

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

K. B. Akademie der Wissenschaften

zu München

1915. Heft III

November- und Dezembersitzung

München 1915

Verlag der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften

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



Zur Theorie der Balmerischen Serie.

Von A. Sommerfeld.

Vorgetragen in der Sitzung am 6. Dezember 1915.

Die Theorie des Balmerischen Wasserstoffspektrums scheint auf den ersten Blick durch die wunderbaren Untersuchungen von N. Bohr zum Abschluß gebracht zu sein. Bohr konnte nicht nur die allgemeine Form des Seriengesetzes, sondern auch den Zahlenwert der darin eingehenden Konstanten und seine Verfeinerung unter Berücksichtigung der Kernbewegung erklären. Man darf sogar sagen, daß die Leistungsfähigkeit der Bohrschen Theorie vorläufig beschränkt ist auf diese Wasserstoffserie und auf die wasserstoff-ähnlichen Serien (ionisiertes Helium, Röntgenspektren, Serien-Enden sichtbarer Spektren). Trotzdem möchte ich zeigen, daß auch die Theorie der Balmerserie in gewissem Sinne eine Lücke aufweist, sobald man nämlich nichtkreisförmige (also im Falle des Wasserstoffatoms elliptische) Bahnen zuläßt. Ich werde diese Lücke ausfüllen durch eine Vertiefung des Quantenansatzes und dabei zugleich die Sonderstellung des Wasserstoffspektrums beleuchten: Während die anderen Elemente eine Reihe verschiedener Serien (Hauptserie, Nebenserien und ihre Kombinationen) und verschiedener Serientypen aufweisen (einfache Serien, Dublet-, Tripletserien), hat der Wasserstoff (von dem noch dunkeln Viellinienspektrum abgesehen) nur die einzige Balmerische Serie. Nach der hier vorzutragenden Auffassung erklärt sich dies daraus, daß in der Balmerischen Serie eine Reihe von Serien zusammenfallen, daß nämlich jede ihrer Linien auf eine gewisse Anzahl verschiedener

Arten entstehen kann, nicht nur durch Kreisbewegungen, sondern auch durch elliptische Bahnen von gewissen Exzentrizitäten. Diese eigenartige Linienkoinzidenz, die beim Wasserstoff nur durch die besondere Einfachheit der Keplerschen Bewegung oder, was dasselbe ist, durch die besondere Einfachheit der Konstitution des Wasserstoffatoms zustande kommt, kann, wie man leicht übersieht, bei anderen Elementen nicht mehr statt haben. Hier werden vielmehr die den verschiedenen Ellipsenbahnen analogen, aber entsprechend komplizierter gestalteten Bahntypen je zu verschiedenen Linien führen, die sich weiterhin in verschiedene Serientypen anordnen lassen werden. Das allgemeine Serienschema würde dann nicht mehr von zwei ganzen Zahlen n und m , sondern (vorbehaltlich weiterer Verallgemeinerung) von vier ganzen Zahlen n , n' und m , m' abhängen, in der Form

$$\frac{\nu}{N} = \varphi(n, n') - \varphi(m, m')$$

und die Besonderheit des Wasserstoffs würde darin bestehen, daß hier $\varphi(n, n') = \varphi(n + n') = (n + n')^{-2}$ wäre.

Ich habe diese Dinge bereits vor einem Jahr in einer Vorlesung vorgetragen, ihre Veröffentlichung aber zurückgestellt, da ich beabsichtigte, sie u. a. für die Auffassung des Stark-effektes fruchtbar zu machen. Diese Absicht scheiterte indessen vorläufig an der inzwischen auch von Bohr stark betonten Schwierigkeit, den Quantenansatz anzuwenden auf nicht-periodische Bahnen, in welche ja die Keplerschen Ellipsen durch ein elektrisches Feld auseinander gezogen werden. Auf diese und ähnliche Anwendungsmöglichkeiten werde ich am Schlusse hinweisen; in der Hauptsache beschränke ich mich hier auf die Darstellung der allgemeinen Überlegungen, die, wie ich glaube, bei der weiteren Ausgestaltung des Bohrschen Serienmodelles eine entscheidende Rolle spielen werden.

§ 1. Der Quantenansatz für periodische Bahnen.

Vor jeder Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung hat man sich die Frage nach den gleich-wahrscheinlichen Fällen (nach der Richtigkeit der zu benutzenden Würfel) vorzulegen. Auf dem Gebiete der statistischen Mechanik liefert hierfür den einzigen Anhaltspunkt der Liouvillesche Satz. Dieser sagt bekanntlich aus, daß gleichgroße Elemente des „Phasenraumes“ (q, p) gleich wahrscheinlich sind, insofern und weil sie zeitlich ineinander übergeführt werden. q sind die Lagenkoordinaten, p die zugehörigen Impulskoordinaten

$$p = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}},$$

T ist die lebendige Kraft, und man hat soviel Koordinaten q und p , als man Freiheitsgrade des Systems hat. Indem man die Elemente $II(dq dp)$ des Phasenraumes betrachtet, operiert man von Anfang an mit kontinuierlichen Wahrscheinlichkeiten. Die Quantentheorie ersetzt diese durch diskrete Wahrscheinlichkeiten und betrachtet statt des Phasenelementes $dq dp$ als Elementarbereich der Wahrscheinlichkeit das endliche Phasenintegral

$$\int dq dp = h.$$

Wir erinnern an eine berühmte, bei Planck nicht hingezeichnete Ellipsenfigur für den harmonischen linearen Resonator. In der Zustandsebene der q, p beschreibt der Resonator eine Ellipse, deren Hauptachsenverhältnis durch Trägheit m und Schwingungszahl ν des Resonators gegeben ist und längs der seine Energie konstant ist. Von dem hiernach bestimmten System ähnlicher Ellipsen werden in der ursprünglichen Fassung der Quantentheorie diejenigen Ellipsen als allein mögliche Zustandskurven hervorgehoben, die zwischen sich den Flächeninhalt h einschließen. Für die Energie W dieser ausgezeichneten Ellipsen gilt $W = nh\nu$, d. h. die Vorstellung der Energieelemente $h\nu$ folgt für den linearen Resonator aus der Forderung der endlichen Phasenelemente h .

Debye¹⁾ hat das Plancksche Verfahren auf eine beliebige periodische Bewegung von einem Freiheitsgrade ausgedehnt, und Ehrenfest²⁾ hat dasselbe angewandt auf den Fall der einfachen Rotation. Handelt es sich um einen Massenpunkt m , der auf dem Kreise vom Radius a gleichförmig rotiert, so ist

$$q = \varphi, \quad T = \frac{m}{2} a^2 \dot{\varphi}^2, \quad p = m a^2 \dot{\varphi} = \text{konst.}$$

Die Zustände gleichförmiger Rotation werden in der q, p -Ebene durch Geraden parallel der q -Achse dargestellt; statt der Ellipsenringe beim Resonator ergeben sich hier Rechtecke von der

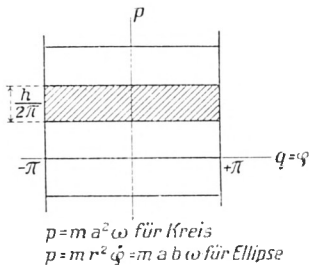


Fig. 1

Grundlinie 2π , dem Zustandsbereich der Variablen $q = \varphi$, und der Höhe $\frac{h}{2\pi}$ derart, daß der Rechteckinhalt wie verlangt gleich h wird. Die aufeinander folgenden ausgezeichneten Zustände sind hier also bestimmt durch $p = \frac{nh}{2\pi}$; an die Stelle

der diskreten Energieelemente beim schwingenden Massenpunkt tritt also beim rotierenden Massenpunkt der Bohrsche Ansatz der diskreten Impulselemente.

Nach diesen vorbereitenden Beispielen wollen wir den Quantenansatz allgemein formulieren. Wir denken uns in der q, p -Ebene die Bildkurven einer einfach unendlichen Schar von Bahnkurven konstruiert und betrachten die Fläche zwischen irgend zweien der Bildkurven. Sind die Bildkurven geschlos-

¹⁾ Vorträge über die kinetische Theorie der Materie, 1913, p. 27.

²⁾ Deutsche Physik. Ges., 1913, p. 451. Verf. beschreibt in den Gl. (7) und (8) die Figur so, als ob sie aus dem Nullpunkt und den Streckenpaaren $\pm \frac{nh}{2\pi}$ bestände, wobei der Nullpunkt der Rotation Null entsprechen würde. Es ist offenbar naturgemäßer, die Rotation Null ebenfalls durch die Strecke $-\pi$ bis $+\pi$ darzustellen, wie es in unserer Fig. 1 geschieht, da die Orientierung des Massenpunktes bei der Rotation Null beliebig ist.

sene, wie beim Resonator, so ist die Fläche direkt definiert. Andernfalls nehmen wir wie beim rotierenden Massenpunkt an, daß sie durch Hüllslinien (dort die Geraden $\varphi = \pm \pi$) zu geschlossenen ergänzt werden können, infolge irgend welcher Periodizitäts- oder Symmetrie-Eigenschaft der Bahnen. Innerhalb der unendlichen Schar unserer Bildkurven zeichnen wir nun eine diskrete Menge aus durch die Forderung, daß die Fläche zwischen der $n-1$ ten und der n ten dieser Kurven gleich h sein soll. Bezeichnen wir die Ordinaten dieser Kurven der Reihe nach mit $p_0, p_1, p_2, \dots$, so schreibt sich unsere Forderung bei Ausführung der Integration nach p folgendermaßen:

$$\iint dp dq = \int p_n dq - \int p_{n-1} dq = h.$$

Bezüglich des Vorzeichens möge festgesetzt werden, daß die Integration nach q im Sinne des Ablaufs der Bewegung (der fortschreitenden Zeit) genommen werde. Ferner wollen wir annehmen, daß die Kurve p_0 so gewählt werden kann, daß

$$\int p_0 dq = 0$$

sei; diese Annahme ist in unseren beiden Beispielen erfüllt, indem die Bildkurve des ruhenden Resonators ein Punkt ist (der Mittelpunkt des Planckschen Ellipsensystems), die des ruhenden Rotators ein Stück der q -Achse selbst. Schreiben wir daraufhin unsere Quantenforderung der Reihe nach für $n = 1, 2, 3, \dots$ hin, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \int p_1 dq &= h \\ \int p_2 dq - \int p_1 dq &= h \\ \int p_3 dq - \int p_2 dq &= h \\ &\dots \end{aligned}$$

durch Summation folgt:

$$(I) \quad \int p_n dq = nh.$$

Die links stehende Größe nennen wir das Phasenintegral. Es ist nur definiert für periodische oder quasiperiodische Bahnen. (Unter quasiperiodischen Bahnen mögen solche verstanden wer-

den, auf denen, wie bei der Bahn des sphärischen Pendels, jedem Punkt ein späterer zugeordnet werden kann, in dem und von dem ab die Bewegung entsprechend verläuft.)

Wir zeigen, daß das Phasenintegral eine notwendig positive Größe ist, daß die Quantenzahl n also eine wirkliche (positive) Zahl ist. Wir denken uns zu dem Ende solche (orthogonale) Koordinaten q benutzt, daß in der quadratischen Form T nur die quadratischen Glieder $\frac{A_i}{2} \dot{q}_i^2$, nicht die Produktglieder $\dot{q}_i \dot{q}_k$ auftreten, wobei wegen des positiven Charakters von T die als Funktion der Koordinaten zu denkende Funktion $A > 0$ sein wird. Dann wird der zu $q = q_i$ gehörige Impuls $p = A \dot{q}_i$ und daher das Phasenintegral

$$\int p dq = \int p \dot{q} dt = \int A \dot{q}_i^2 dt > 0.$$

Die Einführung orthogonaler Koordinaten in T ist immer möglich; die später zu benutzenden Polarkoordinaten genügen von selbst dieser Bedingung. Jedenfalls braucht man nur solche Koordinaten zu verwenden, für die das Phasenintegral ebenso wie für orthogonale positiv wird.

Es ist der Hauptgegenstand dieser Arbeit, die Anwendung des Ansatzes (I) auf die Keplersche Bewegung zu studieren und seine Durchführbarkeit zu zeigen. Die Keplersche Bewegung finde unter dem Einfluß einer Newtonschen oder Coulombschen Kraft statt, zunächst um ein festes Zentrum. Auf die Bewegung im Azimute φ können wir die vorige Figur direkt übertragen. Die zugehörige Impulskoordinate ist hier die Flächenkonstante p , die Zustandskurven werden also wieder Geraden parallel der q -Achse; unser Ansatz (I) zeichnet unter diesen diejenigen quantenhaft aus, für welche gilt

$$(1) \quad \int p dq = p \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi p = nh.$$

Wir wollen betonen, daß wir, um unserem quantentheoretischen Standpunkt getreu zu bleiben, die dynamisch definierte Flächenkonstante p , nicht eine durch die mittlere Umlaufs-

geschwindigkeit ω definierte, nur kinematisch bestimmte Größe dem Quantenansatz unterwerfen müssen. Dieser Unterschied ist wesentlich für die Beurteilung der im folgenden Paragraphen zu besprechenden Schwierigkeit. Der Zusammenhang zwischen p und ω ist der folgende:

$$p = mab\omega = ma^2\sqrt{1-\varepsilon^2}\omega$$

(a, b = große und kleine Hauptachse der Ellipse, ε = numerische Exzentrizität, $ab\omega$ = doppelte Fläche der Ellipse, geteilt durch Umlaufszeit, also = mittlere Flächengeschwindigkeit). Soviel ich sehe, ist Herr Bohr geneigt,¹⁾ nicht die Größe $2\pi p$, sondern

$$(1a) \quad 2\pi ma^2\omega = \frac{2\pi p}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} = nh$$

zu setzen, wodurch die hervorzuhebende Schwierigkeit allerdings scheinbar vermieden wird. Abgesehen von der allgemeinen Folgerichtigkeit des quantentheoretischen Standpunktes in unserem Ansatz (1) und der künstlichen Bevorzugung der großen Achse a in dem Ansatz (1a) werde ich zu Gunsten des Ansatzes (1) in § 4 den Fall der kreisförmigen Rotation von Elektron und Kern um ihren gemeinsamen Schwerpunkt heranziehen, der Bohr zu der bedeutenden, inzwischen experimentell bestätigten Entdeckung der Abhängigkeit der Rydbergschen Konstanten N vom Atomgewicht des fraglichen Elementes geführt hat. In diesem Falle kommt man zu dem von Bohr vorhergesagten tatsächlichen Wert von N vollkommen ungezwungen, wenn man die Flächenkonstante p , d. h. den Gesamtimpuls von Elektron und Kern, nicht eine aus Abstand und Umlaufgeschwindigkeit gebildete kinematische Größe gleich einem vielfachen von h setzt.

¹⁾ Ich vermute dieses nach den allgemeinen Erörterungen zu Beginn seiner ersten Arbeit, Phil. Mag. 26, pag. 3, wo alle Bewegungselemente durch a und ω dargestellt werden. Eine ausdrückliche Formulierung des Ansatzes (1a) habe ich bei Bohr nicht gefunden.

Es sei schon hier bemerkt, daß die Anwendung des Quantenansatzes auf die einzelne Zustandskoordinate φ nach dem Vorangehenden zwar nahe liegt, aber eine neue Hypothese enthält. Bei dem Planckschen Oscillator oder der einfachen Rotation haben wir nur einen Freiheitsgrad und können bezüglich der Berechnung des Phasenintegrals nicht im Zweifel sein. Bei der Keplerschen Bewegung dagegen haben wir zwei Freiheitsgrade; die Begriffsbestimmung des Phasenintegrals ist daher hier nicht mehr eindeutig. Inwiefern unser Ansatz vom Koordinatensystem unabhängig ist, wollen wir später erörtern.

§ 2. Die Energie der Keplerschen Bewegung.

Bekanntlich benutzt die Bohrsche Theorie noch an einer anderen Stelle einen Quantenansatz, indem sie die ermittelte Schwingungszahl durch die Energiedifferenz des Überganges aus der ursprünglichen in die spätere Bahn des Elektrons ausdrückt:

$$(II) \quad h\nu = W_m - W_n$$

Ich glaube, daß diese Verwendung der Quantentheorie, trotz ihrer außerordentlichen Leistungsfähigkeit in Hinsicht auf das Kombinationsprinzip der Spektrallinien, doch nur provisorisch ist. Um z. B. beim Zeeman-Effekt die scharfe Polarisation der Zerlegungslinien zu erklären, wird es nötig sein, den Übergang im Einzelnen zu verfolgen und sich nicht zu begnügen mit einer pauschalen Energiebilanz. Um dieses Ziel zu erreichen, müßten ganz neue Gesetze der Mechanik gefunden werden. Handelt es sich doch in der gewöhnlichen Mechanik stets um Vorgänge, bei denen Energie und Impuls im Prinzip erhalten bleiben, hier dagegen um Übergänge, bei denen Energie und Impuls in charakteristischer Weise abgeändert werden.

Um den Bohrschen Ansatz (II), dem wir uns natürlich einstweilen anschließen müssen, verwenden zu können, müssen wir die Energie der Keplerschen Bewegung durch die Flächenkonstante p und die Exzentrizität ε ausdrücken. Wir könnten uns hierbei auf wohlbekannte Tatsachen der Mechanik stützen.

Ich ziehe es aber vor, die Formeln kurz abzuleiten, teils wegen anschließender Verallgemeinerungen, teils weil mir die folgende Ableitung besonders einfach scheint.

Nimmt man die Kernladung gleich $+e$ und die Kernmasse zunächst als ∞ an und beschreibt die Bewegung des Elektrons m teils durch rechtwinklige Koordinaten x, y , teils durch Polarkoordinaten r, φ mit dem Kern als Zentrum, so gilt

$$(2) \quad p = m r^2 \dot{\varphi},$$

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

Ersetzt man

$$(3) \quad \frac{d}{dt} \text{ durch } \dot{\varphi} \frac{d}{d\varphi} = \frac{p}{m r^2} \frac{d}{d\varphi}$$

und führt man die Abkürzung $\sigma = \frac{1}{r}$ ein, so wird

$$m \dot{x} = \frac{p}{r^2} \frac{d}{d\varphi} (r \cos \varphi) = -p \left(\sigma \sin \varphi + \frac{d\sigma}{d\varphi} \cos \varphi \right)$$

$$m \dot{y} = \frac{p}{r^2} \frac{d}{d\varphi} (r \sin \varphi) = -p \left(\sigma \cos \varphi - \frac{d\sigma}{d\varphi} \sin \varphi \right).$$

Statt (2) kann man also schreiben:

$$-\frac{p^2}{m r^2} \frac{d}{d\varphi} \left(\sigma \sin \varphi + \frac{d\sigma}{d\varphi} \cos \varphi \right) =$$

$$-\frac{p^2}{m r^2} \cos \varphi \left(\frac{d^2 \sigma}{d\varphi^2} + \sigma \right) = -\frac{e^2}{r^2} \cos \varphi,$$

$$\frac{p^2}{m r^2} \frac{d}{d\varphi} \left(\sigma \cos \varphi - \frac{d\sigma}{d\varphi} \sin \varphi \right) =$$

$$-\frac{p^2}{m r^2} \sin \varphi \left(\frac{d^2 \sigma}{d\varphi^2} + \sigma \right) = -\frac{e^2}{r^2} \sin \varphi.$$

Indem man den Faktor $\frac{\cos \varphi}{r^2}$ bzw. $\frac{\sin \varphi}{r^2}$ beiderseits hebt, folgt aus beiden Gleichungen gemeinsam:

$$(4) \quad \frac{d^2 \sigma}{d\varphi^2} + \sigma = \frac{m e^2}{p^2},$$

also durch Integration

$$\sigma = \frac{m e^2}{p^2} + A \cos \varphi + B \sin \varphi.$$

Nimmt man $\varphi = 0$ zum Perihel, so wird

$$B = 0 \text{ wegen } \frac{d\sigma}{d\varphi} = 0 \text{ für } \varphi = 0$$

$$A = \frac{m e^2}{p^2} \varepsilon \text{ wegen } \frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon} = \frac{\sigma(0)}{\sigma(\pi)} = \frac{1 + \frac{A p^2}{m e^2}}{1 - \frac{A p^2}{m e^2}}.$$

Wir erhalten also die gewöhnliche Polargleichung der Ellipse in der Form

$$(5) \quad \sigma = \frac{1}{r} = \frac{m e^2}{p^2} (1 + \varepsilon \cos \varphi).$$

Hieraus folgt wegen (3)

$$(6) \quad \begin{cases} \dot{r} = \frac{p}{m r^2} \frac{dr}{d\varphi} = -\frac{p}{m} \frac{d\sigma}{d\varphi} = \frac{e^2}{p} \varepsilon \sin \varphi. \\ r \dot{\varphi} = \frac{p}{m r} = \frac{p}{m} \sigma = \frac{e^2}{p} (1 + \varepsilon \cos \varphi). \end{cases}$$

Für die kinetische Energie erhält man nach (6):

$$\begin{aligned} T &= \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) = \frac{m}{2} \frac{e^4}{p^2} (\varepsilon^2 \sin^2 \varphi + (1 + \varepsilon \cos \varphi)^2) \\ &= \frac{m e^4}{p^2} \left(\frac{1 + \varepsilon^2}{2} + \varepsilon \cos \varphi \right), \end{aligned}$$

für die potentielle Energie nach (5):

$$V = -\frac{e^2}{r} = -\frac{m e^4}{p^2} (1 + \varepsilon \cos \varphi),$$

für die Gesamtenergie also

$$(7) \quad W = T + V = -\frac{m e^4}{2 p^2} (1 - \varepsilon^2).$$

Das Wesentliche an diesem Resultat ist die Art, wie die Exzentrizität ε in dasselbe eingeht. Daß die Gesamtenergie (ebenso wie bei Bohr) mit negativem Zeichen erscheint, braucht uns nicht zu überraschen. Ist sie doch nur bis auf eine willkürliche additive Konstante definiert. Z. B. würden wir nach der Relativitätstheorie noch die weit überwiegende Massenergie mc^2 und Mc^2 des Elektrons und des Kernes hinzuzufügen haben, durch welche der Ausdruck für W sofort positiv werden würde.

Tragen wir in (7) unsern Quantenansatz (1) ein und schreiben wir zur Unterscheidung ε_n statt ε , so ergibt sich

$$W = W_n = - \frac{2\pi^2 m c^4}{h^2} \frac{1 - \varepsilon_n^2}{n^2} = - N h \frac{1 - \varepsilon_n^2}{n^2}$$

mit Benutzung des Bohrschen Wertes für die Rydbergsche Konstante N . Dieser Ausdruck von W hängt in kontinuierlicher Weise von der Exzentrizität ε_n ab. Bilden wir in gleicher Weise die Energie W_m für eine andere Bahn von der Exzentrizität ε_m und dem Impulsmomente $2\pi p = m h$, so folgt durch den Quantenansatz (II) nicht die Balmerische Serie

$$\nu = N \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

mit scharfen, ganzzahlig durch m und n definierten Linien, sondern

$$(8) \quad \nu = N \left(\frac{1 - \varepsilon_n^2}{n^2} - \frac{1 - \varepsilon_m^2}{m^2} \right),$$

also eine Folge von Schwingungszahlen, welche bei kontinuierlich veränderlichen Exzentrizitäten vollkommen unscharf wäre: keine diskrete Serie, sondern ein verwaschenes Band.

Wollen wir also dem Elektron nicht überhaupt verbieten, außer Kreisen auch Ellipsenbahnen zu beschreiben, so ergibt sich unabweislich die Forderung, auch die Exzentrizitäten quantenhaft zu arithmetisieren und an gewisse ganzzahlige Werte zu binden.

Es sei denn, daß wir den Quantenansatz (1) aufgeben und uns dem Ansatz (1a) anschließen. Da bei diesem $\frac{p}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}$ an die Stelle von p tritt, würde sich allerdings aus (7), unabhängig von ε , ergeben:

$$W_n = -\frac{N\hbar}{n^2} \text{ und } r = N\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right).$$

Wie indessen am Ende des vorigen § erörtert wurde, müssen wir diesen Notbehelf als zu künstlich abweisen.

§ 3. Quantenbedingung für die Exzentrizität.

Nachdem wir gesehen haben, daß die Exzentrizität der Ellipsenbahnen nicht kontinuierlich veränderlich sein darf, sondern auf ausgezeichnete diskrete Werte zu beschränken ist, erhebt sich die Frage nach einer Quantenbedingung für die Exzentrizität. Der einfachste Ansatz führt sogleich zu einem überzeugenden Ergebnis.

Wir übertragen den Quantenansatz (I) wörtlich von der azimutalen Koordinate $q = \varphi$ auf die radiale Koordinate $q = r$. Der zugehörige Impuls ist $p_r = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} = m\dot{r}$ im Falle unendlicher Kernmasse. Wir betrachten unser Phasenintegral $\int p dq = \int p_r dr$ erstreckt über einen vollen Umlauf und setzen dasselbe nach (I) gleich einem ganzen Vielfachen n' von h ; also

$$(9) \quad \int p_r dr = \int m\dot{r} dr = \int_0^{2\pi} m\dot{r} \frac{dr}{d\varphi} d\varphi = n' h.$$

In den nach r genommenen Integralen würde die Integration etwa von der Periheldistanz $r = (1 - \varepsilon) a$ bis zur Apheldistanz $r = (1 + \varepsilon) a$ und wieder zurück zur Periheldistanz zu erstrecken sein; indem wir auch hier φ als formale Integrationsvariable wählen, erzielen wir die einfacheren Integrationsgrenzen 0 und 2π und eindeutige Abhängigkeit des Integranden von der Integrationsvariablen.

Zur geometrischen Veranschaulichung unseres Ansatzes (9) betrachten wir in der Phasenebene q, p die Bilder eines Systems von Bahnkurven, indem wir $q = r$ und $p = p_r$ als rechtwinklige Koordinaten benützen. Die Ordinaten p der aufeinanderfolgenden quantenhaft auszuzeichnenden Kurven des Systems mögen wie in § 1 als $p_0, p_1, p_2, \dots$ unterschieden werden. p_0 sei im Besonderen eine Kreisbahn, für welche also $\dot{r} = 0$, $p_0 = 0$ ist, so daß wie in § 1 festgesetzt wurde

$$\int p_0 dq = 0$$

wird. Unser Bahnsystem sei etwa durch konstante Werte der Flächenkonstante p (für die wir aber hier der Deutlichkeit wegen f schreiben wollen) bei wachsenden Werten der Exzentrizität ε definiert. Die Bildkurven dieses Bahnsystems sind

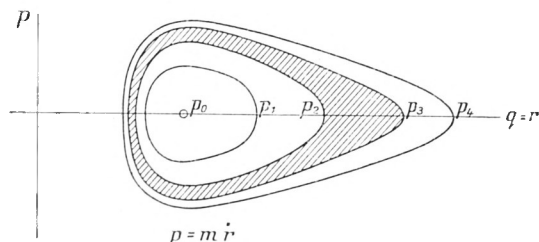


Fig. 2

sämtlich geschlossene Kurven, jede folgende schließt die vorhergehende ein. Als Gleichung des Systems ergibt sich nach (5) und (6) durch Elimination von q

$$\frac{p^2}{f^2} + \left(\frac{1}{q} - \frac{m e^2}{f^2} \right)^2 = \left(\frac{m e^2 \varepsilon}{f^2} \right)^2,$$

also eine Gleichung vierter Ordnung zwischen den Variablen p und q mit den Konstanten f und $\frac{m e^2}{f}$ und dem Parameter ε .

Der Flächenring zwischen zwei aufeinander folgenden Kurven der Reihe $p_0, p_1, p_2, \dots$, die durch unsere Quantenbedingung (9) aus der Gesamtschar herausgehoben werden, ist konstant gleich h .

Übrigens sind die Einzelheiten der Figur und der Kurvenform für unsere Zwecke belanglos und hier nur der größeren Anschaulichkeit wegen wiedergegeben.

Wir haben nunmehr das Phasenintegral in Gl. (9) durch die Exzentrizität ε auszudrücken, wobei wir uns auf die früheren Formeln für die Ellipsenbewegung zu stützen haben. Zunächst ist nach der Ellipsengleichung (5)

$$\frac{dr}{d\varphi} = -\frac{1}{\sigma^2} \frac{d\sigma}{d\varphi} = \frac{p^2 \varepsilon}{m c^2} \frac{\sin \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2},$$

andererseits nach (6)

$$m \dot{r} = \frac{m c^2 \varepsilon}{p} \sin \varphi,$$

daher nach (9)

$$\int p_r dr = p \varepsilon^2 \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} d\varphi.$$

Das Integral läßt sich durch partielle Integration umformen und auf ein bekanntes Integral reduzieren. Man hat nämlich:

$$\varepsilon^2 \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \varphi d\varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} = -\varepsilon \int_0^{2\pi} \frac{\cos \varphi d\varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} = \int_0^{2\pi} \left(\frac{1}{1 + \varepsilon \cos \varphi} - 1 \right) d\varphi.$$

Nun ist aber bekanntlich (am bequemsten durch Integration in der komplexen Ebene der Variablen $e^{i\varphi}$ zu verifizieren):

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} = \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}.$$

Man findet also

$$(10) \quad p \varepsilon^2 \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \varphi d\varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} = 2\pi p \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} - 1 \right).$$

Setzen wir dies nach (9) gleich $n'h$ und zugleich nach Früherem $2\pi p = nh$, so ergibt sich als unsere neue Quantenbedingung

$$(11) \quad \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 = \frac{n'}{n}, \quad 1 - \varepsilon^2 = \frac{n^2}{(n+n')^2}.$$

Die gewünschte quantenmäßige Heraushebung ausgezeichneter diskreter Werte der Exzentrizität ist damit gefunden. Nunmehr tragen wir diesen Wert in den Energieausdruck (7) ein, zugleich mit $2\pi p = nh$, und erhalten

$$(III) \quad W = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \frac{1}{(n+n')^2} = -\frac{N h}{(n+n')^2}.$$

Dies Resultat ist im höchsten Grade überraschend und von schlagender Bestimmtheit. Nicht nur sind die weiterhin zulässigen Energiewerte ganzzahlig diskret geworden, sondern es hat sich der frühere Nenner n^2 gerade herausgehoben, derart, daß das Resultat nur noch von $n+n'$ abhängt. Die Energie ist also eindeutig bestimmt durch die Summe der Wirkungsquanten, die wir auf die azimutale und die radiale Koordinate beliebig verteilen können. Es scheint mir ausgeschlossen, daß ein so präzises und folgenreiches Ergebnis einem algebraischen Zufall zuzuschreiben sein könnte; ich sehe darin vielmehr eine überzeugende Rechtfertigung für die Ausdehnung des Quantenansatzes auf die radiale Koordinate resp. für die gesonderte Anwendung dieses Ansatzes auf die beiden Freiheitsgrade unseres Problems.

Aus dem Energieausdruck (III) ergibt sich nun sofort die Balmersche Serie, wenn wir neben der Bahn mit den Quantenzahlen n, n' (Endbahn des Elektrons) eine zweite mit den Quantenzahlen m, m' (Anfangsbahn des Elektrons) betrachten. Nach dem Quantengesetz (II) erhält man nämlich

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

d. h. die Balmersche Serie in neuem Lichte, abhängig von vier ganzen Zahlen, die sich aber beim Wasserstoff sozusagen

zufällig auf zwei ganze Zahlen reduzieren. Durch Zulassung unserer quantenhaft ausgezeichneten Ellipsenbahnen hat die Serie nichts an Linienzahl gewonnen und nichts an Schärfe verloren. Statt des verwaschenen Bandes, von dem wir früher sprachen, haben wir wieder die diskreten Balmerlinien, aber in außerordentlich vervielfachter Mannigfaltigkeit ihrer Erzeugungsmöglichkeiten.

§ 4. Ergänzung betreffend die Mitbewegung des Kernes.

Der in (III) benutzte Wert für die Rydbergsche Konstante N ist bekanntlich nur insoweit richtig, als wir die Elektronenmasse gegen die Masse des Kernes vernachlässigen können. Bei Berücksichtigung der Endlichkeit der Kernmasse tritt an Stelle von m die unten zu definierende, aus Elektronenmasse und Kernmasse resultierende Masse μ . Wir benutzen diese inzwischen experimentell gesicherte Tatsache, um unseren Quantenansatz (I) teils zu prüfen, teils zu erweitern.

Zu dem Ende setzen wir zunächst die Formeln für die Bewegung von Elektron und Kern um ihren gemeinsamen Schwerpunkt her. Sind $X Y R \Phi$ bzw. $x y r \varphi$ rechtwinklige und Polarkoordinaten für Kern und Elektron mit dem Schwerpunkt als Anfangspunkt, so hat man zunächst als Flächensatz:

$$(12) \quad p = m r^2 \dot{\varphi} + M R^2 \dot{\Phi}.$$

Bezeichnet man den jeweiligen Abstand von Kern und Elektron mit ϱ

$$\varrho = R + r$$

und beachtet, daß nach dem Schwerpunktsatz ist

$$(13) \quad M R = m r, \quad \Phi = \varphi + \pi,$$

so ergibt sich

$$(13a) \quad R = \frac{m}{M+m} \varrho, \quad r = \frac{M}{M+m} \varrho, \quad \text{also } p = \mu \varrho^2 \dot{\varphi}.$$

mit der Abkürzung μ für die „resultierende Masse“

$$(14) \quad \mu = \frac{m M}{m + M}, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}.$$

Die Bewegungsgleichungen lauten:

$$(15) \quad \begin{cases} \frac{d}{dt} \dot{X} = -\frac{1}{M} \frac{e^2}{\varrho^2} \cos \Phi, & \frac{d}{dt} \dot{Y} = -\frac{1}{M} \frac{e^2}{\varrho^2} \sin \Phi \\ \frac{d}{dt} \dot{x} = -\frac{1}{m} \frac{e^2}{\varrho^2} \cos \varphi, & \frac{d}{dt} \dot{y} = -\frac{1}{m} \frac{e^2}{\varrho^2} \sin \varphi. \end{cases}$$

Bildet man die Differenz der untereinander stehenden Gleichungen und schreibt ξ, η für $x - X, y - Y$, so erhält man, wie bekannt, die Gl. (2) mit $\xi \eta \mu \varrho$ statt $xy m r$. Es folgt also bei gleicher Rechnung wie oben die Bahngleichung (5) und bei entsprechend zu ergänzender Definition von T die Energiegleichung (7) in Abhängigkeit von der Exzentrizität ε der Relativbewegung, mit dem einzigen Unterschied, daß überall, insbesondere in dem Werte von N, μ an die Stelle von m tritt.

Es fragt sich nun, wie in diesem Falle — bei Vorhandensein zweier azimuthaler Koordinaten φ, Φ und zweier radialer Koordinaten r, R — der Quantenansatz zu erweitern ist. Die Erweiterung muß so vorgenommen werden, daß schließlich wieder der Energieausdruck (III) und die Balmerische Formel (IV) zum Vorschein kommt, mit dem einzigen Unterschiede, daß in dem Wert der Rydbergschen Konstanten μ an Stelle von m tritt. Wir behaupten, daß diesem Gesichtspunkt der folgende Quantenansatz entspricht, der auch an sich der einfachste und nächstliegende ist:

$$(16) \quad \begin{cases} \int \int p_\varphi d\varphi + \int P_\Phi d\Phi = n h \\ \int \int p_r dr + \int P_R dR = n' h, \end{cases}$$

daß sich also die Phasenintegrale für das Elektron und den Kern additiv verhalten.

Die Bedeutung der hier eingeführten Bezeichnungen p, P ist ersichtlich die folgende:

$$\begin{aligned} p_\varphi &= \frac{\partial T}{\partial \dot{\varphi}} = m r^2 \dot{\varphi}, & p_r &= \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} = m \dot{r}, \\ P_\Phi &= \frac{\partial T}{\partial \dot{\Phi}} = M R^2 \dot{\Phi}, & P_R &= \frac{\partial T}{\partial \dot{R}} = M \dot{R}. \end{aligned}$$

Nach Gl. (12) ist aber $p_\varphi + P_\phi = p = \text{konstant}$, nach Gl. (13) überdies $d\Phi = d\varphi$. Daraufhin wird die erste Zeile von (16) identisch mit $2\pi p = nh$ oder mit Rücksicht auf (13 a)

$$(17) \quad 2\pi\mu\varrho^2\dot{\varphi} = nh.$$

Andererseits formen wir die zweite Zeile von (16) durch die Schwerpunktsbeziehungen (13 a) um. Wir erhalten

$$(18) \quad \begin{cases} \int p_r dr = m \int \dot{r} dr = \frac{mM^2}{(M+m)^2} \int \dot{\varrho} d\varrho \\ \int P_R dR = M \int \dot{R} dR = \frac{Mm^2}{(M+m)^2} \int \dot{\varrho} d\varrho \\ \int p_r dr + \int P_R dR = \mu \int \dot{\varrho} d\varrho = n'h. \end{cases}$$

Diese Gleichung entspricht genau dem Ansatz (9) des vorigen Paragraphen mit dem einzigen Unterschiede, daß μ und ϱ an die Stelle von m und r getreten sind. In demselben Sinne entspricht Gl. (17) der Quantenbedingung für die frühere einzige azimutale Koordinate φ . Die weitere Ausrechnung läuft daher genau so wie im vorigen Paragraphen, wobei man die Ellipsengleichung für die Relativbewegung ϱ zu Grunde zu legen hat. Das Resultat wird durch Gl. (11) für die Exzentrizität und, wie verlangt, durch die Gl. (III) und (IV) für die Energie und die Serienformel dargestellt, bei abgeändertem N .

Der Ansatz (16) läßt sich auch von folgendem Standpunkte aus begründen. Man wähle von den beiden Koordinaten r, R die eine, z. B. r , aus als diejenige, durch die wir die Dynamik unseres Systems beschreiben wollen. Dann hat man die andere durch die Schwerpunktsgleichung $mr = MR$ auf jene zurückzuführen, insbesondere in dem Ausdruck der lebendigen Kraft

$$\begin{aligned} T &= \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) + \frac{M}{2} (\dot{R}^2 + R^2 \dot{\varphi}^2) \\ &= \frac{m}{2} \left(1 + \frac{m}{M}\right) (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2). \end{aligned}$$

Zu der einmal bevorzugten Koordinate r gehört als Impulskoordinate des Systems, unter T den soeben umgeformten Ausdruck verstanden:

$$\bar{p}_r = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} = m \left(1 + \frac{m}{M} \right) \dot{r}.$$

Als Phasenintegral des Systems haben wir jetzt anzusprechen:

$$\int p_r dr = m \left(1 + \frac{m}{M} \right) \int \dot{r} dr.$$

Daß dieses Integral mit (18) identisch ist, folgt aus der Beziehung (13 a)

$$r = \frac{M}{M + m} \varrho,$$

der zufolge wir erhalten

$$\int \bar{p}_r dr = m \left(1 + \frac{m}{M} \right) \frac{M^2}{(M + m)^2} \int \dot{\varrho} d\varrho = \mu \int \dot{\varrho} d\varrho.$$

Die entsprechende Rechnung unter Bevorzugung von R als radialer Systemkoordinate liefert

$$T = \frac{M}{2} \left(1 + \frac{M}{m} \right) (\dot{R}^2 + R^2 \dot{\phi}^2), \quad \bar{P}_R = M \left(1 + \frac{M}{m} \right) \dot{R},$$

$$\int P_R dR = \mu \int \dot{\varrho} d\varrho.$$

Derselbe Standpunkt (Elimination einer der beiden Koordinaten, Bevorzugung der anderen) läßt sich auch bei den azimutalen Koordinaten einnehmen und führt hier entsprechend auf Gl. (17). Unsere Quantenansätze in den Gleichungen (16) erscheinen also auch von diesem Standpunkte aus als naturgemäß.

Schließlich kommen wir nochmals auf den Ausweg zurück, durch den abgeänderten Quantenansatz (1 a) die Schwierigkeit der kontinuierlichen Abhängigkeit der Energie von der Exzentrizität zu beseitigen. Wenn dieser Ausweg schon bei alleiniger Betrachtung des Elektrons reichlich künstlich erschien, so wird er mit Rücksicht auf die Mitbewegung des Kernes noch schwerer gangbar. Im Anschluß an Gl. (1 a)

müßte man nämlich jetzt, um den Energieausdruck zu arithmetisieren,

$$\frac{2\pi p}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} = 2\pi\mu a^2\omega = nh$$

setzen, also eine in ziemlich künstlicher Weise aus der mittleren Umlaufgeschwindigkeit ω , der größten Entfernung a von Kern und Elektron und der mittleren Masse μ zusammengesetzte Größe der Quantenbedingung unterwerfen. Man könnte fragen, warum wird nicht statt der größten eine mittlere Entfernung zu Grunde gelegt, warum wird gerade das dynamisch definierte Massenmittel μ benutzt?

Noch größere Schwierigkeiten entstehen dem Quantenansatz (1a), wenn man die Veränderlichkeit der Masse nach der Relativitätstheorie in Betracht zieht. Während es sich im vorigen Falle nur um das Mittel μ zwischen den konstanten Massen von Kern und Elektron handelte, müßte man hier bei entsprechender Übertragung des Ansatzes (1a) mit einem komplizierten Zeitmittel der Massen oder mit den betreffenden Ruhmassen rechnen, mit denen das Problem eigentlich nichts zu tun hat. Dagegen handelt es sich bei unserem Ansatz stets um die auch in der Relativitätstheorie eindeutig und naturgemäß definierte Impulskonstante. Ich möchte indessen an dieser Stelle nicht näher hierauf eingehen, da ich auf die bedeutsame Rolle, welche der Relativität bei der weiteren Ausgestaltung unserer Theorie und bei ihrer experimentellen Sicherstellung zukommt, ohnehin in einer anschließenden Arbeit zurückzukommen haben werde.

§ 5. Die zu einer Balmer-Linie gehörenden Ellipsenbahnen.

Wir wünschen uns ein Bild zu machen von Anzahl und Gestalt derjenigen Bahnen, welche zu demselben Werte der Energie W Anlaß geben. Es sind dies nach (III) alle diejenigen Ellipsen, für welche $n + n'$ denselben Wert hat, z. B. den Wert $n + n' = 2$ wie in dem ersten Terme der sichtbaren Balmer-Serie oder den Wert $m + m' = 3, 4, 5, \dots$ wie in dem zweiten Term.

Nach (1) und (11) ist

$$(19) \quad 2\pi p = nh, \quad 1 - \varepsilon^2 = \frac{n^2}{(n + n')^2}.$$

Aus der Ellipsengleichung (5) folgt für das Perihel ($\varphi = 0$; $r = a(1 - \varepsilon)$) oder das Aphel ($\varphi = \pi$, $r = a(1 + \varepsilon)$):

$$(20a) \quad \frac{1}{a(1 \mp \varepsilon)} = \frac{me^2}{p^2}(1 \pm \varepsilon), \text{ also } a = \frac{p^2}{me^2} \frac{1}{1 - \varepsilon^2}.$$

Andrerseits ist nach Definition der Exzentrizität

$$(20b) \quad b = a\sqrt{1 - \varepsilon^2} = \frac{p^2}{me^2} \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}.$$

Setzen wir die Werte von p und $1 - \varepsilon^2$ aus (19) in (20a, b) ein, so folgt:

$$(21) \quad a = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} (n + n')^2, \quad b = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} n(n + n').$$

Für die Diskussion kommt namentlich in Betracht, daß die ganzen Zahlen n und n' notwendig positiv sind, wie in § 1 allgemein gezeigt wurde. Wir erhärten diese ebenso einfache wie folgenreiche Tatsache in unserem Falle folgendermaßen: Unter Absehung von der Bewegung des Kernes wird für unsere (orthogonalen) Polarkoordinaten r, φ :

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

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

Beide Phasenintegrale sind so sicher positiv, als der Fortschritt der Zeit positiv ist, da stets dr und $d\varphi$ wachsend im Sinne des Ablaufs der Bewegung gezählt wurden. Ebenso bei beweglichem Kern, wo sich n und n' nach (16) je aus zwei positiven Summanden zusammensetzen. Also haben wir stets eine positive Zahl von Quanten n und n' . Bezüglich der Zulässigkeit des Wertes Null ist folgendes zu bemerken. $n' = 0$ bedeutet nach (19) $\varepsilon = 0$, also die Kreisbahn, die wir jedenfalls als möglich erklären werden. $n = 0$ aber bedeutet $p = 0$, also Ausartung der Ellipsenfläche in eine doppelt zählende Gerade.

Das Elektron würde hierbei dem Kern unendlich nahe kommen und von ihm vermutlich abprallen (vgl. Rutherfords Versuche über die Ablenkung der α -Strahlen). Außerdem müßte die Geschwindigkeit in dieser Bahn mit der Annäherung an den Kern unendlich werden, so daß die bisherigen Rechnungen ungültig werden würden und relativistisch zu modifizieren wären. Jedenfalls werden wir die Bahn mit $n' = 0$ als höchst problematisch ansehen und im folgenden nicht mitzählen; in den Figuren ist sie punktiert eingetragen.

Zu den Gl. (21) ist zu bemerken, daß a bei gegebenem $n + n'$ fest, b veränderlich ist. Wie es sein muß, gilt nach (19) und (21) stets $0 \leq \varepsilon < 1$, $b \leq a$.

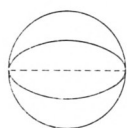
 $n+n'=2$

Fig. 3

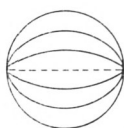
 $m+m'=3$

Fig. 4

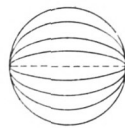
 $m+m'=4$

Fig. 5

Wir zählen jetzt die bei den Balmer-Linien maßgebenden Fälle auf:

$n + n' = 2$, zwei Möglichkeiten.

$$n' = 0, \quad n = 2, \quad \varepsilon = 0, \quad b = a$$

$$n' = 1, \quad n = 1, \quad \varepsilon = \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad b = \frac{a}{2}$$

($n' = 2, \quad n = 0, \quad \varepsilon = 0, \quad b = 0$, problematisch; der entsprechende Fall wird im folgenden fortgelassen).

$m + m' = 3$, drei Möglichkeiten.

$$m' = 0, \quad m = 3, \quad \varepsilon = 0, \quad b = a$$

$$m' = 1, \quad m = 2, \quad \varepsilon = \frac{\sqrt{5}}{3}, \quad b = \frac{2}{3} a$$

$$m' = 2, \quad m = 1, \quad \varepsilon = \frac{\sqrt{8}}{3}, \quad b = \frac{1}{3} a.$$

$m + m' = 4$, vier Möglichkeiten.

$$m' = 0, \quad m = 4, \quad \varepsilon = 0, \quad b = a$$

$$m' = 1, \quad m = 3, \quad \varepsilon = \frac{\sqrt{7}}{4}, \quad b = \frac{3}{4} a$$

$$m' = 2, \quad m = 2, \quad \varepsilon = \frac{\sqrt{12}}{4}, \quad b = \frac{2}{4} a$$

$$m' = 3, \quad m = 1, \quad \varepsilon = \frac{\sqrt{15}}{4}, \quad b = \frac{1}{4} a$$

usf. Soll H_a erzeugt werden, so kommen dafür als Endbahnen die zwei in Fig. 3 ($n + n' = 2$) verzeichneten, als Anfangsbahnen die drei Bahnen in Fig. 4 ($m + m' = 3$) in Betracht; im ganzen gibt es hiernach

$$2 \cdot 3 = 6$$

Erzeugungsarten für H_a . Ebenso für H_β (Übergang aus einer der vier Bahnen von Fig. 5 ($m + m' = 4$) in eine der zwei Bahnen von Fig. 3)

$$2 \cdot 4 = 8$$

Erzeugungsarten, allgemein mit $n + n' = N$, $m + m' = M$ die Anzahl

$$(22) \quad N \cdot M.$$

Man kann aber im Zweifel sein, ob jeder dieser Übergänge möglich ist, ob nämlich nicht vielleicht nur solche Übergänge zuzulassen seien, die mit Quantenverlust verbunden sind. Bei Betrachtung der Energie und der Energiequanten im Sinne des Ansatzes II von Bohr ist es uns geläufig zu sagen: die Energie ist eine positive Größe; bei Prozessen, die von selbst vor sich gehen, kann sie nur abnehmen; aus $W_m - W_n > 0$ folgt dann:

$$m + m' > n + n'.$$

Gegenwärtig handelt es sich zwar nicht um Energiequanten, sondern um Wirkungsquanten; hier nun scheint es, daß Impulse oder Impulsmomente ebensogut positives wie negatives Vorzeichen haben und ebensogut zu- wie abnehmen können.

Nachdem wir aber festgestellt haben, daß in unserem Ausdruck für das Phasenintegral die fragliche Impulsordinate durch Multiplikation mit dem dq der Lagenkoordinate zu einer wesentlich positiven Größe verbunden ist, liegt die Annahme nahe, daß eine Veränderung dieser Größe bei freiwilligen Übergängen ebenso einseitig stattfände, wie die der Energie, nämlich im abnehmenden Sinne. Dann würden nur solche Übergänge zwischen den vorgenannten Bahnkurven möglich sein, bei welchen keine der beiden Quantenzahlen abnimmt, bei denen also

$$m \geq n, \quad m' \geq n'.$$

Eine Entscheidung über diese und ähnliche Fragen darf man (vgl. den nächsten §) von dem Stark-Effekt erwarten.

Unter vorläufiger Annahme dieser Ansicht würden z. B. bei H_α von den 6 vorher aufgezählten Übergängen nur die folgenden 4 wirklich sein:

$$\begin{array}{lll} m = 3, \quad m' = 0 & \rightarrow & n = 2, \quad n' = 0 \\ m = 2, \quad m' = 1 & \rightarrow & n = 1, \quad n' = 1 \\ m = 1, \quad m' = 2 & \rightarrow & \end{array}$$

Ebenso würden bei den anderen Balmer-Linien $H_\beta, H_\gamma, \dots$ je zwei Übergänge in Fortfall kommen. Die Anzahl der Erzeugungsarten würde allgemein betragen bei $n + n' = N$, $m + m' = M > N$

$$(22a) \quad N(M - N + 1),$$

z. B. bei der von Ritz und Paschen entdeckten ultraroten Kombinationslinie des Wasserstoffs $N = 3, M = 4$

$$3 \cdot 2 = 6.$$

In jedem Falle erscheint eine Wasserstofflinie in unserer Auffassung als eine ziemlich komplizierte Überlagerung verschiedener diskreter Vorgänge.

§ 6. Allgemeine Folgerungen betreffend den Stark-Effekt bei Wasserstoff und die verschiedenen Serientypen bei anderen Elementen.

Die elementare Lorentzsche Theorie des Zeeman-Effektes beruht darauf, daß in jeder Spektrallinie drei unter sich gleiche Hauptschwingungen eines quasielastisch-isotrop schwingenden Elektrons übereinanderfallen. Das Magnetfeld erzeugt keine neuen Schwingungsmöglichkeiten, sondern legt nur die vorhandenen auseinander. Die ursprünglich zusammenfallenden Frequenzen erscheinen dabei als ein labileres, durch äußere Einwirkung leichter zu beeinflussendes Gebilde wie die ursprünglich verschiedenen Frequenzen eines anisotrop schwingenden Elektrons, bei dem der Zeeman-Effekt nur von der zweiten Ordnung sein würde.

Diese Anschauung überträgt sich unmittelbar auf den Stark-Effekt bei der Balmer-Serie. Nach unserer Auffassung fallen in jeder Balmer-Linie eine ganze Reihe von Frequenzen verschiedenen Ursprunges zusammen. Das elektrische Feld wird die verschiedenen Ellipsenbahnen in verschiedener Weise beeinflussen und daher die ursprünglich zusammenfallenden Frequenzen auseinanderlegen. Die Beeinflussung wird beim Wasserstoff stärker sein, als bei anderen Elementen, wo (vgl. unten) ein derartiges Zusammenfallen nicht zu erwarten ist.

Für diese Auffassung des Stark-Effektes spricht die große und mit der Nummer der Balmer-Linie steigende Komponenten-zahl, die Stark¹⁾ bei seiner Feinzerlegung beobachtet. Eine von Lo Surdo aufgestellte Regel, wonach diese Zahl jener Nummer selbst gleich sein sollte, ist damit widerlegt. Wir stellen hier die Zahlen zusammen, die Stark für die p - und s -Komponenten findet, mit denen, die sich aus unserer Abzählung in Gl. (22) und (22a) ergeben. Dabei zähle ich von den Stark'schen Linien nur diejenigen, die nach der einen Seite verschoben sind und rechne die unverschobene Linie mit. Diese Anzahlen sind

¹⁾ Göttinger Nachrichten 1914.

	<i>p</i> -Komp.	<i>s</i> -Komp.	Gl. (22a)	Gl. (22)
H_α	3	2	4	6
H_β	6 bis 7	6 bis 7	6	8
H_γ	7	7	8	10
H_δ	7 bis 8	7 bis 8	10	12

Einige Linien sind von Stark als zweifelhaft bezeichnet, auch wird von der Möglichkeit gesprochen, daß noch weitere lichtschwache Komponenten gefunden werden könnten. Ein allgemeiner Parallelismus zwischen der beobachteten und der von uns berechneten Linienzahl ist nicht zu leugnen, zumal wenn wir den im vorigen Paragraphen aus allgemeinen Gesichtspunkten bevorzugten Standpunkt der Gl. (22a) einnehmen.

Es sind schon verschiedene Erklärungen für den Stark-Effekt vorgeschlagen. Insbesondere stellt eine Formel von Bohr¹⁾ die Verschiebung der stärksten *p*-Komponente sehr gut dar. Aber gerade in Betreff der Linienzahl versagen alle diese Erklärungen bisher vollständig. Sie lassen eigentlich immer nur zwei *p*-Komponenten vorhersehen. Bezüglich der Verwendung unserer Abzählung sind wir geneigt, dieselbe sowohl für die *p*- wie für die *s*-Komponenten in Anspruch zu nehmen. Eine Unsicherheit liegt hier darin, daß der Energieansatz (II) überhaupt keinen direkten Schluß auf die Polarisationen zuläßt. Man muß sich also damit begnügen, Bahnen, deren Ebenen dem elektrischen Felde parallel sind, mit den *p*-Komponenten, Bahnen, die dazu senkrecht stehen, mit den *s*-Komponenten in Zusammenhang zu bringen, wobei noch die weitere Schwierigkeit auftritt, daß die durch das Feld deformierten Bahnen strenge genommen nicht mehr eben sind. Für unsere feldlosen Bahnen sind natürlich alle Ebenen gleichberechtigt; unter dem Einfluß des Feldes aber können die parallelen und senkrechten Ebenen bevorzugt werden. Während die Gestalt der ursprünglichen Ellipsenbahnen durch das Feld deformiert wird, wird ihre Anzahl im allgemeinen erhalten bleiben. Hierauf gründet sich unsere Vermutung, daß die Anzahl der *p*- und *s*-Komponenten

¹⁾ Phil. Mag., September 1915, pag. 404.

gleich und gleich der Anzahl unserer ursprünglichen Ellipsenbahnen sein dürfte. Die genauere theoretische Deutung und die Größenbestimmung der Verschiebung für die einzelnen Komponenten scheiterte bisher an der in der Einleitung betonten Schwierigkeit, den Quantenansatz auf nicht-periodische Bahnen auszudehnen. Die Berechnung der durch das elektrische Feld deformierten Bahnen führt auf elliptische Integrale und läßt sich übersichtlich durchführen; aber eine naturgemäße quantenhafte Heraushebung eines Systems ausgezeichneter Bahnen aus der Schar der mechanisch möglichen ist mir bisher nicht gelungen.

In der Einleitung wurde bereits darauf hingewiesen, daß unsere Auffassung von der Sonderstellung des Wasserstoffspektrums Rechenschaft gibt davon, daß es (vom Viellinienspektrum abgesehen) nur ein Wasserstoffspektrum gibt gegenüber den Haupt- und Nebenserien und den verschiedenen Serientypen der anderen Elemente. Das Balmersehe Spektrum, im allgemeinsten Sinne einschließlich aller Kombinationsspektren genommen, haben wir nach unserer Auffassung so zu schreiben:

$$\nu = N \left(\frac{1}{(n + n')^2} - \frac{1}{(m + m')^2} \right).$$

Es ist klar, daß unsere Auffassung auch auf andere Elemente auszudehnen ist, d. h. man wird auch die in den Atomfeldern der anderen Elemente möglichen Bahnen nach dem Phasenintegral für die Umlaufs- und die Radialbewegung zu beurteilen und quantenhafte ausgezeichnete Bahnen hervorzuheben haben, deren Folge nach zwei ganzzahligen Quantenparametern n und n' fortschreiten wird. Wie schon Bohr betont, tritt bei allgemeineren Atomfeldern an die Stelle des Coulombschen Potentials $\frac{1}{r}$ eine allgemeine Kugelfunktion und an die Stelle von $\frac{1}{n^2}$ dementsprechend eine allgemeinere Funktion $\varphi(n)$. Von unserem Standpunkt müssen wir hinzufügen, daß an die Stelle von $\frac{1}{(n + n')^2}$ eine von der Atomkonstitution abhängige Funktion

zweier ganzer Zahlen $\varphi(n, n')$ treten wird, da die Verbindung $n + n'$ eine Besonderheit des Keplerschen Bahnsystems ist. Nur für große Werte von n (große Entfernungen vom Atom) wird sich das Bahnsystem Keplersch und die Serie wasserstoffähnlich verhalten; hier wird also $\varphi(n, n')$ mehr und mehr übergehen in $(n + n')^{-2}$. Die allgemeine Form des Seriengesetzes wird daher lauten:

$$(23) \quad \frac{\nu}{N} = \varphi(n, n') - \varphi(m, m') = f_{n'}(n) - f_{m'}(m).$$

Indem man dem Parameter n' resp. m' verschiedene Werte gibt, erhält man verschiedene Arten der funktionellen Abhängigkeit f und verschiedene Serien. Man kann z. B. schematisch die Existenz und die gegenseitigen Beziehungen von Haupt- und Nebenserien darstellen, indem man drei besondere Werte für n' resp. m' benutzt und im Anschluß an die gewohnten Bezeichnungen für die Hauptserie (p), die I. Nebenserie (d) und II. Nebenserie (s) die zugehörigen Funktionen $f_{n'}$ resp. $f_{m'}$ bezeichnet mit f_p, f_d, f_s .

Wählt man überdies die ganze Zahl n in solcher Weise, wie es durch die Erfahrungen im sichtbaren Gebiete gegeben ist, so erhält man das folgende wohlbekannte Schema der Serienzuordnung

$$\text{H. S.} \dots \frac{\nu}{N} = f_s(n) - f_p(m), \quad n = 1, \quad m = 2, 3, 4, \dots$$

$$\text{I. N. S.} \dots \frac{\nu}{N} = f_p(n) - f_d(m), \quad n = 2, \quad m = 3, 4, 5, \dots$$

$$\text{II. N. S.} \dots \frac{\nu}{N} = f_p(n) - f_s(m), \quad n = 2, \quad m = 2, 3, 4, \dots$$

Indem wir die Analogie mit den Keplerschen Bahnen des Wasserstoffs durchführen, werden wir vermuten, daß die Zahlen m oder n mittels des azimuthalen Phasenintegrals die Größe der betreffenden Bahnen, die Zahlen m'_p, m'_d, m'_s oder n'_p, n'_d, n'_s mittels des radialen Phasenintegrals allgemein gesprochen die Abflachung der betreffenden Bahnen bestimmen. So wie beim Wasserstoff alle Bahnen mit gleichem n' Ellipsen von der

gleichen Exzentrizität waren, wird man allen Bahnen des Serienterms f_p , oder f_s , f_d Gleichheit eines gewissen gestaltlichen Merkmals zuschreiben, welches von Element zu Element je nach der Beschaffenheit des Atomfeldes wechseln wird. Es hat keinen Wert, diese allgemeinen Vermutungen weiter auszuspinnen. Zu ihrer Prüfung im einzelnen ist reichliches spektroskopisches Material vorhanden. Ich möchte hier nur bemerken, daß auch Herr Bohr in seiner letzten Arbeit (Phil. Mag., September 1915, § 3) zu der Anschauung gelangt, daß bei Atomen mit mehr als einem Elektron die verschiedenen Serien verschiedenen Formen der Bahnen entsprechen müssen. In unserer Darstellung ist diese Vorstellung durch das Beispiel des Wasserstoffs präzisiert.

Gegenüber dem Wasserstoff können die anderen Elemente noch eine weitere Komplikation aufweisen. Beim Wasserstoff sind die Bahnen nach der Natur des Keplerschen Problems notwendig eben. Es genügen daher zwei Koordinaten r und φ zu ihrer Beschreibung. Bei anderen Elementen von geringerer Symmetrie des Atomfeldes wird dies nicht mehr der Fall sein. Hier wird als dritte Koordinate z erforderlich. Wir müssen daher auch ein Phasenintegral für die z -Koordinate ins Auge fassen. Zu den Quantenzahlen n, n' tritt dann eine dritte ganze Zahl n'' . Die allgemeine Form des Seriengesetzes geht dann über (vgl. (23)) in

$$(23a) \quad \frac{r}{N} = \varphi(n, n', n'') - \varphi(m, m', m'') = f_{n', n''}(n) - f_{m', m''}(m).$$

Die Mannigfaltigkeit der Serienmöglichkeiten wächst dadurch natürlich stark an. Es ist durchaus möglich, daß man schon bei der Deutung der Haupt- und Nebenserien in den Raum gehen muß, daß also z. B. p in $f_p(m)$ als Funktion zweier ganzzahliger Parameter m', m'' aufzufassen ist. Überhaupt wird sich die Beschränkung auf die Ebene, im Bau der Atome und in der Gestalt der Elektronenbahnen, die bisher vom Wasserstoff aus ohne weiteres auf andere Elemente ausgedehnt wurde, auf die Dauer nicht halten lassen.

§ 7. Über die Unabhängigkeit des Quantenansatzes von der Wahl der Koordinaten. Beziehungen zur allgemeinen Mechanik.

Wir beginnen mit einem allgemeinen Zusammenhang zwischen der mittleren kinetischen Energie und unseren Phasenintegralen. Nach einer bekannten Formel aus der Mechanik beliebiger Systeme ist

$$T = \frac{1}{2} \sum p \dot{q},$$

also bei Integration nach der Zeit

$$(24) \quad 2 \int T dt = \sum \int p dq.$$

Rechts steht die Summe unserer Phasenintegrale, genommen über alle Koordinaten des Systems; um sie bilden zu können, müssen wir ein bestimmtes Stück der Bahnkurve oder eine bestimmte Länge der Zeit ohne Willkür abgrenzen können. Dies ist möglich bei periodischen oder quasiperiodischen Bahnen (vgl. § 1). Sei τ die Periode und $\bar{T}$ die mittlere kinetische Energie während dieser Periode

$$\bar{T} = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} T dt,$$

so ergibt sich mit unserem Quantenansatz (I) allgemein

$$(25) \quad 2 \bar{T} \tau = (n + n' + \dots) h.$$

Hiernach hat zunächst die Quantensumme $n + n' + \dots$ eine invariante, vom Koordinatensystem unabhängige, durch die wirkliche Bewegung bestimmte Bedeutung. Es fragt sich, ob auch die Aufteilung der Summe nach den einzelnen Koordinaten berechtigt ist. Im Falle der Keplerschen Bewegung ist diese Frage zu bejahen. Hier sind φ und z zyklische Koordinaten und als solche dynamisch ausgezeichnet. (Zyklisch heißt eine Koordinate, wenn sie weder in dem Ausdruck der kinetischen noch der potentiellen Energie explicite vorkommt, wenn also die kinetische Energie nur von dem zeitlichen Differentialquotienten der Koordinate abhängt.) Daraus, daß z. B.

die Koordinate q eine wirkliche mechanische Bedeutung hat, folgt, daß eine solche auch ihrem Phasenintegral zukommt. Letzteres war $2\pi p$, also in der Tat invariant. Dasselbe gilt von der z -Koordinate, wo wegen der Ebenheit der Kepler-Bahnen das Phasenintegral Null wird. Hiernach und nach dem Satze (25) folgt dann für die übrig bleibende Koordinate r , daß auch ihr Phasenintegral eine von der besonderen Wahl der r -Koordinate unabhängige Bedeutung hat.

Wir bestätigen dies durch direkte Ausrechnung des Phasenintegrals. Sei s ein von r verschiedenes Maß für den Abstand des Elektrons vom Kern

$$s = f(r),$$

so wird

$$\dot{s} = f'(r) \dot{r}, \quad \left(\frac{\partial \dot{s}}{\partial \dot{r}} \right)_r = \frac{ds}{dr} = f'(r)$$

und

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{r}} \right)_r = \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{s}} \right)_s \cdot \left(\frac{d\dot{s}}{d\dot{r}} \right)_r = \frac{\partial T}{\partial \dot{s}} f'(r)$$

also

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{r}} dr = \frac{\partial T}{\partial \dot{s}} ds.$$

Mithin folgt

$$\int p_r dr = \int \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} dr = \int \frac{\partial T}{\partial \dot{s}} ds = \int p_s ds,$$

wie behauptet.

Eine allgemeine Regel für die Auswahl der Koordinaten bei beliebigem Atomfeld wüßte ich nicht anzugeben. Daß die Koordinatenwahl nicht gleichgültig ist, zeigt sich bei der Keplerbewegung unter Benutzung rechtwinkliger Koordinaten x, y . Diese sind nicht cyklisch, weil die potentielle Energie $(x^2 + y^2)^{-1/2}$ von ihnen abhängt (in Hinsicht auf die kinetische Energie sind auch sie cyklisch). Hier wäre die Forderung

$$\begin{aligned} \int p_x dx &= \int m \dot{x} dx = \int m \dot{x}^2 dt = n_1 h \\ \int p_y dy &= \int m \dot{y} dy = \int m \dot{y}^2 dt = n_2 h \end{aligned}$$

verschieden von unserer früheren Forderung

$$\int p_q d\varphi = nh, \quad \int p_r dr = n'h$$

und sinnlos, weil von der besonderen Lage des Koordinatensystems der xy abhängig.

Wir wollen schließlich die allgemeine Gleichung (25) mit anderen Formulierungen der Quantentheorie vergleichen. Zunächst mit derjenigen der Planckschen Energieelemente.

Es sei die mittlere kinetische und potentielle Energie einander gleich. Die Gesamtenergie heiße wieder W ; sie ist konstant. In diesem Falle gilt

$$\bar{T} = \bar{V}, \quad 2\bar{T} = W, \quad W\tau = (n + n' + \dots)h;$$

mit $\nu = \frac{1}{\tau}$ wird also $W =$ Vielfachem von $h\nu$.

Dies ist Plancks Hypothese der Energieelemente, welche sich also aus unserer Gl. (25) immer ergibt, wenn $\bar{T} = \bar{V}$ ist.

Es handle sich sodann um einen Massenpunkt, der sich unter dem Einfluß einer beliebigen Zentralkraft $\mathfrak{F}$ bewegt. Der vorige Fall ergibt sich im Besonderen, wenn die Zentralkraft direkt proportional der ersten Potenz der Entfernung ist

$$\mathfrak{F} = (\mathfrak{F}_x, \mathfrak{F}_y, \mathfrak{F}_z) = Kr, \quad r = x, y, z$$

unter K den Proportionalitätsfaktor verstanden. Jetzt sei die Kraft allgemeiner von der z^{ten} Potenz

$$\mathfrak{F} = Kr^{z-1}r.$$

Die potentielle Energie ist dann

$$V = -K \int r^z dr = -\frac{K}{z+1} r^{z+1}.$$

Die mittlere kinetische Energie berechnet sich durch Virialbildung

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{\tau} \int_0^\tau T dt = \frac{m}{2\tau} \int_0^\tau \left(\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \dots \right) dt = \frac{m}{2\tau} \left[x \frac{dx}{dt} + \dots \right]_0^\tau \\ &\quad - \frac{m}{2\tau} \int_0^\tau \left(\frac{d^2x}{dt^2} x + \dots \right) dt. \end{aligned}$$

Das Glied ohne Integralzeichen möge verschwinden, was z. B. bei einer periodischen oder quasiperiodischen Bahn der Fall ist; in dem hinzutretenden zweiten Glied setzen wir die Bewegungsgleichungen ein. Dann ergibt sich

$$T = -\frac{K}{2\tau} \int_0^{\tau} r^{z-1} (x^2 + y^2 + z^2) dt = -\frac{K}{2\tau} \int_0^{\tau} r^{z+1} dt.$$

Hier erweist sich die rechte Seite bis auf den Faktor $\frac{z+1}{2}$ gleich der mittleren potentiellen Energie, also

$$(26) \quad \bar{T} = \frac{z+1}{2} \bar{V}.$$

Daraus folgt insbesondere für $z = -2$ (Coulombsches Gesetz)

$$T = -\frac{\bar{V}}{2}$$

eine Beziehung, von der in der Bohrschen Theorie öfter Gebrauch gemacht wird. Allgemein berechnet sich aus

$$(27) \quad \bar{T} + \bar{V} = W \text{ und } \bar{T} = \frac{(z+1)\bar{V}}{2}$$

$$T = \frac{z+1}{z+3} W$$

Gl. (25) liefert also mit $\nu = \frac{1}{\tau}$:

$$W = \frac{1}{2} \frac{z+3}{z+1} (n + n' + \dots) h\nu.$$

Hier würden also sozusagen gebrochene Energiequanten, insbesondere im Coulombschen Falle $z = -2$, negative halbe Energiequanten auftreten. (Man beachte wegen des negativen Vorzeichens die Unterdrückung der Integrationskonstanten bei W und V .) Diese Bemerkungen bezwecken offenbar nur zu zeigen, daß der Begriff der Energiequanten im allgemeinen unzulänglich ist.

Gl. (25) erinnert, wenn wir darin $\overline{T}$ durch W gemäß (27) ausdrücken, an den Ansatz:

$$\text{Energie} \cdot \text{Zeit} = h,$$

den ich in diesen Berichten bei Untersuchungen über γ - und Röntgenstrahlen vorgeschlagen hatte.¹⁾ Die Auffassung der gegenwärtigen Quantenbeziehung ist aber von der früheren in mehreren Punkten verschieden. Sie beschränkt sich jetzt im wesentlichen auf periodische Bewegungen und sieht ein ganzzahliges Vielfaches von h vor, auch wird die Gleichheit durch eine von dem Kraftgesetz abhängige Proportionalität ersetzt.

¹⁾ Über die Struktur der γ -Strahlen, Jahrgang 1911, pag. 1.