darauf aufmerksam gemacht werden, daß der Unterschied zwischen der einfachen Wirkung eines magnetischen Feldes, der, wie oben erwähnt, für die Feinstrukturkomponenten der Wasserstofflinien nach der Theorie zu erwarten ist und der beobachteten Wirkung auf die Alkalidoublets keineswegs als ein Widerspruch aufzufassen ist; so sind, wie wir gesehen haben, die Feinstrukturkomponenten nicht den einzelnen Dublettkomponenten analog, sondern jede einzelne Feinstrukturkomponente entspricht nach der Theorie der Gesamtheit von Komponenten (Dublet, Triplet), die eine der Serienlinien im Rydbergschen Schema ausmacht, und das Auftreten des von Paschen und Back beobachteten Effektes für starke Felder ist daher eben als eine starke Stütze für die theoretische Voraussage der Wirkung des magnetischen Feldes auf die Feinstrukturkomponenten der Wasserstofflinien anzusehen. Was weiter die „anomale“ Wirkung von kleinen Feldern auf die Dublettkomponenten anbelangt, scheint es nicht notwendig, den Grund dazu etwa in einem Versagen der üblichen elektrodynamischen Gesetze für die Beschreibung der Bewegung des äußeren Elektrons in den stationären Zuständen zu suchen, sondern sie scheint vielmehr mit einer Wirkung des Magnetfeldes auf das Zustandekommen des feineren Zusammenspiels zwischen der Bewegung der inneren und äußeren Elektronen in diesen Zuständen, die für das Auftreten der Doppellinien als verantwortlich anzusehen ist, verknüpft zu sein. Man sieht, wie eine solche Vorstellung vielleicht nicht ganz fremd der sogenannten „Kopplungstheorie“ gegenübersteht, durch welche Voigt imstande war, allerdings nur in

formaler Weise, von den Einzelheiten des anomalen Zeemaneffektes Rechenschaft zu geben. Man möchte sogar erwarten, daß es möglich sein wird, eine Theorie für diese Effekte auf dem Boden der Quantentheorie aufzubauen, die — dem grundsätzlichen Unterschiede in den Vorstellungen über die Atomstruktur und über den Strahlungsvorgang zum Trotz — eine entsprechende formale Analogie mit der Voigtschen Theorie aufweist, wie die im vorhergehenden besprochene Theorie des normalen Zeemaneffektes mit der ursprünglichen von Lorentz auf dem Boden der klassischen Elektrodynamik entwickelten Theorie. Die Zeit gestattet mir leider nicht, näher auf dieses interessante Problem einzugehen, und ich möchte mir nur erlauben, auf die oben erwähnte Fortsetzung meiner Abhandlung in der Kopenhagener Akademie hinzuweisen, die eine allgemeine Diskussion sowohl über die Frage nach dem Zustandekommen der Serienspektren und den Wirkungen von elektrischen und magnetischen Feldern auf die Linien dieser Spektren enthalten wird, als auch über die Schlüsse über andere mit dem Atombau zusammenhängende Probleme, welche es möglich scheint auf Grund einer Betrachtung der Spektren zu ziehen.

* * *

Im vorhergehenden bin ich absichtlich nicht näher auf die Frage nach dem *Bau der Atome und der Moleküle* eingegangen, obwohl sie mit einer Theorie des Entstehens der Spektren wie die behandelte natürlich am innigsten zusammenhängt. Eine Aufforderung, die Ergebnisse, die man von den Spektren in dieser Hinsicht ziehen kann, auszunutzen, bekommt man schon direkt aus der einfachen Theorie des Wasserstoffspektrums, denn es zeigt sich z. B., daß der Wert für die große Achse der Elektronenbahn, die dem normalen Zustande ($n = 1$) des Wasserstoffatoms entspricht, von derselben Größenordnung ist wie die Werte, die man für die Abmessungen von Atomen mit Hilfe der kinetischen Gastheorie aus den Eigenschaften der Gase hergeleitet hat. Bei Gelegenheit seiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand hat der Vortragende da auch versucht, einige Grundzüge einer Theorie für den Bau der Atome der Elemente und der Moleküle chemischer Verbindungen zu skizzieren. Diese Theorie war auf einer einfachen Verallgemeinerung der Resultate für die stationären Zustände des Wasserstoffatoms, die man aus dem Spektrum erhält, begründet und ihre Folgerungen wurden in mehreren Hinsichten durch Versuchsergebnisse gestützt, besonders im Hinblick auf die allgemeine Weise, in welcher sich die Eigenschaften der Elemente mit steigender Atomnummer ändern, und die am deutlichsten

in den von Moseley entdeckten Gesetzmäßigkeiten in den Röntgenspektren zutage tritt. Ich möchte aber die Gelegenheit hier benutzen, um zu sagen, daß von dem Standpunkte der neueren Entwicklung der Quantentheorie aus gesehen — sowohl mit Rücksicht auf die Ausbildung von Methoden zur Festsetzung der stationären Zustände als auf die Heranziehung des Problems der Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Übergänge zwischen diesen Zuständen, als auch auf die Diskussion der Grenzen für die Anwendbarkeit der Mechanik — manche von den in der erwähnten Theorie gemachten spezielleren Annahmen sicherlich in Einzelheiten geändert werden müssen, wie es auch von verschiedenen Seiten auf Grund mangelhafter Übereinstimmung der Theorie mit Versuchsergebnissen hervorgehoben worden ist. So scheint es nicht mehr möglich, die zur Orientierung damals eingeführte Annahme zu rechtfertigen, daß in dem normalen Zustande die Elektronen sich in geometrisch besonders einfachen Bahnen, wie „Elektronenringen“, bewegen. Betrachtungen über die Stabilität der Atome und Moleküle gegen äußere Einwirkungen und über die Möglichkeit der Bildung eines Atoms durch sukzessive Anlagerung der einzelnen Elektronen nötigen uns zu verlangen, erstens, daß die in Betracht kommenden Konfigurationen der Elektronen nicht nur in mechanischem Gleichgewicht sind, sondern auch eine gewisse Stabilität im Sinne der Forderungen der gewöhnlichen Mechanik besitzen müssen, und zweitens, daß die benutzten Konfigurationen so beschaffen sein müssen, daß Übergänge zu diesen von anderen stationären Zuständen des Atoms aus möglich sind. Diese Forderungen sind im allgemeinen nicht von solchen einfachen Konfigurationen wie Elektronenringen erfüllt und zwingen uns, nach verwickelteren Bewegungsmöglichkeiten umzuschauen. Es wird indessen nicht möglich sein, hier auf diese bisher noch offene Fragen näher einzugehen, und ich muß mich damit begnügen, auf die Diskussion in der eben erwähnten bald erscheinenden Abhandlung hinzuweisen. Zum Schluß möchte ich aber gern nochmals betonen, daß ich in diesem Vortrage lediglich beabsichtigt habe, gewisse der Theorie der Spektren zugrunde liegende Gesichtspunkte hervorzuheben. Im besonderen war es mein Bestreben, zu zeigen, daß es, trotz der grundsätzlichen Abweichungen zwischen diesen Gesichtspunkten und den üblichen Vorstellungen über die Strahlungsphänomene, doch möglich scheint, auf Grund der allgemeinen Korrespondenz zwischen dem Spektrum und der Bewegung im Atome diese Vorstellungen gewissermaßen als Richtschnur bei der Erforschung der Spektren zu benutzen.
