

HANDBUCH DER PHYSIK

UNTER REDAKTIONELLER MITWIRKUNG VON

R. GRAMMEL-STUTTGART · F. HENNING-BERLIN

H. KONEN-BONN · H. THIRRING-WIEN · F. TRENDELENBURG-BERLIN

W. WESTPHAL-BERLIN

HERAUSGEGEBEN VON

H. GEIGER UND KARL SCHEEL

BAND XXIII

QUANTEN



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1926

Q U A N T E N

BEARBEITET VON

W. BOTHE · J. FRANCK · P. JORDAN · H. KULENKAMPFF
R. LADENBURG · W. NODDACK · W. PAULI · P. PRINGSHEIM

REDIGIERT VON H. GEIGER

MIT 225 ABBILDUNGEN



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1926

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.
COPYRIGHT 1926 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1926

ISBN 978-3-642-98778-6

ISBN 978-3-642-99593-4 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-642-99593-4

Inhaltsverzeichnis.

Kapitel 1.

Quantentheorie. Von Dr. W. PAULI, Hamburg. (Mit 16 Abbildungen.)	1
I. Allgemeine Prinzipien der Quantentheorie	1
Die Grundpostulate der Quantentheorie	1
Wärmegleichgewicht zwischen Atomen und Strahlung	9
Berücksichtigung der Translationsbewegung der Atome. Gerichtete Ausstrahlungsprozesse	14
Der Comptoneffekt	18
Wärmegleichgewicht bei Streuprozessen. Zusammenhang zwischen Streuung und Absorption	22
Quantentheorie der mehrfach periodischen Systeme (Periodizitätssysteme)	29
Das Adiabatenprinzip	36
Die statistischen Gewichte der stationären Zustände	38
Das Korrespondenzprinzip	41
Anwendungsbeispiele für das Korrespondenzprinzip (Oszillator, Rotator, Zentralbahn)	49
Erhaltung des Drehimpulses bei der Ausstrahlung. Richtungsquantelung	53
Spektroskopische Stabilität	61
Schärfe der stationären Zustände. Theorie der Linienbreite	68
Quantelung der Hohlraumstrahlung nach der Methode der Eigenschwingungen	75
Verhältnis von Wellentheorie und Quantentheorie. Erhaltungssätze von Energie und Impuls	81
Quantentheorie und Dispersionsphänomene	86
Nähere Diskussion der Verhältnisse innerhalb einer Absorptionslinie	96
Stabilitätsrelationen für Dispersionserscheinungen in äußeren Kraftfeldern	101
II. Theorie des Spektrums von Atomen mit einem einzigen Elektron	108
Anwendung der Mechanik auf das Zweikörperproblem	108
Anwendung der Quantentheorie auf das Kernatom. Wasserstoffähnliche Spektren	114
Theorie der relativistischen Feinstruktur	118
Starkeffekt	129
Starkeffekt und Relativitätskorrektur	141
Zeemaneffekt	147
Der Fall gekreuzter elektrischer und magnetischer Felder	159
Probleme der Theorie wasserstoffähnlicher Spektren	164
III. Spektren der Atome mit mehr als einem Elektron	166
Das Versagen der bekannten theoretischen Prinzipien	166
Allgemeine Gesetzmäßigkeiten der Serienspektren	168
Zentralbahnen erster Art. Polarisierbarkeit des Atomrestes	174
Eindringende Bahnen. Anwachsen ihrer Hauptquantenzahl mit der Atomnummer	177
Die BOHRsche Theorie des natürlichen Systems der Elemente	186
Die Spektren der auf den Abschluß der Achtzehnerschalen folgenden Elemente	193
Allgemeine Gesetzmäßigkeiten der Röntgenspektren	196
Das Niveauschema der Röntgenspektren. Relativitäts- und Abschirmungsdubletts	203
Übergang vom Röntgen- ins sichtbare Spektralgebiet	209
Näheres über die Komplexstruktur der alkali- und erdalkaliähnlichen Spektren	216
Allgemeine Form des anomalen Zeemaneffektes in schwachen Feldern	220
Zeemantypen für Dublet- und Einfachtripletspektren	224
Verallgemeinerung für höhere Multiplets. Intervallregel	226
Magnetooptische Verwandlung (Paschen-Backeffekt)	231
Intensitätsregeln der Multiplets und ihrer Zeemankomponenten	238
Beeinflussung der Serienspektren durch elektrische Felder	244
Der inhomogene Starkeffekt	248
Die Spektren der Erdalkalien vom Standpunkt des Aufbauprinzips	252

Verallgemeinerung für beliebige Atome. RYDBERGScher Wechselsatz. Verzweigungsregel	258
Das Neonspektrum als Beispiel der allgemeinen Gesetzmäßigkeiten komplizierterer Spektren	261
Abschluß der Elektronengruppen im Atom und Periodenlängen des natürlichen Systems	267
Beziehung der Zeemaneffekte zu anderen magnetischen Erscheinungen	271

Kapitel 2.

Die Methoden zur h-Bestimmung und ihre Ergebnisse. Von Professor Dr. R. LADENBURG, Berlin-Dahlem. (Mit 11 Abbildungen.)	279
I. Theoretischer Teil	279
II. Experimenteller Teil	287
Die Bestimmung von h aus dem lichtelektrischen Effekt	287
Die Methode des Elektronenstoßes (Anregungs- und Ionisierungsspannung)	290
Messungen am kontinuierlichen Röntgenspektrum	294
h -Bestimmung aus BOHRs Formel der Rydbergkonstanten	299
h -Bestimmung aus Strahlungsmessungen am schwarzen Körper	302
III. Zusammenstellung der h -Werte nach den verschiedenen Methoden	305

Kapitel 3.

Absorption und Zerstreung von Röntgenstrahlen. Von Dr. W. BOTHE, Charlottenburg. (Mit 51 Abbildungen.)	307
I. Allgemeines	307
II. Die Absorption der Röntgenstrahlen	310
a) Der Schwächungs- und Absorptionskoeffizient	310
Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge und der Ordnungszahl des Absorbers	312
Empirische Schwächungsformeln	314
Das Schwächungsvermögen der Verbindungen. Additivität der Atomschwächung	318
Die Absorptionssprünge und die Teilabsorptionen	319
Die universelle Absorptionsformel. Bedeutung für Fragen des Atombaus	321
Zur Theorie der Absorption	323
b) Die Photoelektronen und die Ionisation durch mittelharte Röntgenstrahlen	325
α) Qualität der Photoelektronen	325
Ältere Untersuchungen über die Absorbierbarkeit der Photoelektronen	329
Ältere Ergebnisse über die Geschwindigkeit der Photoelektronen	330
Die photoelektrische Gleichung	332
Geschwindigkeitsspektren von Photoelektronen	334
β) Die Menge der ausgelösten Photoelektronen	338
Der Sprung in der Photoemission	342
Die relativen Ionisationskoeffizienten für Gase	344
Wesen der Röntgenionisation	346
Das Ionisierungsvermögen der Photoelektronen	347
Ermittlung der Photoemissionskoeffizienten in Gasen und Gasgemischen	347
Die absolute Elektronenausbeute	349
Das Intensitätsverhältnis der Teilemissionen	351
γ) Die Richtungsverteilung der Photoelektronen	353
Die Richtungsverteilung nach der WILSONSchen Nebelmethode	354
Die Richtungsverteilung nach der GEIGERSchen Zählmethode	355
Die Asymmetrie aus Aufladungsversuchen	357
Die Asymmetrie im Geschwindigkeitsspektrum der Photoelektronen	358
Theoretische Ansätze zur Richtungsverteilung	359
c) Die Fluoreszenzstrahlung und die Energiebilanz für die Absorption	365
Qualität der Fluoreszenzstrahlung, Anregungsbedingungen, Zusammenhang mit der Absorption	365
Der Fluoreszenzkoeffizient und die Fluoreszenzausbeute	367
Die innere Absorption der Fluoreszenzstrahlung	371
Photoemission und innere Absorption	372
Fluoreszenzausbeute und innere Absorption	374
III. Die Zerstreung der Röntgenstrahlen	376
a) Die klassische Streuung	376
Die klassische Theorie der Zerstreung an ungeordneten Zentren	376

Die Polarisation der Streustrahlung	379
Die Richtungsverteilung der Streuintensität	380
Die Extrastreuung	383
Die Intensität der Streustrahlung. Relative Streustrahlungskoeffizienten	384
Absolutwerte des Streustrahlungskoeffizienten	386
Der Streukoeffizient	387
Erweiterung der klassischen Streuungstheorie durch Berücksichtigung von Interferenzen	388
Zerstreuung durch Kristalle	392
b) Die Quantenstreuung	395
Die Härteänderung bei der Streuung	395
Der Comptoneffekt	397
Der Comptoneffekt als Dopplereffekt	402
Berechnung der Streuintensität, des Streustrahlungs- und Streukoeffizienten	403
Experimentelle Prüfung der Intensitäts- und Streuformeln	406
Nachweis der Rückstoßelektronen	408
Polarisationsanomalien in der Streustrahlung	414
Die unverschobene Linie	415
Ansätze zu einer verallgemeinerten Quantentheorie der Zerstreuung	416
Der Comptoneffekt an Kristallen	418
Die Korrespondenz zwischen Quantenstreuung und Wellenstreuung	419
Die Theorie von BOHR, KRAMERS und SLATER und ihre experimentelle Prüfung	423
IV. Die Absorption und Zerstreuung der γ -Strahlen	424
Der Schwächungskoeffizient für γ -Strahlen	424
Die gestreute γ -Strahlung	426
Die von γ -Strahlen ausgelöste sekundäre Elektronenstrahlung	427
(Anhang) Die Energiemessung der Röntgenstrahlen	430

Kapitel 4.

Das kontinuierliche Röntgenspektrum. Von Professor Dr. HELMUTH KULENKAMPFF,
München. (Mit 25 Abbildungen.) 433

I. Die Gesetze der Erregung des kontinuierlichen Spektrums	433
Erzeugung und Messung der Röntgenstrahlen	435
Das Spektrum in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen	439
Das Spektrum in Abhängigkeit vom Material der Antikathode	446
II. Die spektrale Energieverteilung	449
Die entstellenden Einflüsse	449
Experimentelle Ermittlung der wahren Energieverteilung	453
Die Theorie des kontinuierlichen Spektrums	459
III. Polarisation und Richtungsverteilung	466
Polarisation der Bremsstrahlung	466
Die azimutale Intensitätsverteilung	470

Kapitel 5.

Anregung von Emission durch Einstrahlung. Von Professor Dr. PETER PRINGSHEIM,
Berlin. (Mit 64 Abbildungen.) 477

I. Allgemeine Vorbemerkungen	477
II. Resonanzstrahlung	482
Bedingungen für das Auftreten der Resonanzstrahlung	482
Lichtquellen	484
Linienbreite und Nutzeffekt; Oberflächenresonanz	484
Zeeman- und Starkeffekt. Polarisation	486
Nachleuchtdauer	490
III. Direkte Erregung anderer als der eingestrahnten Linie	492
Höhere Serienglieder	492
Stufenweise Erregung	493
Erregung von Atomen mit mehrfachen Grundbahnen	496
Absorptionsbanden und Resonanzspektra	497
Resonanzspektra des Joddampfes	498
Resonanzspektra anderer elektronegativer Elemente	503
Resonanzspektra der Alkalimetalle	504
Fluoreszenzbanden anderer Metaldämpfe	508
Polarisation der Bandenfluoreszenz von Dämpfen	508

IV. Störung der Resonanzstrahlung durch Zusammenstöße	509
Die verschiedenen Wirkungsmöglichkeiten von Zusammenstößen	509
Überführung der erregten Systeme in benachbarte Quantenzustände	510
Die metastabilen Zustände des Hg	511
Veränderung der Joddampf fluoreszenz durch Zusammenstöße	513
Auslöschung der Fluoreszenz durch Stöße	515
Sensibilisierte Fluoreszenz	518
Nur durch Zusammenstöße ausgelöste Photolumineszenz (Photochemi- lumineszenz)	522
V. Fluoreszenz und Phosphoreszenz organischer Verbindungen	525
Unterschiede gegenüber der Resonanzstrahlung von Atomen und einfachen Molekülen	525
Die Fluoreszenz des Benzols	526
Spektra einfacher Benzolderivate	530
Fluoreszenz von Farbstofflösungen	533
Chemische Konstitution und Fluoreszenz aromatischer Verbindungen	534
Einfluß des Lösungsmittels	538
Lösungsspektren	540
Polarisation der Lumineszenzstrahlung	542
Nutzeffekt der Lumineszenzstrahlung	544
Frage nach der primären Wirkung des Lichts	546
Photochemische Sensibilisierung	548
Andere organische Substanzen	549
VI. Fluoreszenz komplexer anorganischer Moleküle	550
Uranylalze	550
Die Struktur der Uranylfluoreszenzbanden und ihre Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung	552
Polarisation und Erregungsverteilung der Uranylfluoreszenz	553
Platinzyanüre	554
Seltene Erden	556
Andere anorganische Verbindungen	556
VII. Durch Fremdatome aktivierte anorganische Phosphore (Kristallphosphore)	557
Lichtelektrische Theorie der Phosphoreszenz	558
Das lichtelektrische Leitvermögen von Kristallen	559
Analoge Beobachtungen über die Phosphoreszenzerregung an Lenardphosphoren	563
Abklingung und Tilgung der Phosphoreszenz	566
LENARDS Zentrentheorie	568
Zusammensetzung der Lenardphosphore	572
Absorptions- und Emissionsbanden der Lenardphosphore	574
Die <i>d</i> -Maxima	575
Die Emissionsbanden	578
Spezielle Unterschiede zwischen einzelnen Lenardphosphoren	580
Kalziumfluoridphosphor (Flußspat)	581
Zinksilikatphosphore (Willemit) und Aluminiumoxydphosphore (Rubin)	582
Borstickstoffphosphor	584
Auf kaltem Wege hergestellte Kristallphosphore	586
Natürliche Mineralien	588
Durch Bestrahlung verfärbte Kristalle	589
Phosphoreszierende Gläser	592

Kapitel 6.

Photochemie. Von Dr. W. NODDACK, Charlottenburg. (Mit 10 Abbildungen.)	594
I. Allgemeines	594
Historisches	594
Die photochemischen Grundgesetze	596
II. Meßmethoden	598
Strahlungsquellen	598
Strahlungsmessung	600
Absorptionsmessung	602
Die Reaktionsprodukte	603
III. Die photochemischen Reaktionen	604
Klassifizierung der photochemischen Reaktionen	608
Kinetik photochemischer Prozesse	611
Untersuchungen über den Reaktionsverlauf	614

IV. Der Energieumsatz	618
Folgerungen aus der Annahme der quantenhaften Absorption	618
Der Elementarvorgang	619
Untersuchungen über den Energieumsatz	622
Versuche zur Messung der kleinsten Lichtwirkung	627
V. Chemische Wirkungen der Röntgen- und Korpuskularstrahlen	628
Reaktionen	628
Energieumsatz	630
VI. Chemilumineszenz	631
Lumineszierende Systeme	633
Kinetik	635
Folgerungen aus der Quantentheorie	636
Untersuchungen des Verlaufs von lumineszierenden Reaktionen	638
Energieumsatz	639
Kapitel 7.	
Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. (Mit Ausschluß der Erscheinungen an Korpuskularstrahlen hoher Geschwindigkeit.) Von Professor Dr. J. FRANCK und Dr. P. JORDAN, Göttingen. (Mit 48 Abbildungen.)	641
I. Kinetik sehr langsamer Elektronen in Gasen und Dämpfen	641
Die freie Weglänge von Elektronen in Gasen und Dämpfen	642
Die theoretische Bedeutung des Ramsauereffektes	650
Zusammenstöße sehr langsamer Elektronen mit Atomen und Molekülen	651
Bewegung langsamer Elektronen in Gasen ohne Elektronenaffinität	658
II. Bestimmung kritischer Potentiale durch Elektronenstoßmethoden	662
Messung von Anregungsspannungen durch Untersuchung des primären Elektronenstromes	670
Untersuchung des ausgelösten Sekundärstromes	681
Unterscheidung von Anregung und Ionisierung	686
Spektroskopische Beobachtung	688
Untersuchung der durch Elektronenstoß gebildeten Ionen	694
III. Kritische Potentiale und Spektraltermine von Atomen	696
Wasserstoff	696
Helium	698
Erste Spalte des periodischen Systems	701
Zweite Spalte des periodischen Systems	707
Dritte Spalte des periodischen Systems	711
Kohlenstoffgruppe	713
Stickstoffgruppe	714
Sauerstoffgruppe	715
Halogene	716
Schwere Edelgase	717
IV. Ausbeute an Quantensprüngen bei Elektronenstößen	721
Theoretische Vorbemerkungen über die Anregungswahrscheinlichkeit	721
Schlüsse aus experimentellen Ergebnissen über die Anregungswahrscheinlichkeit Wahrscheinlichkeiten der Ionisierung	723
V. Umsatz von kinetischer Energie und Wärmeenergie atomarer Gebilde in An- regungsenergie	730
Stoß positiver Ionen	731
Temperaturanregung und Temperaturionisation	733
Stöße zweiter Art	737
Begrenzung der Lebensdauer metastabiler Zustände durch Stöße	740
VI. Stöße und Quantensprünge bei Molekülen	744
Wasserstoff	749
Stickstoff	756
Sauerstoff	760
Halogene	760
Heteropolare Moleküle	762
Bemerkungen zur Photochemie	767
Anregung von Lichtemission und Ionisation durch chemische Prozesse	770
Molekülbildung durch Stöße	773
Sachverzeichnis	776

Allgemeine physikalische Konstanten

(Mai 1926) ¹⁾.

a) Mechanische Konstanten.

Gravitationskonstante	$6,6_6 \cdot 10^{-8} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-2}$
Normale Schwerebeschleunigung	$980,665 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-2}$
Schwerebeschleunigung bei 45° Breite	$980,616 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-2}$
1 Meterkilogramm (mkg)	$0,980665 \cdot 10^8 \text{ erg}$
Normale Atmosphäre (atm)	$1,01325 \cdot 10^6 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$
Technische Atmosphäre	$0,980665 \cdot 10^6 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$
Maximale Dichte des Wassers bei 1 atm	$0,999972 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Normales spezifisches Gewicht des Quecksilbers	$13,5955$

b) Thermische Konstanten.

Absolute Temperatur des Eispunktes	$273,2_6$
Normales spezifisches Gewicht des Sauerstoffes	$1,4290 \cdot 10^{-3}$
Normales Molvolumen idealer Gase	$22,41_4 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$
Gaskonstante für ein Mol	$\left\{ \begin{array}{l} 0,8204_3 \cdot 10^2 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{grad}^{-1} \\ 0,8312_9 \cdot 10^8 \text{ erg} \cdot \text{grad}^{-1} \\ 0,8308_7 \cdot 10^1 \text{ int joule} \cdot \text{grad}^{-1} \\ 1,985_7 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \\ 4,184_2 \text{ int joule} \end{array} \right.$
Energieäquivalent der 15°-Kalorie (cal)	$\left\{ \begin{array}{l} 1,1623 \cdot 10^{-6} \text{ int k-watt-st} \\ 4,186_3 \cdot 10^7 \text{ erg} \\ 4,268_8 \cdot 10^{-1} \text{ mkg} \end{array} \right.$

c) Elektrische Konstanten.

1 internationales Ampere (int amp)	$1,0000_0 \text{ abs amp}$
1 internationales Ohm (int ohm)	$1,0000_0 \text{ abs ohm}$
Elektrochemisches Äquivalent des Silbers	$1,11800 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{int coul}^{-1}$
Faraday-Konstante für ein Mol und Valenz 1	$0,9649_4 \cdot 10^5 \text{ int coul}$
Ionisier.-Energie/Ionisier.-Spannung	$0,9649_4 \cdot 10^5 \text{ int joule} \cdot \text{int volt}^{-1}$

d) Atom- und Elektronenkonstanten.

Atomgewicht des Sauerstoffs	$16,000$
Atomgewicht des Silbers	$107,88$
LOSCHMIDTSche Zahl	$6,06_1 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
BOLTZMANNsche Konstante k	$1,37_1 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{grad}^{-1}$
$1/16$ der Masse des Sauerstoffatoms	$1,65_0 \cdot 10^{-24} \text{ g}$
Elektrisches Elementarquantum e	$\left\{ \begin{array}{l} 1,592 \cdot 10^{-19} \text{ int coul} \\ 4,77_4 \cdot 10^{-10} \text{ dyn}^{1/2} \cdot \text{cm} \end{array} \right.$
Spezifische Ladung des ruhenden Elektrons e/m	$1,76_5 \cdot 10^8 \text{ int coul} \cdot \text{g}^{-1}$
Masse des ruhenden Elektrons m	$9,0_2 \cdot 10^{-28} \text{ g}$
Geschwindigkeit von 1-Volt-Elektronen	$5,94 \cdot 10^7 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$
Atomgewicht des Elektrons	$5,46 \cdot 10^{-4}$

e) Optische und Strahlungskonstanten.

Lichtgeschwindigkeit (im Vakuum)	$2,998_5 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$
Wellenlänge der roten Cd-Linie (1 atm, 15° C)	$6438,470_0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$
RYDBERGSche Konstante für unendl. Kernmasse	$109737,1 \text{ cm}^{-1}$
SOMMERFELDSche Konstante der Feinstruktur	$0,729 \cdot 10^{-2}$
STEFAN-BOLTZMANNsche Strahlungskonstante σ	$\left\{ \begin{array}{l} 5,7_5 \cdot 10^{-12} \text{ int watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{grad}^{-4} \\ 1,37_4 \cdot 10^{-12} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{grad}^{-4} \end{array} \right.$
Konstante des WIENSchen Verschiebungsgesetzes	$0,288 \text{ cm} \cdot \text{grad}$
WIEN-PLANCKSche Strahlungskonstante c_2	$1,43 \text{ cm} \cdot \text{grad}$

f) Quantenkonstanten.

PLANCKSches Wirkungsquantum h	$6,55 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$
Quantenkonstante für Frequenzen $\beta = h/k$	$4,78 \cdot 10^{-11} \text{ sec} \cdot \text{grad}$
Durch 1-Volt-Elektronen angeregte Wellenlänge	$1,233 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$
Radius der Normalbahn des H-Elektrons	$0,529 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

¹⁾ Erläuterungen und Begründungen s. ds. Handb. Bd. II. Artikel HENNING-JÄGER.

Kapitel 1.

Quantentheorie.

Von

W. PAULI, Hamburg.

Mit 16 Abbildungen.

I. Allgemeine Prinzipien der Quantentheorie.

1. Die Grundpostulate der Quantentheorie. Die Quantentheorie¹⁾ ist ursprünglich bei dem Versuch entstanden, die thermodynamischen Eigenschaften der Strahlung, die in der beobachteten spektralen Intensitätsverteilung der schwarzen Strahlung in ihrer Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur zum Ausdruck kommen, im Sinne der allgemeinen Prinzipien der statistischen Wärmetheorie von BOLTZMANN und GIBBS molekulartheoretisch zu deuten. MAX PLANCK sah sich nämlich in seinen Untersuchungen über diesen Gegenstand zu einer Annahme genötigt, die einen vollständigen Bruch mit den Gesetzen der klassischen Mechanik und Elektrodynamik bedeutete und von deren Aufstellung im Jahre 1900 die Begründung der Quantentheorie datiert. PLANCK benutzte speziell das klassische Modell für eine monochromatische Lichtquelle, das aus einem geladenen, längs einer Geraden beweglichen Teilchen besteht, auf welches eine

¹⁾ Monographien und Lehrbücher: N. BOHR, Über die Quantentheorie der Linienspektren, übersetzt von P. HERTZ, Braunschweig 1923 [als Original erschienen in den Schriften der Kopenh. Akad., Teil I, II. 1918; Teil III. 1923]. Im folgenden zitiert als „Q. d. L.“ N. BOHR, Drei Aufsätze über Spektren und Atombau, 2. Aufl., Braunschweig 1924 [als Original erschienen: 1. Aufs. Fysisk Tidsskr. Bd. 12, S. 97. 1914; 2. Aufs. ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 423. 1920; 3. Aufs. ebenda Bd. 9, S. 1. 1922]; N. BOHR, Über den Bau der Atome, Nobelvortrag, geh. am 11. Dez. 1922, Berlin 1923 [= Naturwissensch. Bd. 11, S. 606. 1923]; N. BOHR, Abhandl. über Atombau aus den Jahren 1913–1916, übersetzt von H. STINTZING, Braunschweig 1921; A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., Braunschweig 1924; M. BORN, Vorlesungen über Atommechanik, Berlin 1925; E. BACK u. A. LANDÉ, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien, Berlin 1925; E. BUCHWALD, Das Korrespondenzprinzip, Braunschweig 1921; F. REICHE, Die Quantentheorie, Berlin 1921.

Die statistischen Anwendungen der Quantentheorie werden eingehender von A. SMEKAL (ds. Handb. Bd. IX), die Beziehungen zur Chemie von F. PANETH, (ds. Handb. Bd. XXII) und von H. G. GRIMM, (ds. Handb. Bd. XXIV), behandelt. Ferner sind im vorliegenden Artikel alle auf Molekülbau und Bandenspektren bezüglichen Fragen, die von K. F. HERZFELD (ds. Handb. Bd. XXII) behandelt werden, außer Betracht gelassen. Die mathematischen Methoden der höheren Mechanik, die der Quantentheorie der mehrfach periodischen Systeme zugrunde liegen, sind von E. FUES (ds. Handb. Bd. V) eingehend dargestellt.

Im vorliegenden Kapitel konnten die nach dem 1. Sept. 1925 erschienenen Arbeiten nur mehr teilweise herangezogen werden. Insbesondere blieben die bedeutungsvollen Arbeiten von W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 879. 1925; M. BORN u. P. JORDAN, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 858. 1925; P. A. M. DIRAC, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 109, S. 642. 1925, und M. BORN, P. JORDAN u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 557. 1926, in denen durch Aufstellung einer rationellen Quantenmechanik ein prinzipieller Fortschritt der Theorie erzielt wird, noch unberücksichtigt.

zu seiner Elongation von einer bestimmten Gleichgewichtslage proportionale Anziehungskraft wirkt und das daher harmonische Schwingungen mit einer charakteristischen Frequenz ω_0 um diese Gleichgewichtslage vollführt¹⁾. Für einen solchen linearen, harmonischen Oszillator mußte nun PLANCK fordern, daß der Umsatz seiner Schwingungsenergie in Strahlungsenergie nicht wie in der klassischen Theorie kontinuierlich erfolgt, sondern daß jeweils nur ein ganz bestimmter Energiebetrag emittiert oder absorbiert werden kann, der gegeben ist durch

$$\varepsilon = h \omega_0. \quad (1)$$

Hierin ist h eine neue universelle Konstante, das elementare Wirkungsquantum, dessen Größe PLANCK aus dem Wärmestrahlungsgesetz zu $6,55 \cdot 10^{-27}$ Erg sek bestimmen konnte. In der ursprünglichen Fassung seiner Theorie, die sich den weiteren Erfahrungen gegenüber als die allein aufrecht zu erhaltende erwiesen hat, nahm PLANCK weiter an, daß der Oszillator überhaupt nur in solchen Zuständen existieren kann, in denen seine Energie bestimmte ausgezeichnete Werte annimmt, die sich je um den Betrag $h \omega_0$ unterscheiden. Es gilt daher für die Energie E_n des Oszillators im n -ten Zustand

$$E_n = n h \omega_0 + E_0, \quad (2)$$

wenn E_0 die Energie im untersten Zustand bedeutet. (Über deren Betrag vgl. Ziff. 9.) Die Emission und Absorption von Strahlung der Frequenz ω_0 sollte demnach beim Übergang des Oszillators von einem dieser Zustände nach dem nächstniedrigeren bzw. nächsthöheren erfolgen. So wurde von PLANCK zum erstenmal eine Diskontinuität in die Beschreibung der Naturvorgänge eingeführt.

Während ursprünglich die Quantengesetze nur bei statistischen Anwendungen der Molekulartheorie eine Rolle spielten, fanden sich später zahlreiche Einzelphänomene, in denen nicht nur die Unzulänglichkeit der klassischen Theorie unmittelbar zutage trat, sondern die auch zu einer direkten Bestimmung des Wertes der PLANCKSchen Konstante h benutzt werden können. Das zuerst bekannt gewordene dieser Phänomene ist der lichtelektrische Effekt, das Austreten von Elektronen aus einer Metallplatte bei Bestrahlung derselben mit ultraviolettem oder Röntgenlicht. Gemäß einem grundlegenden experimentellen Resultat von LENARD²⁾ hängt die Geschwindigkeit der austretenden Elektronen nicht ab von der Intensität der auffallenden Strahlung, sondern allein von ihrer Farbe (Frequenz). Die Intensität der Strahlung bestimmt allein die mittlere Anzahl der pro Zeiteinheit ausgelösten Elektronen. Ein solches Verhalten ist nach der klassischen Wellentheorie des Lichtes unverständlich, da diese eine zur Intensität des Lichtes proportionale räumliche Dichte der Strahlungsenergie erfordert, die viel zu gering ist, um das Auftreten so großer Energien in so kurzer Zeit, wie es bei den lichtelektrisch ausgelösten Elektronen beobachtet wird, erklären zu können. EINSTEIN³⁾ hat nun die hier auftretende Schwierigkeit mit der PLANCKSchen Theorie der Wärmestrahlung in Verbindung gebracht, indem er in Anlehnung an dessen Gleichung (1) annahm, daß die Energie der Strahlung sich nicht allseitig in Kugelwellen ausbreitet, sondern daß Energiebeträge von der Größe $\varepsilon = h \nu$, worin ν die Frequenz der Strahlung bedeutet, stets in kleinen Raumteilen konzentriert bleiben sollen. Wir kommen auf diese Vorstellung der Lichtquanten später zurück. Hier handelt es sich uns nur um

¹⁾ Die Bezeichnung „Frequenz“ wird in diesem Kapitel stets als gleichbedeutend mit „Schwingungszahl“ verwendet. Die Kreisfrequenz, die aus dieser durch Multiplikation mit 2π entsteht, wird an keiner Stelle eingeführt.

²⁾ P. LENARD, Ann. d. Phys. Bd. 8, S. 149. 1902.

³⁾ A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. Bd. 17, S. 132. 1905; Bd. 20, S. 199. 1906.

die Folgerung EINSTEINS, daß bei jedem Elementarprozeß der „Erzeugung und Verwandlung des Lichtes“ einer bestimmten Frequenz ν ein Energiebetrag $E = h\nu$ umgesetzt wird. Dieses Gesetz hat sich allen späteren Erfahrungen gegenüber vollständig bewährt. Insbesondere ergibt sich für den lichtelektrischen Effekt, wenn V die Spannung bedeutet, bei deren freiem Durchlaufen das Elektron mit der Ladung e die beobachtete Geschwindigkeit erlangt haben würde und wenn mit P die vom Elektron beim Austritt aus dem Metall zu leistende Arbeit bezeichnet wird, die EINSTEINSche Gleichung

$$eV = h\nu - P. \quad (3)$$

Dabei ist zu betonen, daß sich V auf die der Maximalgeschwindigkeit der Elektronen entsprechende Spannung bezieht, da diese auf ihrem Weg durch das Metall durch sekundäre Prozesse wieder Energie verlieren können. Den experimentellen Nachweis einer scharf definierten Maximalenergie der von monochromatischer Strahlung lichtelektrisch ausgelösten Elektronen und die volle quantitative Bestätigung der EINSTEINSchen Gleichung (3) brachten später Versuche von MILLIKAN¹⁾. Aus diesen ergab sich für das Wirkungsquantum h der mit nach anderen Methoden erhaltenen Werten gut übereinstimmende Wert

$$h = 6,57 \cdot 10^{-27} \text{ Erg sek.}$$

Für die weitere Entwicklung der Quantentheorie waren die Aufschlüsse über den Bau der Atome entscheidend, die man aus den Versuchen über den Durchgang der Kathoden-, α - und Röntgenstrahlen durch die Materie erhalten hat. Nachdem bereits durch zahlreiche Tatsachen die Annahme nahegelegt war, daß die Atome aus positiven und negativen geladenen Bestandteilen zusammengesetzt seien, und daß die negativen Teilchen in den Atomen mit den in den Kathodenstrahlen auftretenden Elektronen identisch sind, herrschte jedoch durch längere Zeit noch Unklarheit über die Form, in der die positive Elektrizität in den Atomen auftritt. Zunächst betonte LENARD²⁾ auf Grund seiner Versuche über den Durchgang der Kathodenstrahlen durch Materie die große Durchdringbarkeit der einzelnen Atome für diese Strahlen und gelangte zu der Vorstellung, daß die Atome aus einzelnen Kraftzentren (Dynamiden) bestehen sollten, deren Dimensionen klein sind gegenüber der aus der kinetischen Gastheorie sich ergebenden Ausdehnung des ganzen Atoms. Sodann gelang RUTHERFORD³⁾ durch Entdeckung der Atomkerne die endgültige Klärung der Frage. Aus seinen Beobachtungen über das Vorkommen von großen Ablenkungen beim Vorübergang eines α -Teilchens an einem einzelnen Atom konnte dieser Forscher nämlich den Schluß ziehen, daß die positive Elektrizität in den Atomen in Räumen mit Lineardimensionen von der Größenordnung 10^{-12} bis 10^{-13} cm konzentriert sein müsse und dieser positive Kern die vorüberfliegenden α -Teilchen gemäß dem COULOMBSchen Gesetz abstößt. Im Kern ist beinahe die ganze Masse des Atoms vereinigt, die beim Wasserstoff etwa 1800 mal größer ist als die eines Elektrons. Sind im neutralen Atom Z Elektronen mit der Ladung $-e$ vorhanden, so muß der Kern offenbar die Ladung $+Ze$ tragen. Die Größe dieser Kernladungszahl ist nach einer Hypothese von VAN DEN BROEK⁴⁾ gleich der Stellenzahl des betreffenden Elementes im natürlichen System der chemischen Elemente, also gleich 1, 2, 3 . . . bei H, He, Li, . . . Diese Annahme ist in gutem Einklang mit den Resultaten über die Ablenkung der α -Strahlen sowie mit der Größe der

¹⁾ R. H. MILLIKAN, Phys. Rev. Bd. 7, S. 18 u. 355. 1916.

²⁾ P. LENARD, Ann. d. Phys. Bd. 12, S. 714. 1903.

³⁾ E. RUTHERFORD, Phil. Mag. Bd. 21, S. 669. 1911.

⁴⁾ A. VAN DEN BROEK, Phys. ZS. Bd. 14, S. 32. 1913.

Streuung der Röntgenstrahlen, die gemäß Überlegungen von J. J. THOMSON die Gesamtzahl der Elektronen im Atom zu berechnen erlaubt. Ihre endgültige Bestätigung erhielt die VAN DEN BROEKSche Annahme durch die MOSELEYSchen Resultate über die Röntgenspektren der Elemente, die in ds. Handb. XXII besprochen werden.

Es entstand nun die Aufgabe, aus dieser Vorstellung des Kernatoms die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente abzuleiten. Hier wurde indessen die gänzliche Unzulänglichkeit der klassischen Mechanik und Elektrodynamik offenbar. Betrachten wir als einfachstes Beispiel das Wasserstoffatom, das aus einem Kern und einem einzigen Elektron besteht, die einander gemäß dem COULOMBSchen Gesetz anziehen. Erstens ließen sich da überhaupt keine bestimmten Dimensionen des Atoms und auch keine definierten physikalischen Eigenschaften desselben angeben, da die Größe der Bahn des Elektrons um den Kern ganz von den in der klassischen Theorie willkürlich vorgebbaren Anfangsbedingungen abhängt. Zweitens müßte nach der klassischen Elektrodynamik eine Energieausstrahlung stattfinden, die erst aufhören könnte, bis das Elektron in den Kern gefallen wäre, während in Wirklichkeit das Spektrum des Wasserstoffs aus scharfen Spektrallinien besteht und überdies das Atom sich normalerweise in einem strahlungslosen Zustand befindet. Da zeigte NIELS BOHR im Jahre 1913, daß man durch Einführung von Annahmen, die eine naturgemäße Verallgemeinerung der von PLANCK in seiner Theorie der Wärmestrahlung zugrunde gelegten Annahmen darstellen, die prinzipielle Vereinbarkeit des RUTHERFORDSchen Atommodells mit den beobachteten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Stoffe erreichen kann¹⁾. Er begründete die Quantentheorie des Atombaus und der Spektren, die er auf die beiden folgenden Grundpostulate basierte.

I. Entgegen der klassischen Elektrodynamik, die eine kontinuierliche Energieabgabe des Atoms durch Ausstrahlung erfordert, kann ein abgeschlossenes System eine endliche Zeit lang in gewissen diskreten stationären Zuständen (Quantenzuständen) bestehen, in denen das System bestimmte definierte Eigenschaften besitzt. Diese Zustände besitzen ferner eine mechanisch unerklärliche Stabilität, die sich darin äußert, daß jede bleibende Veränderung im Verhalten des Systems in einem vollständigen Übergang von einem stationären Zustand zu einem anderen bestehen muß.

II. Die Emission von Strahlung eines Atoms in einem bestimmten stationären Zustand mit der Energie E' ist an die Möglichkeit eines Überganges des Atoms nach einem Zustand mit einer kleineren Energie E'' geknüpft. Jedem dieser Übergangsprozesse entspricht die Emission einer monochromatischen Strahlung, deren Frequenz ν im allgemeinen nicht mit einer in der Bewegung des Atoms auftretenden Frequenz übereinstimmt, sondern mit der bei dem betrachteten Prozeß emittierten Energie $E' - E''$ durch die Beziehung

$$h\nu = E' - E'' \quad (\text{I})$$

verknüpft ist. Umgekehrt kann ein im letzteren Zustand befindliches Atom durch Einwirkung von Strahlung der Frequenz ν in den ersteren Zustand zurückgeführt werden, wobei die Energie $h\nu$ absorbiert wird.

Indem BOHR auf die Übereinstimmung der Perioden der Bewegung der Elektronen im Atom mit der Periode des emittierten Lichtes verzichtet, benutzt er die Quantengleichung (I) als eine Relation zur Berechnung der Frequenz

¹⁾ N. BOHR, Phil. Mag. Bd. 26, S. 1, 476 u. 857. 1913 [Abhandlungen über Atombau, Braunschweig 1921, Abh. I—III]; vgl. auch den Nobelvortrag, Naturwissensch. Bd. 11, S. 606. 1923.

des emittierten Lichtes, wenn die Energiewerte der stationären Zustände bekannt sind; er benutzt sie als Frequenzbedingung. Dieser Schritt, mit dem die BOHRsche Theorie wesentlich über die älteren quantentheoretischen Ansätze von PLANCK und EINSTEIN hinausgeht, führt, wie in Ziff. 16 näher ausgeführt werden wird, auf große Schwierigkeiten bei der Theorie der Dispersionserscheinungen. Diese Schwierigkeiten scheinen jedoch tief im Wesen der Sache zu liegen und dürften kaum auf einfache Weise zu vermeiden sein. Denn mittels der beiden Grundpostulate der BOHRschen Theorie, von denen das erste die Existenz von bestimmten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente, das zweite das Auftreten von scharfen Linien in den Spektren dieser Elemente ins Auge faßt, konnte ein großes Tatsachengebiet durchleuchtet werden, das vom Standpunkt der klassischen Elektrodynamik aus unerklärbar war. Insbesondere kann jetzt die Frequenzbedingung (I) wohl zu den empirisch am meisten gesicherten Naturgesetzen gezählt werden.

Vor allem gibt diese unmittelbar Rechenschaft von dem allgemeinsten spektroskopischen Gesetz, dem von RITZ aufgestellten Kombinationsprinzip. Gemäß diesem Prinzip lassen sich die Schwingungszahlen ν der von einem Atom emittierten Spektrallinien als Differenz zweier Größen, der sog. Spektraltermine, darstellen, die eine für das betreffende Spektrum charakteristische Mannigfaltigkeit bilden. Während eine solche Gesetzmäßigkeit von den in mechanischen Systemen auftretenden Schwingungsstrahlen im allgemeinen keineswegs erfüllt wird, läßt sie offenbar auf Grund der Frequenzbedingung (I) eine unmittelbare Deutung zu. Wir können nämlich die Spektraltermine T direkt den Energiewerten des Atoms in seinen stationären Zuständen proportional setzen

$$E = -hT. \quad (4)$$

Wenn wir dies tun, so ist darin zugleich eine Normierung der in der Energie und in den Spektraltermen zunächst noch willkürlich gebliebenen additiven Konstante enthalten. Die in der Gleichung (4) enthaltene Normierung bezieht sich auf die optischen Spektren, die bei der Einfangung eines Elektrons durch den Atomrest emittiert werden. Die Energie ist dabei auf den Zustand bezogen, wo das betreffende Elektron vom Atomrest vollständig losgelöst und in Ruhe ist. Da zu dieser Loslösung eine Arbeitsleistung erforderlich ist, entsprechen die Zustände, wo das Elektron bereits ans Atom gebunden ist, einem tieferen Energieniveau, und die zugehörige Energie wird nach unserer Festsetzung negativ, wie es in (4) zum Ausdruck gebracht ist. Wie in den beiden folgenden Abschnitten noch näher erläutert werden wird, haben ferner die Zustände, in denen das Elektron nur noch sehr locker gebunden ist, nahezu dieselbe Energie, und es findet demnach eine Häufung der Energiewerte der stationären Zustände in der Nähe des der vollständigen Loslösung des Elektrons vom Atom entsprechenden Nullwertes statt. Betrachtet man nun die Spektrallinien, die einem Übergang des Atoms von verschiedenen Anfangszuständen mit stets loserer Bindung des Elektrons an das Atom nach einem und demselben Endzustand entsprechen, so erhalten wir eine Serie von Linien, die sich an einer bestimmten Stelle häufen. Diese Seriengrenze entspricht der vollständigen Ablösung des Elektrons vom Atom. Die Spektroskopiker haben nun die Spektraltermine in den optischen Spektren bereits so normiert, daß sie den möglichen Seriengrenzen gleich sind, und hierdurch rechtfertigt sich die Gleichung (4) nunmehr vollständig. (Über die genauere Definition des Begriffs der Spektralserie und über die abweichende Normierung der Terme bei den Röntgenspektren, s. d. Handb. XXI.)

Auf Grund der Annahme der Existenz von stationären Zuständen der Atome und der eben besprochenen aus der BOHRschen Frequenzbedingung (I) sich

ergebenden energetischen Deutung der Spektraltermen konnten alle Erfahrungsergebnisse über die Anregung von Spektrallinien übersichtlich theoretisch gedeutet werden.

Bevor wir hierauf näher eingehen, möge zunächst erwähnt werden, daß bei Fehlen äußerer Störungen nicht alle denkbaren Übergänge zwischen zwei stationären Zuständen wirklich mit Ausstrahlung verbunden auftreten können. Dieser Umstand, für den wir im alleinigen Vorkommen der Übergänge zwischen benachbarten Zuständen beim harmonischen Oszillator bereits ein Beispiel kennengelernt haben, ist für die Beurteilung der Anregungsverhältnisse eines Atoms von wesentlicher Bedeutung, und wir werden später auf die theoretische Deutung desselben zurückkommen. Er kann zum Auftreten von sog. metastabilen Zuständen Anlaß geben, die zwar eine größere Energie besitzen als der Normalzustand, von denen aber bei Fehlen äußerer Störungen kein Übergang nach einem Zustand kleinerer Energie unter Ausstrahlung möglich ist und die daher in diesem Fall sehr lange Zeit hindurch bestehen können. Für solche metastabilen Zustände sind nunmehr bei vielen Atomarten zahlreiche Beispiele bekannt; der erste bekannt gewordene Fall dieser Art ist ein von J. FRANCK und F. REICHE¹⁾ als metastabil erkannter Zustand des Heliumatoms.

Wenden wir uns nun der Besprechung der Anregung von Spektrallinien durch Absorption (Einstrahlung) zu, so ist dabei zu beachten, daß bei nicht zu hohen Temperaturen und bei Fehlen starker äußerer Einwirkungen alle Atome eines Elementes sich im Zustand kleinster Energie, dem stabilen (strahlungslosen) Normalzustand befinden. Es werden daher im allgemeinen nur diejenigen Linien in Absorption erscheinen, die einem Übergang vom Normalzustand nach einem Zustand höherer Energie, einem sog. angeregten Zustand, entsprechen, dagegen nicht diejenigen in einer elektrischen Entladung in Emission erscheinenden Linien, die bei Übergängen zwischen zwei verschiedenen angeregten Zuständen entstehen. Wenn von einem angeregten Zustand aus kein anderer Übergang unter Emission von Strahlung möglich ist als der nach dem Normalzustand, so liegen die Verhältnisse besonders einfach. Bestrahlt man dann nämlich das Atom mit der Absorptionslinie, die zum Übergang vom Normalzustand nach diesem angeregten Zustand gehört, so wird, falls keine Zusammenstöße der Atome während ihres Verweilens im angeregten Zustand stattfinden und von jeder gegenseitigen Beeinflussung der Atome durch Wechselwirkungskräfte abgesehen werden kann, die ganze absorbierte Energie schließlich wieder in Strahlung von derselben Frequenz wie die der auffallenden Strahlung emittiert, wobei die Atome wieder in den Normalzustand zurückfallen. Im Endresultat besteht die Wirkung der Atome auf die Strahlung daher in diesem Fall einfach in einer starken selektiven Zerstreuung der einfallenden Strahlung. Man spricht hier von Resonanzstrahlung in Anlehnung an den analogen Fall der Akustik und die klassische Beschreibung dieses Vorganges durch das Mitschwingen von harmonischen Oszillatoren (Resonatoren). Wird der Druck des Gases so stark erhöht, daß während des Verweilens der Atome im angeregten Zustand bereits merkliche viele Zusammenstöße dieser Atome untereinander bzw. mit den Atomen eines zugesetzten Fremdgases stattfinden, so kann es vorkommen, daß bei einem Stoß das angeregte Atom in seinen Normalzustand zurückkehrt und die dabei frei werdende Energie, ohne daß eine Ausstrahlung stattfindet, als Translationsenergie der beiden stoßenden Atome in Erscheinung tritt (und schließlich bei weiteren Zusammenstößen in Wärme verwandelt wird). Es sind dies sog. Stöße zweiter Art, im Gegensatz zu Stößen erster Art, die eine Anregung der Atome mit entsprechendem Energie-

¹⁾ J. FRANCK u. F. REICHE, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 154. 1920.

verlust des stoßenden Teilchens bewirken (s. unten). Durch diese Stöße zweiter Art wird demnach eine Auslöschung der Resonanzstrahlung bewirkt. Aus dem Maße, wie diese Auslöschung bei zunehmendem Gasdruck einsetzt, können offenbar Schlüsse über die mittlere Verweilzeit der Atome im angeregten Zustand (mittlere Lebensdauer dieses Zustandes) bei Fehlen von äußeren Störungen gezogen werden.

Betrachten wir nun den Fall der Absorption einer Linie, die zum Übergang vom Grundzustand, der mit 1 bezeichnet werden möge, nach einem höheren Zustand 2 entspricht, von dem aus noch Übergänge nach anderen Zuständen 3, 4 . . . unter Emission von Strahlung möglich sind. Es wird dann bei Einstrahlung mit der Frequenz ν_{21} nicht nur Strahlung der gleichen Frequenz, sondern auch solche mit den Frequenzen ν_{23} , ν_{24} . . . sowie evtl. auch mit Frequenzen, die weiteren möglichen Übergängen von diesen Zuständen 3, 4 . . . nach anderen Zuständen entsprechen, in Emission erscheinen (Fluoreszenzstrahlung). Dieser Fall ist in Versuchen von STRUTT¹⁾ mit Natriumdampf realisiert. Beachtet man, daß der Zustand 1 nach Voraussetzung die kleinste Energie von allen Zuständen des Atoms besitzt, so ist leicht einzusehen, daß die Energieniveaus der Zustände 3, 4 . . . zwischen denen der Zustände 1 und 2 liegen müssen. Daher sind gemäß der Frequenzbedingung die Frequenzen ν_{23} , ν_{24} . . ., ν_{3x} . . . der Fluoreszenzstrahlung kleiner als die Frequenz ν_{21} der einfallenden Strahlung. Es ist dies eine allgemeine von STOKES aufgestellte Regel für die Fluoreszenz. Bei ihrer Deutung durch die Frequenzbedingung ist Störungsfreiheit der Atome und Fehlen von Zusammenstößen und anderen Energiequellen als der Energie der einfallenden Strahlung vorausgesetzt; diese können Ausnahmen von der STOKESschen Regel bewirken.

Ein anderer interessanter Fall von Anregung durch Einstrahlung wurde von FÜCHTBAUER²⁾ am Quecksilberdampf gefunden. Bestrahlt man gleichzeitig mit der Frequenz ν_{21} , die einem vom Grundzustand 1 ausgehenden Absorptionsübergang entspricht und mit Strahlung der Frequenz ν_{32} , so kann auch die letztere Strahlung merklich absorbiert werden, da durch Absorption der Frequenz ν_{21} bereits Atome in den angeregten Zustand 2 gebracht wurden. Man beobachtet dann, daß alle Linien ν_{32} , ν_{34} , ν_{4x} . . . in Emission erscheinen, die durch Übergänge vom Zustand 3 aus (in einem oder mehreren Schritten) entstehen können. Läßt man nur Strahlung der Frequenz ν_{32} , nicht aber solche der Frequenz ν_{21} auffallen, so bleibt die Erscheinung aus, wie es auch auf Grund des Niveauschemas zu erwarten ist.

Außer der Absorption der Serienlinien gibt es auch ein kontinuierliches Absorptionsspektrum in dem sich an die Seriengrenze nach der kurzwelligeren Seite anschließenden Gebiet³⁾. Dieses läßt sich theoretisch dadurch interpretieren, daß hierbei im Endzustand das Elektron vom Atom völlig losgelöst ist und mit einem bestimmten positiven Betrag von kinetischer Energie behaftet ist. In diesem Sinne kann man sagen, daß das kontinuierliche Spektrum durch die kontinuierliche Mannigfaltigkeit der möglichen Zustände des freien Elektrons bedingt ist, im Gegensatz zur diskreten Mannigfaltigkeit der stationären Zustände

¹⁾ R. S. STRUTT, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 96, S. 272. 1920; vgl. hierzu N. BOHR, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 423. 1920; Drei Aufsätze über Spektren und Atombau, 2. Aufl., Braunschweig 1924, 2. Aufsatz. Die im Text schematisch beschriebenen Verhältnisse sind beim STRUTTSchen Versuch allerdings nicht rein realisiert, da bei diesem auch Stöße 2. Art praktisch eine Rolle spielen.

²⁾ C. FÜCHTBAUER, Phys. ZS. Bd. 21, S. 635. 1920. Der Versuch wurde später wiederholt und erweitert von R. W. WOOD, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 106, S. 679. 1924.

³⁾ R. W. WOOD, Phil. Mag. Bd. 18, S. 530. 1909; Phys. Optics 1911, S. 513; J. HOLTS-MARK, Phys. ZS. Bd. 20, S. 88. 1919; G. R. HARRISON, Phys. Rev. Bd. 24, S. 466. 1924.

des Atoms. Dagegen ist die zum einzelnen Elementarprozeß gehörige Strahlung auch in diesem Fall monochromatisch und ihre Schwingungszahl ν ist durch die Bedingung (I) geregelt. Das hier vorliegende Phänomen ist offenbar vom früher betrachteten lichtelektrischen Effekt nicht wesentlich verschieden, und man sieht, daß die EINSTEINSche lichtelektrische Gleichung (3) in der BOHRschen Frequenzbedingung (I) als Spezialfall enthalten ist.

Eine noch direktere Bestätigung der Frequenzbedingung (I) und der energetischen Natur der spektroskopischen Terme ergaben die Versuche über Anregung der Spektrallinien durch Elektronenstoß. Wie zuerst FRANCK und HERTZ¹⁾ im Falle des Quecksilberdampfes gezeigt haben, erfolgt die Anregung einer Resonanzlinie der Schwingungszahl ν genau bei derjenigen von den Elektronen frei durchlaufenen Spannung V , die durch die Gleichung

$$eV = h\nu \quad (5)$$

gegeben ist. Bei einer kleineren Energie der Elektronen werden diese von den Atomen des Metaldampfes einfach elastisch reflektiert, ohne daß eine Anregung erfolgt. Es widerspricht dies vollständig den klassischen mechanischen Gesetzen, da diese eine beliebig kleine Energieabgabe der Elektronen an die Atome zulassen würde. Die Beobachtungen sind jedoch völlig im Einklang mit dem ersten Grundpostulat der BOHRschen Theorie. Die Existenz und Stabilität der stationären Zustände erfordert nämlich offenbar, daß die klassische Mechanik bei der Beschreibung der Zusammenstöße von Atomsystemen, auch abgesehen von der Ausstrahlung, im allgemeinen versagt und daß diese vor und nach dem Stoß sich in einem stationären Zustand befinden müssen²⁾. Daher kann ein Elektron erst dann eine Anregung des Atoms bewirken, wenn seine Energie größer ist als die Energiedifferenz $E' - E''$ des Grundzustandes und des betreffenden angeregten Zustandes. Weitere Versuche haben auch ergeben, daß das Elektron gerade diesen Energiebetrag beim anregenden Stoß verliert, und einen evtl. vorhandenen Überschuß seiner Energie über die Anregungsenergie auch nach dem Stoß beibehält. Auch die höheren Serienlinien erscheinen nach älteren Ergebnissen von RAU³⁾ und neueren wesentlich verfeinerten Versuchen von HERTZ⁴⁾ bei der zugehörigen durch die Quantengleichung (5) gegebenen Anregungsspannung. Ferner erfolgt Ionisation bei derjenigen Spannung, die sich durch Einsetzen des dem Grundzustand entsprechenden Spektraltermes T in (5) ergibt⁵⁾.

Wir sehen somit, daß es wohl als praktisch ausgeschlossen bezeichnet werden kann, die bei der Anregung der Spektrallinien sich ergebenden Erfahrungstatsachen wesentlich anders zu deuten als durch die beiden Grundpostulate der BOHRschen Theorie. Es sei ferner noch hinzugefügt, daß diese Theorie, um einen Ausdruck von PLANCK zu gebrauchen, die Grenze zwischen Physik und Chemie prinzipiell beseitigt hat. Denn es können die verschiedenen stationären Zustände

¹⁾ J. FRANCK u. G. HERTZ, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 457 u. 512. 1914. Als zusammenfassende Berichte über dieses Gebiet seien angeführt, betreffend die älteren Arbeiten: J. FRANCK, u. G. HERTZ, Phys. ZS. Bd. 17, S. 409 u. 430. 1916; betreffend die neueren Arbeiten: J. FRANCK, Phys. ZS. Bd. 20, S. 132. 1919; Bd. 22, S. 388, 409, 442, 466. 1921; ferner das Buch von P. D. FOOTE u. F. L. MOHLER, The origin of spectra, New York 1922.

²⁾ N. BOHR, Abhandlungen über Atombau, Abh. I, S. 19.

³⁾ H. RAU, Sitz.-Ber. phys.-med. Ges. Würzburg 1914, S. 20.

⁴⁾ G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 18. 1924.

⁵⁾ Wir haben diese Verhältnisse nur kurz berührt, was ihre prinzipielle Bestätigung der Grundpostulate betrifft, ohne hierbei auf Einzelheiten der betreffenden Spektren einzugehen. Die Anregung von Spektrallinien durch Einstrahlung und durch Elektronenstoß wird in Kap. 5 ausführlich besprochen.

eines Atoms als verschiedene Modifikationen desselben chemischen Stoffes und die Anregung oder Ionisation eines Atoms bei einem Zusammenstoß desselben mit einem Elektron als einfachster Fall einer chemischen Reaktion aufgefaßt werden. In der Tat werden wir in Ziff. 31 u. f. näher erläutern, wie die theoretische Interpretation der chemischen und der spektralen Eigenschaften der Elemente durch die BOHRsche Theorie Hand in Hand geht.

2. Wärmegleichgewicht zwischen Atomen und Strahlung. Einsteins Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes. Wir müssen verlangen, daß die Gesetze, welche die Übergangsprozesse der Atome und Moleküle aus einem stationären Zustand in einen anderen, sei es bei Zusammenstößen, sei es unter der Einwirkung von Strahlung, beherrschen, zu Folgerungen führen, die mit den allgemeinen Forderungen der statistischen Wärmetheorie im Einklang sind. Insbesondere muß sich bei einem abgeschlossenen, aus einer großen Anzahl von Atomen bestehenden System eine bestimmte, dem Wärmegleichgewicht entsprechende Verteilung der Atome über die stationären Zustände herstellen. Es ist nun ein thermodynamisch begründbarer Satz, daß zwei Modifikationen eines Stoffes mit derselben chemischen Zusammensetzung (und daher der gleichen Zahl von Atomen) dann miteinander im Gleichgewicht sind, wenn die Quotienten $w_1 = \frac{N_1}{N}$ und $w_2 = \frac{N_2}{N}$ der Anzahl der betreffenden Atomart durch die Gesamtzahl $N = N_1 + N_2$ der vorhandenen Atome gegeben sind durch

$$w_1 = C g_1 e^{-\frac{E_1}{kT}}, \quad w_2 = C g_2 e^{-\frac{E_2}{kT}}.$$

Hierin sind T die absolute Temperatur, E_1 und E_2 die Energiewerte der beiden Modifikationen und g_1 und g_2 für dieselben charakteristische Konstante. Der Faktor C bestimmt sich aus der Bedingung $\sum w_n = w_1 + w_2 = 1$. Da zwischen zwei stationären Zuständen eines Atoms und zwei Modifikationen eines chemischen Stoffes kein prinzipieller Unterschied besteht, müssen wir daher auch für die Verteilung der Atome über ihre verschiedenen stationären Zustände bei Wärmegleichgewicht den Ansatz machen

$$w_n = C g_n e^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad (6)$$

worin C sich aus der Bedingung $\sum w_n = 1$ bestimmt und der Faktor g_n eine für den n ten stationären Zustand charakteristische Konstante bedeutet, die statistisches Gewicht oder a priori Wahrscheinlichkeit genannt wird. Eine theoretische Ableitung des Wertes dieser Gewichte wäre erst möglich, wenn man eine vollständige Kenntnis des Mechanismus der Übergangsprozesse zwischen den Atomen hätte. Beim jetzigen Stand unseres Wissens muß man sich damit begnügen, für die Größe der Gewichte möglichst einfache Ansätze zu machen, die zugleich den Anschluß an die klassische Theorie herstellen. Auf diese Frage kommen wir in Ziff. 8 zurück. Hier sei noch betont, daß die Verteilung (6) eine naturgemäße Verallgemeinerung des MAXWELL-BOLTZMANNschen Verteilungsgesetzes der kinetischen Gastheorie darstellt¹⁾.

Wir werden nun verlangen müssen, daß im Wärmegleichgewicht zu jedem Elementarprozeß, bei dem eine Überführung eines Atoms aus einem Zustand in einen anderen erfolgt, der inverse Elementarprozeß, bei dem Anfangs- und Endzustand vertauscht sind und der den ursprünglichen Zustand wiederherstellt, gleich oft

¹⁾ Vgl. hierzu A. EINSTEIN, Verh. der D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 820. 1914.

vorkommt wie der zuerst betrachtete Prozeß. Als Beispiel hierfür betrachten wir mit KLEIN und ROSSELAND¹⁾ die Anregung eines Atoms durch Elektronenstoß. Es sei E_1 die Energie des Atoms im Grundzustand, E_2 die des angeregten Zustandes, $\varepsilon > E_2 - E_1$ die Energie des stoßenden Elektrons und somit

$$\varepsilon' = \varepsilon - (E_2 - E_1) \quad (7)$$

dessen Energie nach dem Stoß. Es wird dann im Wärmegleichgewicht eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür bestehen, daß ein bestimmtes Elektron mit der Energie ε ein bestimmtes Atom im Grundzustand 1 durch Stoß in den angeregten Zustand 2 überführt. Diese Wahrscheinlichkeit werde mit $S_{12}(\varepsilon)$ bezeichnet. Sind $n(\varepsilon) d\varepsilon$ Elektronen mit einer kinetischen Energie zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ vorhanden und $N_n = N w_n$ Atome im n ten Zustand, so wird demnach die Anzahl der betrachteten Prozesse im Zeitelement dt gegeben sein durch

$$dZ_{12} = S_{12}(\varepsilon) N_1 n(\varepsilon) d\varepsilon dt. \quad (8)$$

Es müssen nun außerdem die zu diesem Prozeß inversen Vorgänge existieren. Diese bestehen offenbar darin, daß ein Elektron mit der Energie ε' (genauer mit einer Energie zwischen ε' und $\varepsilon' + d\varepsilon'$) auf ein Atom im Zustand 2 auftrifft, dieses dabei in den Normalzustand zurückgeführt wird und das Elektron mit der größeren Energie $\varepsilon = \varepsilon' + (E_2 - E_1)$ weiterfliegt. Auf Grund dieser Überlegung wurde von KLEIN und ROSSELAND die Existenz dieser von ihnen Stöße zweiter Art genannten Vorgänge gefordert, von deren Analogon bei Zusammenstößen zweier Atome bereits oben im Zusammenhang mit der Auslöschung der Resonanzstrahlung die Rede war. Ist nun $S_{21}(\varepsilon')$ der Häufigkeitskoeffizient des zu dem früher betrachteten inverseren Prozesses, so bestimmt sich die im Zeitelement dt stattfindende Anzahl dZ_{21} dieser Prozesse analog zu (8) zu

$$dZ_{21} = S_{21}(\varepsilon') N_2 n(\varepsilon') d\varepsilon' dt. \quad (8')$$

Nun müssen im Wärmegleichgewicht die Häufigkeiten dZ_{12} und dZ_{21} der zueinander inversen Prozesse einander gleich sein. Setzen wir für $N_1 = N w_1$ und $N_2 = N w_2$ die aus der Verteilung (6) sich ergebenden Werte, für die Zahl $n(\varepsilon) d\varepsilon$ der Elektronen die MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung ein, die wir schreiben können

$$n(\varepsilon) d\varepsilon = \bar{C} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad (9)$$

so erhalten wir die Bedingung

$$S_{12}(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} g_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = S_{21}(\varepsilon') \sqrt{\varepsilon'} g_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} d\varepsilon'.$$

Nun wenden wir den Erhaltungssatz der Energie in Form der Gleichung (7) auf unseren Elementarprozeß an. Dieser hat zur Folge, daß die Exponentialfunktionen sich fortheben und ebenso die Energiedifferentiale $d\varepsilon$ und $d\varepsilon'$, da nach (7) bei festen Werten von E_1 und E_2 und zueinander inversen Prozessen $d\varepsilon = d\varepsilon'$ ist. Somit erhalten wir

$$g_1 S_{12}(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} = g_2 S_{21}(\varepsilon') \sqrt{\varepsilon'}; \quad (\varepsilon > E_2 - E_1). \quad (10)$$

Diese Überlegung kann übrigens leicht auf den Fall der Ionisation eines Atoms durch Stoß ausgedehnt werden. Sie kann als ein Beispiel für den allgemein geltenden Sachverhalt angesehen werden, daß Betrachtungen über das Wärmegleichgewicht es ermöglichen, die Häufigkeit eines Elementarprozeß mit

¹⁾ O. KLEIN u. S. ROSSELAND, ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 46. 1921.

derjenigen des zu ihm inversen Elementarprozesses zu verknüpfen. Und zwar ist dies auch ohne nähere Kenntnis des Mechanismus eines solchen Prozesses möglich. Diese wäre erst dann erforderlich, wenn es sich um eine Bestimmung der Häufigkeiten der betreffenden Prozesse selbst handeln würde. Dieser Gesichtspunkt findet sich wieder beim nun zu besprechenden Problem des thermischen Gleichgewichtes zwischen Atomen und Strahlung, das in einer grundlegenden Arbeit von EINSTEIN¹⁾ allgemein behandelt wurde.

Es handelt sich bei diesem Problem vor allem darum, allgemeine Annahmen über die Häufigkeit des Auftretens der Übergangsprozesse einzuführen, die der Emission und Absorption der Strahlung entsprechen. Für das Auftreten der mit Emission eines Quantum $h\nu$ verbundenen spontanen Prozesse nahm nun EINSTEIN ein statistisches Gesetz an, das dem eines radioaktiven Zerfalles analog ist. Befindet sich ein Atom in einem angeregten Zustand n , so soll eine gewisse Wahrscheinlichkeit

$$dW_m^n = A_m^n dt \quad (11)$$

dafür bestehen, daß im Zeitelement dt ein solcher Emissionsprozeß stattfindet. Die Konstante A_m^n , die spontane Übergangswahrscheinlichkeit ist dabei für den betrachteten Übergang charakteristisch. Befinden sich eine große Zahl N von Atomen im angeregten Zustand, so werden gemäß (11) pro Zeiteinheit $N \cdot A_m^n$ Atome in den Zustand m übergehen; da ferner die pro Elementarprozeß emittierte Energie $h\nu$ beträgt, gilt

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n A_m^n, \quad \frac{dE}{dt} = -N_n A_m^n h\nu. \quad (11')$$

In dieser Gleichung ist nur diejenige Abnahme der Zahl der angeregten Atome berücksichtigt, die den Übergängen in einen bestimmten Zustand m von kleinerer Energie entspricht. Ist dieser Übergang der einzige, der vom Zustand n aus unter Ausstrahlung möglich ist, so folgt aus (11') wie beim radioaktiven Zerfall das Exponentialgesetz

$$N_n = (N_n)_0 e^{-A_m^n t}. \quad (12)$$

Wir können daher $\frac{1}{A_m^n}$ als die mittlere Verweilzeit der Atome im angeregten Zustand oder auch als die mittlere Lebensdauer dieses Zustandes bezeichnen. Sind Übergänge nach mehreren Zuständen m vom betrachteten Zustand aus möglich, so ergibt sich dessen mittlere Lebensdauer T_n auf Grund von (11) zu

$$\frac{1}{T_n} = \sum_m A_m^n. \quad (13)$$

Für den strahlungslosen Normalzustand ist die Lebensdauer offenbar unendlich groß, für die in den optischen Spektren auftretenden, angeregten stationären Zustände ist sie, wie später begründet werden wird (Ziff. 13), von der Größenordnung 10^{-8} Sek., kann jedoch von Fall zu Fall beträchtlich verschieden sein.

Das EINSTEINSche Gesetz (11) bestimmt zwar das mittlere Verhalten vieler Atome, sagt jedoch nichts aus über den Zeitpunkt des Übergangsprozesses eines einzelnen angeregten Atoms. Dieser erscheint vielmehr gemäß dem jetzigen Stande unseres Wissens allein durch den Zufall bestimmt. Es ist eine viel diskutierte, aber noch unentschiedene Frage, ob wir darin ein grundsätzliches Versagen der kausalen Naturbeschreibung oder nur eine provisorische Unvollkommenheit der bisher erreichten theoretischen Formulierung zu erblicken haben. Jeden-

¹⁾ A. EINSTEIN, Phys. ZS. Bd. 18, S. 121. 1917.

falls muß betont werden, daß die verschiedenen angeregten Atome, die in ganz verschiedenen Zeitintervallen nach ihrer Anregung einen Emissionsprozeß nach einem Zustand kleinerer Energie vollführen, nicht notwendig als einander vollkommen gleich angenommen werden müssen. Es läßt sich nämlich, wie in Ziff. 13 noch näher besprochen wird, die Auffassung begründen, daß eben infolge des Auftretens der Übergangsprozesse eine kleine Unschärfe in der Definition der Quantenzustände entsteht.

Eine weitere prinzipiell wichtige Frage ist die nach der näheren Beschaffenheit und vor allem nach der Zeitdauer der Übergangsprozesse. Da ist zunächst hervorzuheben, daß sich bisher alle Versuche, nähere Annahmen über die Übergangsprozesse selbst in die Theorie einzuführen, als unfruchtbar erwiesen haben. Auch ließ sich die Theorie des Wärmegleichgewichtes sowie die Beschreibung der beim Abklingen des Leuchtens der Kanalstrahlen auftretenden Erscheinungen (s. Ziff. 13) nur dann einfach und übersichtlich gestalten, wenn die Zeitdauer dieser Prozesse als sehr klein angenommen wird gegenüber der mittleren Lebensdauer der angeregten Zustände des Atoms. Wir werden deshalb unseren Überlegungen die Auffassung zugrunde legen, daß während des Verweilens eines Atoms in einem angeregten Zustand das Atom bestimmte Eigenschaften (wie z. B. elektrisches Moment, magnetisches Moment, Energiewert, Ablenkbarkeit in äußeren Kraftfeldern) besitzt und daß diese Eigenschaften sich in scharf bestimmten Zeitmomenten diskontinuierlich ändern¹⁾. Die Genauigkeitsgrenze der Definierbarkeit dieser Zeitmomente ist wahrscheinlich der Größenordnung nach durch die Periode des bei dem betrachteten Prozeß emittierten Lichtes gegeben, jedoch ist etwas Sicheres darüber nicht bekannt. Es scheint, daß die gewöhnlichen raumzeitlichen Begriffe den hier auftretenden Diskontinuitäten des physikalischen Geschehens fremd gegenüberstehen und daß die Übergangsprozesse selbst sich daher mittels dieser Begriffe nicht in physikalisch sinnvoller Weise beschreiben lassen.

Wir gehen nunmehr dazu über, die Gesetze für das Auftreten der Absorptionsprozesse bei Vorhandensein einer äußeren Strahlung zu betrachten. Ist ϱ_ν die spektrale Energiedichte dieser Strahlung an der Stelle der vom Zustand m nach dem höheren Zustand n führenden Absorptionslinie der Frequenz ν , so liegt es nahe, für die Häufigkeit eines solchen durch die äußere Strahlung induzierten Übergangsprozesses eines Atoms im Zustand m den Ansatz zu machen

$$dW_n^m = B_n^m \varrho_\nu dt. \quad (14)$$

(Dabei ist vorausgesetzt, daß innerhalb des sehr schmalen Bereiches der Absorptionslinie die spektrale Energiedichte ϱ_ν als konstant angenommen werden kann.) Für die EINSTEINSche Theorie ist es jedoch charakteristisch, daß außer diesen induzierten Prozessen der Absorption auch induzierte Prozesse der Emission von im Zustand n befindlichen Atomen angenommen werden müssen, deren Häufigkeit gegeben ist durch

$$dW_m^n = B_m^n \varrho_\nu dt. \quad (15)$$

Würde man die letztgenannten Prozesse fortlassen, so würde man zur WIENSchen statt zur PLANCKSchen Strahlungsformel gelangen. Eine physikalische Begründung für die Annahme des Auftretens der induzierten Emissionsprozesse ergibt sich auf folgende Weise. Läßt man auf einen harmonischen Oszillator Strahlung mit einer Frequenz auffallen, die seiner Eigenfrequenz nahe benachbart

¹⁾ Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Annahme einer näheren Prüfung fähig ist durch Versuche über die Ablenkung von Molekülstrahlen im elektrischen Feld, wenn eine Anregung der Moleküle durch ultrarote Strahlung erfolgt.

ist, so erfolgt nach der klassischen Theorie je nach der Phasendifferenz der auffallenden Welle und der bereits vorhandenen Schwingung des Oszillators Aufnahme oder Abgabe von Energie des Oszillators auf Kosten der Strahlungsenergie. Ähnliches gilt übrigens auch für ein beliebiges mehrfach periodisches¹⁾ Atomsystem. Wir müssen nun fordern, daß bei Übergangsprozessen in Gebiete stark angeregter Zustände, wo sich diese hinsichtlich ihrer Energiewerte nur mehr wenig voneinander unterscheiden und das Diskontinuum dieser Zustände praktisch durch ein Kontinuum ersetzt werden kann, die Quantentheorie bezüglich der statistischen Resultate mit der klassischen Theorie asymptotisch zusammenfallen muß. Wir werden auf diesen allgemeinen Gesichtspunkt noch ausführlich zu sprechen kommen (Ziff 9). In unserem Fall nötigt er uns, anzunehmen, daß auch in der Quantentheorie von äußerer Strahlung induzierte Übergangsprozesse in beiden Richtungen vorkommen können. Daß die von EINSTEIN abgeleiteten Relationen zwischen den Übergangswahrscheinlichkeiten A_m^n , B_m^n und B_n^m auch quantitativ im betrachteten Grenzfall der klassischen Theorie entsprechen, wird später gezeigt werden (Ziff. 9)²⁾.

Nun können wir die Bedingung für das thermische Gleichgewicht aufstellen, die besagt, daß bei der Verteilung (6) der Atome über die stationären Zustände und bei schwarzer Strahlung ebenso viel Prozesse in der Richtung $m \rightarrow n$ wie in der Richtung $n \rightarrow m$ stattfinden müssen:

$$N_m dW_n^m = N_n dW_m^n.$$

Setzen wir für N_n und N_m die aus (6) folgenden Ausdrücke, für dW_n^m den Ausdruck (14) und für dW_m^n die Summe von (10) und (15) ein, so erhalten wir

$$g_m e^{-\frac{E_m}{kT}} B_m^n Q_\nu = g_n e^{-\frac{E_n}{kT}} (A_m^n + B_m^n Q_\nu)$$

Mit Berücksichtigung der Frequenzbedingung (I):

$$E_n - E_m = h\nu,$$

folgt daraus

$$Q_\nu = \frac{A_m^n B_m^n}{\frac{g_m B_m^n e^{\frac{h\nu}{kT}}}{g_n B_n^m} - 1}.$$

Da in der Grenze $h\nu \ll kT$ das RAYLEIGH-JEANSsche Gesetz

$$Q_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT$$

und allgemein das WIENSche Verschiebungsgesetz

$$Q_\nu = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

¹⁾ Vgl. unten Ziff. 6.

²⁾ Aus dem thermischen Gleichgewicht allein können nur über das Verhältnis der Gesamtwahrscheinlichkeiten der Übergänge in der Richtung $n \rightarrow m$ und in der Richtung $m \rightarrow n$ Folgerungen gezogen werden. Deshalb ist von L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER (ZS. f. Phys. Bd. 21, S. 358. 1924) sowie von S. N. BOSE (ZS. f. Phys. Bd. 27, S. 384. 1924) die Annahme vorgeschlagen worden, daß es keine induzierten Emissionsübergänge geben

soll, die Absorptionsübergänge aber die Häufigkeit $B_m^n Q_\nu \cdot \frac{A_m^n}{A_m^n + B_m^n Q_\nu}$ statt $B_m^n Q_\nu$ haben sollen. Wir müssen diese Annahme jedoch ablehnen, da sie nicht die von der klassischen Theorie geforderten Verhältnisse als Grenzfall enthält. (Vgl. hierzu die Bemerkungen EINSTEINS zur zitierten Arbeit von BOSE.)

gelten muß, folgt

$$g_m B_n^m = g_n B_m^n \quad (16)$$

und

$$\frac{A_m^n}{B_m^n} = \frac{g_n A_m^n}{g_m B_n^m} = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} \quad (17)$$

sowie die PLANCKSche Strahlungsformel

$$\rho_\nu = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (18)$$

Die Relationen (16) und (17) führen die Bestimmung der Wahrscheinlichkeitskoeffizienten B_n^m und B_m^n auf die der Koeffizienten A_m^n zurück.

Es sei noch bemerkt, daß es für die Betrachtung nicht wesentlich ist, daß diskrete stationäre Zustände vorhanden sind und sie sich z. B. leicht auf den Fall der Ionisation durch Absorption übertragen läßt¹⁾, wo die Zustände des freien Elektrons eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit bilden. Wesentlich ist jedoch, daß die Energieübertragung bei Emission und Absorption in endlichen Beträgen von der Größe $h\nu$ erfolgt.

3. Berücksichtigung der Translationsbewegung der Atome. Gerichtete Ausstrahlungsprozesse. Es ist nicht nur zu fordern, daß bei Wärmegleichgewicht die Verteilung (6) der Atome über die verschiedenen Quantenzustände unter der Einwirkung des PLANCKSchen Strahlungsfeldes (18) stationär bleibt, sondern es muß sich auch die MAXWELLSche Verteilung der Translationsgeschwindigkeiten der Atome (Moleküle) mit der schwarzen Strahlung im Gleichgewicht befinden. Schon in der klassischen Theorie wird ja durch den Strahlungsdruck Translationsenergie und Bewegungsgröße auf die Atome übertragen und es entsteht nun die Frage nach den Gesetzen, die diese Impulsübertragung in der Quantentheorie bestimmen. Aus den Betrachtungen über das thermische Gleichgewicht ergibt sich somit eine Bedingung, denen diese Gesetze jedenfalls genügen müssen. Darüber hinaus hat EINSTEIN einen möglichst engen Anschluß an die klassischen Gesetze des Strahlungsdruckes angestrebt.

Nach der klassischen Theorie hat ein ebener Wellenzug mit der Energie E einen Impuls $\frac{E}{c}$ in seiner Fortpflanzungsrichtung. Fällt daher ein solcher Wellenzug auf einen harmonischen Oszillator auf (oder auch auf ein allgemeineres mechanisches System) und wird die Energie E dem auffallenden Bündel entzogen und nach allen Seiten zerstreut, so verliert das Strahlungsfeld im ganzen die Bewegungsgröße $\frac{E}{c}$. Der Oszillator erfährt daher eine Kraft in der Richtung des einfallenden Lichtes, die im ganzen gerade diese Bewegungsgröße $\frac{E}{c}$ auf ihn überträgt. Ist der Oszillator einem Strahlungsfeld ausgesetzt, in welchem sich Bündel aller möglichen Richtungen durchkreuzen, so kann in der klassischen Theorie die gesamte auf den Oszillator übertragene Bewegungsgröße (vektoriell) additiv aus den Beiträgen der einzelnen Bündel berechnet werden. Wenn im besonderen das Strahlungsfeld isotrop ist, so heben sich die Wirkungen der einzelnen Bündel im Mittel auf; in einem anisotropen Strahlungsfeld ist die Resultante des auf den Oszillator übertragenen Impulses jedoch im allgemeinen von Null verschieden.

¹⁾ H. A. KRAMERS, Phil. Mag. Bd. 46, S. 836. 1923; R. BECKER, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 325. 1923; E. A. MILNE, Phil. Mag. Bd. 47, 209, 1924. Sehr allgemeine Fälle behandelt P. A. M. DIRAC, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 106, S. 581. 1924.

Um bei gegebener Richtungsverteilung der Intensität der einfallenden Strahlung den klassischen Zusammenhang zwischen absorbierter (zerstreuter) Energie und übertragenem Impuls auch in der Quantentheorie beizubehalten, nimmt EINSTEIN zunächst an, daß bei den induzierten Absorptionsprozessen ein Impuls $\frac{h\nu}{c}$ in der Richtung der einfallenden Strahlung, bei den induzierten Emissionsprozessen ein Impuls $\frac{h\nu}{c}$ in der entgegengesetzten Richtung auf das Atom übertragen wird, wobei im letzteren Fall die emittierte Energie $h\nu$ im auffallenden Strahlenbündel verbleibt. Wirken mehrere Strahlenbündel zugleich auf das Atom, so kann Energie und Impuls jeweils nur aus einem dieser Bündel entnommen werden.

Nun untersuchte EINSTEIN das thermische Gleichgewicht zwischen der Translationsenergie der Atome und der Strahlung. Er verwandte dabei eine aus der Theorie der BROWNSchen Molekularbewegung stammende Methode. Die Änderung des Impulses der Atome unter dem Einfluß des Strahlungsfelds in einer Zeit τ kann aufgefaßt werden als Summe aus einer systematischen Verminderung $Pv\tau$ des Impulses infolge einer der Geschwindigkeit des Atoms proportionalen und ihr entgegengerichteten Reibungskraft von der Größe Pv und einer unsystematischen, von den Schwankungen der Strahlungsenergie herrührenden Änderung Δ , die im Mittel verschwindet, deren mittleres Quadrat $\overline{\Delta^2}$ aber linear in der betrachteten Zeit τ ist. Die Bedingung für das Gleichgewicht lautet, wenn M die Masse des Teilchens bedeutet

$$\overline{(Mv_x - Pv_x\tau + \Delta)^2} = \overline{(Mv_x)^2}$$

oder

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = 2P\overline{Mv_x^2}.$$

Dabei ist der Einfachheit halber nur die Projektion der Bewegung in einer bestimmten Richtung x betrachtet. Nun muß im Wärmeleichgewicht gemäß der MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung gelten

$$\frac{1}{2}\overline{Mv_x^2} = \frac{1}{2}kT,$$

so daß die Bedingung für das Gleichgewicht lautet

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = 2PkT. \quad (19)$$

Die Größe Pv der Reibungskraft kann nun auf Grund der oben formulierten Annahmen über die induzierten Prozesse ermittelt werden. Denn sie kommt einfach dadurch zustande, daß das Strahlungsfeld, von einem mit dem Atom mit bewegten Koordinatensystem aus betrachtet, nicht mehr isotrop ist und daher die Resultante des Strahlungsdruckes auf das bewegte Atom nicht verschwindet. Bei bekanntem P liefert sodann die Gleichung (19) in Verbindung mit dem PLANCKSchen Strahlungsgesetz eine Relation, der das mittlere Schwankungsquadrat des Impulses des Atoms im Strahlungsfeld genügen muß¹⁾. Es zeigt sich nun, daß diese Relation, die über die induzierten Prozesse gemachten Annahmen vorausgesetzt, nur dann erfüllt ist, wenn auch die spontanen Emissionsprozesse mit einem Rückstoß $\frac{h\nu}{c}$, und zwar hier in einer „zufälligen“ Richtung, verbunden sind.

¹⁾ Berechnet man andererseits das Schwankungsquadrat $\overline{\Delta^2}$ aus der klassischen Theorie, so gelangt man zum RAYLEIGH-JEANSSchen Strahlungsgesetz, wie A. EINSTEIN u. L. HOPF (Ann. d. Phys. Bd. 33, S. 1105. 1910) gezeigt haben.

Dieses Ergebnis widerspricht vollständig der klassischen Vorstellung der Emission einer Kugelwelle, bei der eine Impulsübertragung auf das Atom naturgemäß nicht stattfinden kann. Andererseits scheint die Vorstellung der Kugelwelle wegen der Kohärenz der von einem Atom nach verschiedenen Richtungen zerstreuten Strahlung, die in den optischen Phänomenen, insbesondere in den Dispersionserscheinungen, unmittelbar zutage tritt, kaum entbehrlich zu sein, und man hat deshalb vielfach versucht, dem von EINSTEIN gezogenen Schluß auf gerichtete Ausstrahlungsprozesse zu entgehen. Hier muß eine eingehende Untersuchung von JORDAN¹⁾ erwähnt werden, der gezeigt hat, daß aus den Betrachtungen über das thermische Gleichgewicht allein noch nicht auf gerichtete Emission geschlossen werden kann, wenn man zugleich EINSTEINS Annahmen über die Absorptionsprozesse abändert. Es würde dann jedoch bei gegebenem Absorptionskoeffizienten nicht mehr der klassische Wert des Strahlungsdruckes, den ein Atom in einem nicht isotropen Strahlungsfeld erfährt, sich ergeben (und daher würde auch die Größe der Reibungskraft Pv eine andere als bei EINSTEIN). Deshalb scheint den Annahmen von JORDAN keine physikalische Bedeutung zuzukommen. Behält man dagegen den klassischen Zusammenhang zwischen absorbierter (zerstreuter) Energie und Strahlungsdruck bei beliebig gegebener Abhängigkeit der Intensität der einfallenden Strahlung von der Richtung bei, so kommt man mit Notwendigkeit zu dem Schluß, daß jeder Elementarprozeß, bei dem ein Energieumsatz $h\nu$ stattfindet, zugleich mit einem Impulsumsatz von der Größe $\frac{h\nu}{c}$ verbunden ist²⁾. Trotz des Gegensatzes dieses

Resultates zur Wellentheorie des Lichtes, von dessen vollständiger Aufklärung wir wohl noch weit entfernt sind (vgl. Ziff. 15), kann das Vorhandensein des Rückstoßes bei den Elementarprozessen der Ein- und Ausstrahlung heute kaum mehr bezweifelt werden. Einen direkten experimentellen Beweis für das Auftreten eines solchen im Fall der Prozesse der Streuung von Strahlung bildet der Comptoneffekt, der im folgenden Abschnitt besprochen wird.

Hier soll noch ein weiteres theoretisches Argument für eine gerichtete Ausstrahlung angeführt werden. Dieses bezieht sich auf die Beziehung der Frequenzbedingung (I) zum Dopplereffekt. Würde bei einem Elementarprozeß der Emission zugleich nach verschiedenen Richtungen Energie ausgestrahlt werden, so würde, von einem bewegten Bezugssystem aus betrachtet, infolge des Dopplereffektes der Elementarprozeß nicht mehr monochromatisch sein. Die universelle Natur der BOHRschen Frequenzbedingung legt es jedoch nahe, zu fordern, daß alle Emissionsprozesse stets als monochromatisch aufgefaßt werden können, und daß die Frequenzbedingung in allen Bezugssystemen die gleiche Form $E = h\nu$ hat, wenn E die emittierte Energie und ν die emittierte Frequenz bedeutet. Dann muß die Emission notwendig eine gerichtete sein und zugleich mit der Energie E ein Impuls $G = \frac{E}{c}$ emittiert werden. Denn dieser Zusammen-

hang zwischen Energie und Impuls ist gerade notwendig und hinreichend dafür, daß die Energie E der emittierten Strahlung sich bei Übergang zu einem bewegten Bezugssystem ebenso transformiert wie ihre Frequenz ν . Umgekehrt erhält man daher unter Zugrundelegung der Annahme der gerichteten Ausstrahlung auf Grund der Frequenzbedingung und der Erhaltungssätze von Energie und Impuls den richtigen Dopplereffekt³⁾.

¹⁾ P. JORDAN, ZS. f. Phys. Bd. 30, S. 297. 1924.

²⁾ Vgl. hierzu A. EINSTEIN, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 784. 1925.

³⁾ Dies wurde zuerst von E. SCHRÖDINGER (Phys. ZS. Bd. 23, S. 301. 1922) ausführlich diskutiert. Vgl. hierzu auch A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., Braunschweig 1924.

Wir wollen hier noch zeigen, daß auch bei Berücksichtigung des Dopplereffektes unter Zugrundelegung der Frequenzbedingung, der Erhaltungssätze von Energie und Impuls und der EINSTEINSCHEN Annahme gerichteter Emission

und Absorption, die die Beziehung $|\mathfrak{G}| = \frac{E}{c}$ zwischen emittierter oder absorbiertes

Energie und Impuls involviert, allgemein Atome mit MAXWELLSCHER Geschwindigkeitsverteilung im PLANCKSCHEN Strahlungsfeld von gleicher Temperatur im statistischen Gleichgewicht verharren. Wir charakterisieren einen Elementarprozeß der Emission durch den Impuls \mathfrak{G} des Atoms vor dem Prozeß, dessen Komponenten zwischen G_x, G_y, G_z und $G_x + dG_x, G_y + dG_y, G_z + dG_z$ liegen mögen, sowie durch die Richtung des emittierten Quants, die in einem räumlichen Winkel $d\Omega$ liegen möge. Hierdurch sind auf Grund unserer Annahmen Energie und Impuls des Atoms nach dem Prozeß eindeutig bestimmt. Ebenso charakterisieren wir einen Absorptionsprozeß durch den Impuls \mathfrak{G}_1 des Atoms vor dem Prozeß, der zwischen \mathfrak{G}_1 und $\mathfrak{G}_1 + d\mathfrak{G}_1$ liegen möge, und die Richtung des einfallenden Quants, die in dem räumlichen Winkel $d\Omega_1$ liegen möge. Wir werden nun die Häufigkeiten zueinander inverser Prozesse zu vergleichen haben. Diese stehen in folgender Beziehung zueinander: Wenn beim Emissionsprozeß (\mathfrak{G}, E) Impuls und Energie des Atoms vor dem Prozeß, (\mathfrak{G}_1, E_1) dieselben Größen nach dem Prozeß bedeuten und ein Quant in einer bestimmten Richtung emittiert wird, so wird beim inversen Prozeß ein aus derselben Richtung kommendes Quant von einem Atom absorbiert, das vor dem Prozeß den Impuls- und Energiewert (\mathfrak{G}_1, E_1) und nach dem Prozeß die Impuls- und Energiewerte (\mathfrak{G}, E) besitzt. Für inverse Prozesse gilt offenbar

$$d\Omega = d\Omega_1, \quad (20)$$

ferner folgt durch eine elementare Rechnung unter Zugrundelegung der Erhaltungssätze von Energie und Impuls für solche Prozesse bei gerichteter Ausstrahlung die Beziehung

$$\frac{1}{E} dG_x dG_y dG_z = \frac{1}{E_1} dG_{1x} dG_{1y} dG_{1z}. \quad (21)$$

Der Nullpunkt der Energie ist dabei so normiert, daß die Beziehung Energie gleich Masse mal Quadrat der Lichtgeschwindigkeit besteht, und es ist in E und E_1 die kinetische Energie mit einbezogen zu denken.

Wir setzen nun wieder für die Häufigkeit eines Emissionsprozesses der hervorgehobenen Art

$$dW_m^n = (A_m^n + B_m^n \varrho_v) d\Omega dt,$$

für die eines Absorptionsprozesses

$$dW_n^m = B_n^m \varrho_v d\Omega dt,$$

wobei zwischen diesen drei Wahrscheinlichkeitskoeffizienten wieder zu den Relationen (16) und (17) analoge Relationen bestehen sollen. Der Unterschied gegenüber der früheren Betrachtung besteht nur darin, daß diese Koeffizienten jetzt von der Geschwindigkeit (bzw. dem Impuls) des Atoms vor dem Prozeß abhängen können. Über diese Abhängigkeit müssen wir voraussetzen, daß die Wahrscheinlichkeiten dW_m^n und dW_n^m gegenüber Relativitätstransformationen invariant sind. Man kann zeigen, daß die Relation

$$\frac{A_m^n}{B_m^n} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \quad (17')$$

mit dieser Forderung im Einklang ist, während dies bei der Relation (16) dann

der Fall ist, wenn wir sie in der etwas abgeänderten Form

$$E_n g_n B_m^n = E_m g_m B_n^m \quad (16')$$

zugrunde legen. Darin beziehen sich die Wahrscheinlichkeitskoeffizienten B_m^n und B_n^m sowie die Energiewerte E_n und E_m auf zueinander inverse Prozesse. Der Nullpunkt dieser Energiewerte ist in der obenerwähnten Weise festgelegt, so daß sich der Quotient von E_n und E_m nur äußerst wenig von eins unterscheidet. Setzt man nun für die Anzahl der Atome im unteren Zustand m mit einem Impuls zwischen \mathcal{G} und $\mathcal{G} + d\mathcal{G}$ durch Kombination der Verteilung (6) mit der MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung

$$N_m = C g_m e^{-\frac{E_m}{kT}} dG_x dG_y dG_z, \quad (22a)$$

ebenso für die Zahl der Atome im oberen Zustand n , deren Impuls zwischen \mathcal{G}_1 und $\mathcal{G}_1 + d\mathcal{G}_1$ liegt,

$$N_n = C g_n e^{-\frac{E_n}{kT}} dG_{1x} dG_{1y} dG_{1z}, \quad (22b)$$

so muß für das PLANCKSche Strahlungsgesetz (18) jeder Prozeß ebensooft vorkommen wie sein inverser. Die Bedingung dafür lautet

$$N_n dW_m^n = N_m dW_n^m$$

oder

$$g_n e^{-\frac{E_n}{kT}} (A_m^n + B_m^n Q_\nu) dG_x dG_y dG_z d\Omega dt = g_m e^{-\frac{E_m}{kT}} B_n^m Q_\nu dG_{1x} dG_{1y} dG_{1z} d\Omega_1 dt. \quad (23)$$

Diese Relation erweist sich in der Tat mit Rücksicht auf (16'), (17'), (20) und (21) als für das PLANCKSche Strahlungsgesetz (18) erfüllt.

4. Der Comptoneffekt. Außer den bisher betrachteten Prozessen der Emission und Absorption gibt es noch eine andere Art von Elementarprozessen der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie, die Streuprozesse. Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung von Strahlung auf freie Elektronen. Nach der klassischen Theorie geraten dabei die Elektronen in Mitschwingung mit derselben Frequenz wie die der auffallenden Strahlung, die das Auftreten einer Streustrahlung dieser Frequenz zur Folge hat. Ferner erleiden die Elektronen bei einseitiger Einstrahlung eine Druckkraft in der Richtung des einfallenden Wellenzuges, deren Betrag (ähnlich wie beim Oszillator) gleich ist der pro Zeiteinheit zerstreuten Energie dividiert durch die Lichtgeschwindigkeit c . Wenn die Energiedichte der Strahlung nicht äußerst große Werte annimmt, kann die Bewegung des Elektrons im Strahlungsfeld in einen translatorischen und einen oszillatorischen Bestandteil zerlegt gedacht werden, wobei die Energie des letzteren gegenüber der der Translationsbewegung vernachlässigt werden kann¹⁾.

Wenn wir nun nach den quantentheoretischen Gesetzen der Wechselwirkung zwischen Strahlung und freien Elektronen fragen, so ist zunächst zu bemerken, daß ein Analogon zu den oben betrachteten spontanen Emissionsprozessen hier nicht auftreten kann, da bei Abwesenheit äußerer Strahlung (sowie äußerer Kraftfelder) eine Emission von Strahlung durch die Elektronen nicht stattfindet. Es treten hier die mit Streuung von Strahlung verbundenen Prozesse allein

¹⁾ Über die Durchrechnung des Problems nach der klassischen Theorie vgl. H. A. LORENTZ, Solvay-Kongreß, Brüssel 1911; A. D. FOKKER, Dissert. Leiden 1913; Arch. Néerland. (3a) Bd. 4, S. 379. 1918, wo gezeigt wird, daß die Betrachtung des Wärmeleichgewichtes auf Grund der klassischen Theorie auch in diesem Fall zur RAYLEIGH-JEANSschen Strahlungsformel führt (oder zumindest mit der PLANCKSchen Formel nicht im Einklang ist). Bezüglich der höheren Näherungen in bezug auf die Intensität der einfallenden Strahlung vgl. ferner O. HALPERN, ZS. f. Phys. Bd. 30, S. 153. 1924.

auf, für die COMPTON¹⁾ und DEBYE²⁾ folgende Annahmen eingeführt haben. Es falle in der x -Richtung ein Quantum mit der Frequenz ν , der Energie $h\nu$ und dem Impuls $\frac{h\nu}{c}$ auf ein anfangs ruhendes Elektron auf, und dieses werde durch das Elektron als Quant von etwas verschiedener Frequenz ν' gestreut in irgendeiner Richtung, die mit der x -Richtung den Winkel ϑ einschließen möge. Dabei soll das Elektron eine Geschwindigkeit v erhalten, die mit der x -Achse den Winkel ϑ_e einschließen möge. Ferner sollen die Erhaltungssätze von Energie und Impuls beim Elementarprozeß gelten. Diese ergeben, wenn mit m_0 die Ruhmasse des Elektrons bezeichnet wird, die Relationen

$$h\nu = h\nu' + m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right). \quad (24a)$$

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos \vartheta + \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \cos \vartheta_e, \quad (24b)$$

$$\frac{h\nu}{c} \sin \vartheta = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \sin \vartheta_e, \quad (24c)$$

aus denen ν' und ϑ_e bei gegebenem ν und ϑ berechnet werden können. Anschaulich ist ohne weiteres klar, daß die Frequenz ν' der Streustrahlung unter den gemachten Annahmen im Gegensatz zur klassischen Theorie kleiner sein muß als die der einfallenden Strahlung, da Energie auf das Elektron übertragen wird. Ferner muß die Geschwindigkeit des Elektrons nach dem Prozeß stets nach vorn gerichtet sein (vgl. Abb. 1, die einen Spezialfall als Beispiel illustriert).

Durch Elimination von ϑ_e und v erhält man aus den Relationen (24) für die Frequenz ν' der Streustrahlung den vom Streuwinkel ϑ abhängigen Wert

$$\nu' = \frac{\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0 c^2} (1 - \cos \vartheta)}, \quad (25)$$

woraus sich für die Vergrößerung

$$\Delta\lambda = \frac{c}{\nu'} - \frac{c}{\nu}$$

der Wellenlänge der Strahlung der von ν unabhängige Wert

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \vartheta) = \frac{h}{m_0 c} 2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \quad (26)$$

ergibt. Die universelle Wellenlänge $\frac{h}{m_0 c}$ hat den Wert

$$\lambda_0 = \frac{h}{m_0 c} = 0,024 \text{ \AA}.$$

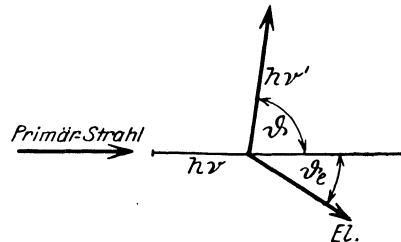


Abb. 1. Richtung des Rückstoßelektrons und des gestreuten Quants beim Comptoneffekt.

¹⁾ A. H. COMPTON, Bull. Nat. Res. Council. Nr. 20, S. 10, Okt. 1922; Phys. Rev. Bd. 21, S. 483, 1923.

²⁾ P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 24, S. 161, 1923.

Diese Änderung der Wellenlänge und ihre Abhängigkeit vom Winkel ist bei der Streuung der Röntgen- und γ -Strahlen zuerst von COMPTON auch experimentell nachgewiesen worden und hat sich bei weiteren Untersuchungen in großem Umfang durch die Erfahrung bestätigt. Auch ist es gelungen, die Rückstoßelektronen nach der WILSONSchen Methode direkt experimentell nachzuweisen. Es ist dabei zu beachten, daß bei der Ableitung der Relationen (24) bis (26) das Elektron als frei angenommen wurde, was für die Elektronen im Atom nur bei hinreichend kurzwelligem Röntgenstrahlen zulässig ist. Sonst kommen nämlich auch solche Streuprozesse mit merklicher Häufigkeit vor, bei denen nicht der ganze Rückstoß des gestreuten Quantums auf das Elektron, sondern ein Teil desselben auf die schwere Masse des zurückbleibenden positiven Atoms entfällt, was die beobachteten Erscheinungen kompliziert¹⁾. Im optischen Gebiet wird unter Umständen bei der Streuung der Strahlung überhaupt kein Elektron aus dem Atom entfernt. Dann muß in die Relationen (25) bis (27) an Stelle der Elektronenmasse die 1800mal größere Atommasse eingesetzt werden, da hier nur das Atom als Ganzes den Rückstoß erfährt. Die Wellenlängenänderung $\Delta\lambda$ bei der Streuung wird dann praktisch unmerkbar klein, so daß man mit den Erfahrungen im Einklang bleibt, wenn man annimmt, daß auch bei der in den Dispersionserscheinungen im optischen Gebiet zutage tretenden Streustrahlung die Übertragung von Energie und Impuls auf die Atome in einzelnen Quantenprozessen von derselben Art wie beim Comptoneffekt vor sich geht.

COMPTON hat bereits bemerkt, daß die Frequenz der Streustrahlung gemäß (25) dieselbe ist, wie wenn sich ein gemäß der klassischen Theorie streuendes Elektron mit einer geeignet zu wählenden Geschwindigkeit w in der Richtung der einfallenden Strahlung bewegen würde. Bezeichnet man mit β den Quotienten $\frac{w}{c}$, mit ν_0 diejenige Frequenz der einfallenden und der gestreuten Strahlung, die ein mit dem gedachten Elektron mitbewegter Beobachter wahrnehmen würde, so gilt nämlich für die Frequenz ν' der (vom ruhenden Beobachter gesehenen) unter dem Winkel ϑ gestreuten Strahlung die Gleichung

$$\nu_0 = \nu' \frac{1 - \beta \cos \vartheta}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

und ebenso im Fall $\vartheta = 0$ für die vom ruhenden Beobachter wahrgenommene Frequenz ν der einfallenden Strahlung

$$\nu_0 = \nu \frac{1 - \beta}{\sqrt{1 - \beta^2}},$$

woraus folgt

$$\nu' = \nu \frac{1 - \beta}{1 - \beta \cos \vartheta} = \frac{\nu}{1 + \frac{\beta}{1 - \beta} (1 - \cos \vartheta)}. \quad (27)$$

Übereinstimmung mit (25) ergibt sich dann, wenn die Geschwindigkeit w des klassisch streuenden Elektrons gemäß der Gleichung

$$\beta = \frac{w}{c} = \frac{\frac{h\nu}{m_0 c^2}}{1 + \frac{h\nu}{m_0 c^2}} \quad (28)$$

gewählt wird.

¹⁾ Näheres über den Comptoneffekt wird im Kap. 3 angegeben. Vgl. ferner den zusammenfassenden Bericht von G. WENTZEL, Phys. ZS. Bd. 26, S. 436, 1925.

Diese Geschwindigkeit w ist diejenige des Schwerpunktes des Strahlungsquants und des Elektrons. Die Schwerpunktschwindigkeit eines Systems ist dabei gemäß der Relativitätstheorie zu definieren als Quotient aus Gesamtimpuls und Gesamtmasse des Systems, wobei für letztere auch die Gesamtenergie dividiert durch c^2 gesetzt werden kann. In unserem Fall wird daher vor dem Streuprozeß für den relativ zum Elektron ruhenden Beobachter in der Tat

$$w = \frac{\frac{h\nu}{c}}{\frac{h\nu}{c^2} + m_0},$$

was mit (28) identisch ist. Da überdies Gesamtenergie und Gesamtimpuls des Systems beim Streuprozeß nicht geändert werden, gilt dasselbe von der Schwerpunktschwindigkeit w . Vom Standpunkt eines relativ zum Schwerpunkt von Quant und Elektron ruhenden Beobachters aus, den man als Normalkoordinatensystem des Streuprozesses einführen kann, wird dieser besonders einfach. In diesem Bezugssystem muß offenbar (vor wie nach dem Prozeß) der Impuls des Elektrons dem des Quants entgegengesetzt gleich sein. Daraus kann leicht gefolgert werden, daß hier ein Energieaustausch zwischen Strahlung und Elektron und daher auch eine Frequenzänderung der Strahlung nicht stattfindet. Es laufen in diesem Bezugssystem vor dem Streuprozeß Elektron und Quant auf einer bestimmten Geraden einander zu und entfernen sich nach dem Prozeß wieder voneinander auf einer anderen Geraden, die mit der ersteren im allgemeinen einen beliebigen Winkel bilden kann. Die Frequenz der Strahlung in diesem Bezugssystem ist die oben mit ν_0 bezeichnete. Daß sie sich in diesem System nicht ändert, ist gleichbedeutend mit dem COMPTONSchen Resultat, daß im System, wo das Elektron zu Beginn des Prozesses ruht, die Frequenz der Streustrahlung in jeder Richtung dieselbe ist wie die eines klassisch streuenden, mit der Geschwindigkeit w sich bewegenden Elektrons, das der Wirkung der einfallenden Strahlung mit der Frequenz ν ausgesetzt ist.

Die Häufigkeit der einzelnen Streuprozesse, von der die Intensität der Streustrahlung abhängt, kann rein quantentheoretisch beim jetzigen Stand unserer Kenntnisse noch nicht hergeleitet werden. Im Fall der Streuung durch freie Elektronen hat jedoch COMPTON¹⁾ auf Grund des zuletzt besprochenen Resultates den Ansatz gemacht, daß auch die Intensität der Streustrahlung dieselbe sein soll wie die einer Kugelwelle, die nach der klassischen Theorie von einem mit der Geschwindigkeit w sich bewegenden Elektron ausgesandt würde. Auf Grund dieses Ansatzes konnte COMPTON die Erfahrungstatsache erklären, daß die Schwächung von γ -Strahlen durch die Streuwirkung der Elektronen bei Übergang zu ganz kurzen Wellen ständig geringer wird, während sie nach der klassischen Theorie gemäß einer von J. J. THOMSON abgeleiteten Formel von der Wellenlänge der γ -Strahlen unabhängig sein sollte²⁾. Von BOTHE³⁾ wurde dieser Ansatz auch auf die Polarisation der Streustrahlung ausgedehnt.

Es hat sich somit in der Frage der Intensität und Polarisation der Streustrahlung die Einführung einer gedachten (virtuellen) Lichtquelle, die sich mit einer von der des wirklichen Elektrons verschiedenen (von der Intensität der einfallenden Strahlung unabhängigen) Geschwindigkeit w bewegt, als fruchtbar

¹⁾ A. H. COMPTON, I. c., Fußnote 1 S. 19; vgl. hierzu auch K. FÖRSTERLING, Phys. ZS. Bd. 25, S. 313. 1924. Ferner den Bericht von G. WENTZEL, Phys. ZS. I. c., Fußnote 1 S. 20.

²⁾ Näheres hierüber vgl. Kap. 3.

³⁾ W. BOTHE, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 24. 1925.

erwiesen. Wenn indessen versucht wurde¹⁾, auf Grund dieser Vorstellung auch bei der Beschreibung der Einzelphänomene der Streuung der Strahlung durch freie Elektronen den klassischen Begriff des elektromagnetischen Feldes vollständig beizubehalten (und nur die klassischen Gesetze der Wechselwirkung dieses Feldes mit den Elektronen abzuändern), so kann ein solcher Versuch kaum als geglückt angesehen werden. Erstens läßt sich nämlich ein bestimmter Ort des Mittelpunktes von Kugelwellen der durch die Elektronen zerstreuten Strahlung nicht in eindeutiger und befriedigender Weise definieren, indem dieser sich bei hinreichend schwacher Intensität der einfallenden Strahlung, wo nur wenige Streuprozesse stattfinden, beliebig weit vom wirklichen Ort des Elektrons entfernen könnte. Zweitens wäre auch die Geschwindigkeit w der virtuellen Lichtquelle nur dann eindeutig definierbar, wenn die Primärstrahlung in einer ganz bestimmten Richtung auffällt, wobei auch in diesem Fall noch die willkürliche Festsetzung hinzukommen müßte, daß nur die primäre, nicht aber die bereits zerstreute Strahlung die Richtung dieser Geschwindigkeit bestimmen soll. Die so definierte Geschwindigkeit des Mittelpunktes von gestreuten Kugelwellen würde jedoch bei jedem Streuprozess sich diskontinuierlich ändern, da hierbei das Elektron seine Geschwindigkeit diskontinuierlich ändert. Solche Diskontinuitäten scheinen aber dem klassischen Feldbegriff fremd gegenüberzustellen.

Wir möchten hier also die Auffassung vertreten, daß eine vollständige Beschreibung der Strahlung beim Comptoneffekt, was die Einzelphänomene betrifft, nur durch eine tiefgehende Modifikation der klassischen Begriffe erreicht werden könnte. Dagegen soll hier noch ein Vergleich der Mittelwerte der an einer großen Anzahl von Elektronen beobachteten Erscheinungen gemäß der Quantentheorie und der klassischen Theorie angeführt werden, der von LENZ²⁾ herrührt. Der über alle Elektronen erstreckte Mittelwert des im betrachteten Zeitintervall auf ein einzelnes Elektron übertragenen Impulses wird in beiden Fällen derselbe sein. Und zwar wird er die Richtung der einfallenden Strahlung haben und gleich sein der von den Elektronen zerstreuten Energie dividiert durch die Lichtgeschwindigkeit c . Wählt man das Zeitintervall der Beobachtung so, daß klassisch während desselben ein Energiebetrag von der Größe $h\nu$ zerstreut würde, so besteht quantentheoretisch gerade nach diesem Zeitintervall eine merkliche Wahrscheinlichkeit einer beträchtlichen Impulsübertragung. Es ist daher leicht zu sehen, daß auch der mittlere klassische Dopplereffekt, der durch die Geschwindigkeitsänderung der Elektronen infolge des Strahlungsdruckes während der betrachteten Zeit entstehen würde, von derselben Größenordnung sein wird wie der quantentheoretische. Während jedoch bei bestimmter Beobachtungsrichtung der Dopplereffekt nach der klassischen Theorie unscharf wäre, ist er in der Quantentheorie scharf. Während in der klassischen Theorie der Strahlungsdruck kontinuierlich ist, ist er gemäß der Quantentheorie diskontinuierlich und besteht wie der Gasdruck aus einzelnen diskreten Schlägen.

5. Das Wärmegleichgewicht bei Streuprozessen. Zusammenhang zwischen Streuung und Absorption. Es handelt sich nun darum, die EINSTEINSchen Betrachtungen über das Wärmegleichgewicht bei Emissions- und Absorptionsprozessen auch für den Fall der Streuprozesse zu verallgemeinern. Zu diesem Zweck betrachten wir einen Streuprozess, bei dem vor dem Prozeß der Impuls des Elektrons zwischen \mathcal{G} und $\mathcal{G} + d\mathcal{G}$, der des Strahlungsquants zwischen I

¹⁾ N. BOHR, H. A. KRAMERS u. J. C. SLATER, ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 69. 1924. Auf die hier entwickelte Theorie der Strahlung kommen wir in Ziff. 15 ausführlich zurück.

²⁾ W. LENZ, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 299. 1924. Vgl. hierzu auch die in Fußnote 1 S. 21 und Fußnote 1 S. 18 zitierten Arbeiten von FÖRSTERLING u. HALPERN.

und $\Gamma + d\Gamma$ liegt. Hierin ist Γ ein Vektor vom Betrag $\frac{h\nu}{c}$ und der Richtung der Fortpflanzung des auffallenden Quants, so daß durch Γ zugleich die Frequenz der einfallenden Strahlung mitbestimmt ist. Ferner sei auch die im Normalkoordinatensystem gemessene (d. h. vom Schwerpunkt des Quants und des Elektrons aus beurteilte) Richtung der Elektronengeschwindigkeit nach dem Prozeß relativ zu der vor dem Prozeß gegeben, die in einem räumlichen Winkel $d\Omega_0$ liegen möge. Hierdurch sind die entsprechenden Impulse nach dem Prozeß, die mit \mathcal{G}_1 und Γ_1 bezeichnet werden mögen, völlig bestimmt. Für die Häufigkeit eines Streuprozesses der hervorgehobenen Art an einem bestimmten Elektron im Zeitelement dt werde nun der Ansatz gemacht

$$dW = (A \varrho_\nu + B \varrho_\nu \varrho_{\nu_1}) d\Gamma_x d\Gamma_y d\Gamma_z d\Omega_0 dt, \quad (29)$$

worin ϱ_ν und ϱ_{ν_1} die spektrale Energiedichte der Strahlung an den Stellen der Frequenz der einfallenden und der Frequenz ν_1 der gestreuten Strahlung bedeuten mögen. Bei anisotropem Strahlungsfeld sollen darunter überdies die Energiedichten in einem Strahlenbündel von der Richtung des Quants vor bzw. nach dem ins Auge gefaßten Streuprozeß zu verstehen sein. Das Produktglied in (29) drückt demnach eine Wechselwirkung verschiedener Strahlenbündel aus. Erfolgt die Einstrahlung in einer völlig bestimmten Richtung, so ist insbesondere bei Betrachtung der Streuung in eine von dieser verschiedenen Richtung $\varrho_{\nu_1} = 0$ zu setzen.

Im Wärmegleichgewicht muß nun die Häufigkeit des betrachteten Streuprozesses, die man durch Multiplikation von dW mit der Anzahl $n d\mathcal{G}_x d\mathcal{G}_y d\mathcal{G}_z$ der Elektronen im betrachteten Impulsbereich erhält, gleich sein der Häufigkeit des inversen Prozesses, bei dem ein Quant mit einem Impuls zwischen Γ_1 und $\Gamma_1 + d\Gamma_1$ und ein Elektron mit dem Impuls zwischen G_1 und $G_1 + dG_1$ in den Impulsbereich $\Gamma, \Gamma + d\Gamma$ bzw. $\mathcal{G}, \mathcal{G} + d\mathcal{G}$ zurückgeführt wird. Dies liefert die Bedingung

$$n(d\mathcal{G}) dW = n_1(d\mathcal{G}_1) dW_1, \quad (30)$$

in der dW_1 sich durch Vertauschen der Werte der Variablen vor und nach dem Stoß aus (29) ergibt. Es ist dabei zur Abkürzung $(d\mathcal{G})$ statt $dG_x dG_y dG_z$ geschrieben worden, ebenso soll $(d\Gamma)$ den Ausdruck $d\Gamma_x d\Gamma_y d\Gamma_z$ bedeuten. Der Ausdruck (29) muß invariant gegenüber Änderungen des Bezugssystems sein, und man kann daraus ableiten, daß zwischen den Koeffizienten A und A_1 von inversen Prozessen die Relation

$$A \nu^3 (d\mathcal{G}) (d\Gamma) d\Omega_0 = A_1 \nu_1^3 (d\mathcal{G}_1) (d\Gamma_1) d\Omega_0 \quad (31)$$

bestehen muß. Ferner ist im Einklang mit dieser Invarianz von (29) die Annahme, daß zwischen den Koeffizienten A und B die zu (17) analoge Relation

$$\frac{A}{B} = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 = \alpha \nu^3 \quad (32)$$

bestehen soll, in der α eine Abkürzung für $\frac{8\pi h}{c^3}$ bedeuten möge. Setzt man noch für $n(d\mathcal{G})$ die MAXWELLSche Verteilung

$$n(d\mathcal{G}) = C e^{-\frac{E}{kT}} (d\mathcal{G})$$

ein und beachtet den Energiesatz $E + h\nu = E_1 + h\nu_1$, so folgt aus (30) mit

Rücksicht auf (29), (31) und (32) die Relation

$$\left(\frac{\alpha Q_\nu}{\nu^3} + \frac{Q_\nu Q_{\nu_1}}{\nu^3 \nu_1^3} \right) e^{\frac{h\nu}{kT}} = \left(\frac{\alpha Q_{\nu_1}}{\nu_1^3} + \frac{Q_\nu Q_{\nu_1}}{\nu^3 \nu_1^3} \right) e^{\frac{h\nu_1}{kT}}.$$

Mittels Division durch $\frac{Q_\nu Q_{\nu_1}}{\nu^3 \nu_1^3} e^{\frac{h\nu+h\nu_1}{kT}}$ folgt daraus

$$\left(\frac{\alpha \nu_1^3}{Q_{\nu_1}} + 1 \right) e^{-\frac{h\nu_1}{kT}} = \left(\frac{\alpha \nu^3}{Q_\nu} + 1 \right) e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \quad (33)$$

Dies ist nun für das PLANCKSche Strahlungsgesetz

$$Q_\nu = \frac{\alpha \nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

in der Tat erfüllt, denn für dieses werden beide Seiten der Relation (33) gleich 1¹⁾.

Betrachten wir nun den Ansatz (29) für die Häufigkeit der Streuprozesse etwas genauer, so ist besonders auffallend das zweite Glied dieses Ansatzes. Dieses enthält eine Abhängigkeit der Häufigkeit der Streuprozesse von der Intensität der Strahlung mit derjenigen Frequenz ν_1 und in derjenigen Richtung, die das Quant nach dem Streuprozeß aufweist. Von BOTHE²⁾ wurde dies als Fähigkeit der Quanten gedeutet, sich zusammenzuballen und sog. „Mehrfachquanten“ zu bilden, indem ein einfallendes Quantum nach der Streuung zusammen mit einem zweiten auffallenden Quantum in der Richtung des letzteren als „Doppelquantum“ weiterfliegen kann. Genau dieselbe Deutung lassen EINSTEINS induzierte Emissionsprozesse zu, indem hier ein vom Atom in einer bestimmten Richtung emittiertes Quant sich mit einem zweiten in derselben Richtung auf das Atom auftreffenden Quant zu einem „Doppelquant“ vereinigt.

Unabhängig von dieser ihrer physikalischen Bedeutung nach noch nicht völlig geklärten speziellen Vorstellung ist sowohl die Annahme der induzierten Emissionsprozesse als auch die der dem zweiten Glied in (29) entsprechenden Streuprozesse deshalb notwendig, weil bei Weglassen derselben das WIENSche Strahlungsgesetz

$$Q_\nu = \alpha \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

statt des PLANCKSchen Strahlungsgesetzes im Wärmegleichgewicht resultieren würde, wie leicht einzusehen ist. Es ist gerade dieser Term in (29), der den Grenzübergang zur klassischen Theorie im Gebiete langer Wellen ($h\nu \ll m_0 c^2$) ermöglicht, wo die Frequenzänderung bei der Zerstreung vernachlässigt werden kann.

Dies soll verdeutlicht werden durch einen Vergleich des mittleren Schwankungsquadrates $\overline{\Delta}^2$ des Impulses eines Elektrons im Zeitintervall τ unter dem Einfluß von isotroper Strahlung mit einer Frequenz zwischen ν und $\nu + d\nu$, wie es sich einerseits auf Grund der klassischen Theorie, andererseits auf Grund der Quantentheorie ergibt. Da die einzelnen Quantenprozesse der Streuung statistisch unabhängig voneinander sind, so wird $\overline{\Delta}^2$ gemäß der Quantentheorie

¹⁾ Die hier angedeuteten Überlegungen finden sich näher ausgeführt bei W. PAULI JR., ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 272. 1923; Bd. 22, S. 201. 1924. Von einem in mancher Hinsicht verschiedenen Gesichtspunkt aus ist dasselbe Problem auch behandelt bei L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER, ZS. f. Phys. Bd. 20, S. 345 u. 351. 1923.

²⁾ W. BOTHE, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 214. 1924.

gleich der Anzahl der im Zeitelement τ stattfindenden Streuprozesse multipliziert mit dem über die verschiedenen Richtungen der Streustrahlung gemittelten Quadrat des bei einem Prozeß auf das Elektron übertragenen Impulses. Letzteres beträgt im hier betrachteten Grenzfall langer Wellen

$$\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 [(1 - \cos\vartheta)^2 + \sin^2\vartheta] = \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 2(1 - \cos\vartheta) = 2\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2.$$

Also wird nach (29) und (32)

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = 2\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 a \left[\varrho_\nu + \frac{c^3}{8\pi h\nu^3} \varrho_\nu^2 \right] d\nu,$$

wenn $a\varrho_\nu d\nu$ die mittlere Zahl der Streuprozesse pro Elektron und Zeiteinheit bei einseitiger Bestrahlung angibt. Wir können hierin noch statt a den Zerstreuungskoeffizienten S einführen, der den bei einseitiger Bestrahlung von jedem Elektron pro Zeiteinheit zerstreuten Bruchteil der Energiedichte der auffallenden Strahlung angibt. Da dieser offenbar gegeben ist durch

$$S\varrho_\nu d\nu = h\nu \cdot a\varrho_\nu d\nu,$$

so wird schließlich

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = \frac{2}{c^2} S \left[\varrho_\nu h\nu + \frac{c^3}{8\pi\nu^2} \varrho_\nu^2 \right] d\nu. \quad (34)$$

Der erste Term rührt daher, daß der Impuls in einzelnen diskreten Schlägen von der Größenordnung $h\nu$ auf das Elektron übertragen wird, und wäre in der klassischen Theorie nicht vorhanden. Dagegen würde der zweite Term auch in der klassischen Theorie vorhanden sein. Er rührt gemäß dieser Theorie daher, daß die Strahlung mit einer Frequenz zwischen ν und $\nu + d\nu$ als aus sehr vielen monochromatischen Partialwellen mit ungeordneten Phasen bestehend zu denken ist, die sich in unregelmäßiger Weise verstärken und schwächen. Diese Schwankungen der Energiedichte der Strahlung äußern sich dann auch in entsprechenden Schwankungen der von der Strahlung auf das Elektron übertragenen Bewegungsgröße. Wir können also sagen, daß der zweite in der Energiedichte der Strahlung quadratische Term im Ansatz (29) für die Häufigkeit der Streuprozesse als quantentheoretischer Ausdruck derjenigen Eigenschaften der Strahlung anzusehen ist, die in der Wellentheorie als Interferenzschwankungen erscheinen.

Wir wollen nun die Frage nach dem Zusammenhang zwischen den Streuprozessen und den Emissions- und Absorptionsprozessen näher diskutieren. Zunächst haben EINSTEIN und EHRENFEST¹⁾ darauf hingewiesen, daß sich der Ausdruck (29) für die Häufigkeit der Streuprozesse (wenn wir von der genaueren Formulierung der Elementarbereiche absehen und diesen einfach mit dZ bezeichnen) formal als Produkt der Häufigkeit $b\varrho_\nu$ eines Absorptionsprozesses und der Häufigkeit $(a_1 + b_1\varrho_\nu)$ eines darauffolgenden Emissionsprozesses schreiben läßt:

$$dW = b_1\varrho_\nu (a_1 + b_1\varrho_\nu), \quad (35)$$

worin gemäß der Beziehung (17) für Emissionsprozesse a_1 und b_1 der Bedingung

$$\frac{a_1}{b_1} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$$

genügen.

Weiter betrachteten EINSTEIN und EHRENFEST Prozesse allgemeinerer Art, wo p Quanten $h\nu_1, \dots, h\nu_p$ der einfallenden Strahlung in q Quanten $h\nu_{p+1}, \dots$

¹⁾ A. EINSTEIN u. P. EHRENFEST, ZS. f. Phys. Bd. 19, S. 301. 1923.

$h\nu_{p+q}$, die vom betreffenden Atom bzw. Elektron ausgehen, verwandelt werden bei gleichzeitiger den Erhaltungssätzen entsprechender Energie- und Impulsänderung des materiellen Systems. Sie zeigten, daß beim Ansatz

$$dW = b_1 \varrho_{\nu_1} \dots b_p \varrho_{\nu_p} (a_{p+1} + b_{p+1} \varrho_{\nu_{p+1}}) \dots (a_{p+q} + b_{p+q} \varrho_{\nu_{p+q}}) \quad (36)$$

für die Häufigkeit dieser Prozesse das Wärmegleichgewicht zwischen Materie und PLANCKScher Strahlung gewahrt bleibt, falls wieder für alle zusammengehörigen Paare a_x, b_x die Relation

$$\frac{a_x}{b_x} = \frac{8\pi h \nu_x^3}{c^3} \quad (37)$$

erfüllt ist. Ist die Zahl p der Quanten vor dem Prozeß gleich 0, die Zahl q der Quanten nach dem Prozeß gleich 1, so kommt man auf die früher von EINSTEIN eingeführten Emissionsprozesse, für $p = 1, q = 0$ auf die induzierten Absorptionsprozesse zurück, während sich für $p = 1, q = 1$ die Streuprozesse des Compton-effektes ergeben.

Als ein Beispiel für allgemeinere Prozesse sei angeführt, daß bei der Streuung der Strahlung durch freie Elektronen auch Prozesse vorkommen müssen, bei denen sich zwei einfallende Quanten $h\nu_1, h\nu_2$ zu einem einzigen Quant $h\nu_3$ vereinigen. Dabei ist die Frequenz ν_3 des austretenden Quants aus den Erhaltungssätzen von Energie und Impuls zu bestimmen. Im Grenzfall langer Wellen ($h\nu_1$ und $h\nu_2 \ll m_0 c^2$) wird offenbar $\nu_3 = \nu_1 + \nu_2$. Solche Prozesse (mit $p = 2, q = 1$) müssen deshalb angenommen werden, weil bei Behandlung der Streuung der Strahlung durch freie Elektronen gemäß der klassischen Theorie bei Einstrahlung mit zwei Frequenzen ν_1 und ν_2 die Streustrahlung bei Berücksichtigung höherer Näherungen auch die Frequenzen $\nu_1 + \nu_2$ und $|\nu_1 - \nu_2|$ enthält. Den letzteren Frequenzen entsprechen quantentheoretisch solche Vorgänge, bei denen ein Quantum $h\nu_1$ sich aufteilt in ein Quantum $h\nu_2$ (mit $\nu_2 < \nu_1$) und ein Quantum $h\nu_3$, dessen Frequenz ν_3 , von Größen der Ordnung $\frac{h\nu_1}{m_0 c^2}$ abgesehen, gleich ist $\nu_1 - \nu_2$. Ein solcher Vorgang kann jedoch, wie in Analogie zur klassischen Theorie angenommen werden muß, am Elektron nur dann stattfinden, wenn bereits in der einfallenden Strahlung die Frequenz ν_2 vertreten ist. Wir müssen daher die Häufigkeit dieses Vorganges in der Form ansetzen

$$b_1 \varrho_{\nu_1} b_2' \varrho_{\nu_2} (a_2 + b_2 \varrho_{\nu_2}) (a_3 + b_3 \varrho_{\nu_3}).$$

Man kann ihn auch so beschreiben, daß zwei Quanten $h\nu_1$ und $h\nu_2$ einfallen und ein Doppelquantum ($h\nu_2, h\nu_2$) nebst einem Quantum $h\nu_3$ austritt. Weitere Beispiele für diese allgemeineren Streuprozesse werden wir in Ziff. 16 kennenlernen.

Die EINSTEIN-EHRENFESTSche Produktdarstellung (35) der Häufigkeit der Streuprozesse legt die Vermutung nahe, daß der Streuprozess tatsächlich aus zwei Teilprozessen mit den Häufigkeiten $b \varrho_\nu$ und $(a_1 + b_1 \varrho_{\nu_1})$ besteht, von denen der zweite dem ersten innerhalb einer Zeit von der Größenordnung der Lichtperiode $1/\nu$ nachfolgt. Für eine solche Auffassung, die von HERZFELD¹⁾ in Verbindung mit der Änderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes bei der Dispersion in durchsichtigen Körpern vorgeschlagen und die von SMEKAL²⁾ näher ausgeführt wurde, sollen hier einige Gründe vorgebracht werden.

¹⁾ K. F. HERZFELD, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 341. 1924.

²⁾ A. SMEKAL, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 241. 1925.

Zunächst betrachten wir den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption eines materiellen Systems (Atoms) mit der in den Dispersionserscheinungen zutage tretenden Zerstreuung des Lichtes etwas näher. Ein klassischer harmonischer Oszillator würde, falls äußere Einwirkungen und Zusammenstöße desselben mit anderen Atomsystemen fehlen, bei Bestrahlung mit Licht einer Frequenz ν dieses zerstreuen, und zwar um so stärker, je näher die Frequenz ν an die Eigenfrequenz ν_0 des Oszillators heranrückt. Fällt ν mit ν_0 zusammen, so werden anfangs beträchtliche Energieänderungen des Oszillators stattfinden, es wird sich aber nach einer durch die Dämpfungskonstante des Oszillators bestimmten Zeit schließlich ein bestimmter Gleichgewichtszustand einstellen, bei dem im Mittel keine Energie von der Strahlung auf den Oszillator übertragen, jedoch dem auffallenden Strahlenbündel ständig Energie entzogen und nach allen Richtungen zerstreut wird. Es erscheinen in der klassischen Theorie Emission und Absorption eines Systems nur als Grenzfall der Zerstreuung, wenn die Frequenz der auffallenden Strahlung in die Nähe der Eigenfrequenz (Emissionsfrequenz) des Systems rückt. An diesem Zusammenhang zwischen Streuung und Absorption werden wir auch in der Quantentheorie festzuhalten haben.

Nun werden in der Quantentheorie die Vorgänge bei der Resonanzstrahlung, wo die Frequenz der anregenden Strahlung mit der kleinsten Absorptionsfrequenz der Atome im Grundzustand übereinstimmt, so beschrieben, daß von den N_1 -Atomen im Grundzustand 1 pro Sek. $N_1 B_2^1 \varrho_\nu$ Quanten absorbiert und von den N_2 -Atomen im angeregten Zustand 2 pro Sek. $N_2 (A_1^2 + B_1^2 \varrho_\nu)$ Quanten emittiert werden. Es wird sich dabei ein Gleichgewichtszustand herstellen, bei dem die Anzahlen N_2 und N_1 konstant bleiben und bei gegebener Gesamtzahl $N = N_1 + N_2$ der Atome bestimmt sind durch die Bedingung

$$N_1 B_2^1 \varrho_\nu = N_2 (A_1^2 + B_1^2 \varrho_\nu),$$

also

$$N_1 = N \cdot \frac{A_1^2 + B_1^2 \varrho_\nu}{A_1^2 + B_1^2 \varrho_\nu + B_2^1 \varrho_\nu}, \quad N_2 = N \cdot \frac{B_2^1 \varrho_\nu}{A_1^2 + B_1^2 \varrho_\nu + B_2^1 \varrho_\nu}.$$

Gemäß (16) und (17) kann statt dessen geschrieben werden

$$N_1 = N \cdot \frac{1 + \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \varrho_\nu}{1 + \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \left(1 + \frac{g_2}{g_1}\right) \varrho_\nu}, \quad N_2 = N \cdot \frac{\frac{g_2}{g_1} \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \varrho_\nu}{1 + \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \left(1 + \frac{g_2}{g_1}\right) \varrho_\nu}. \quad (38)$$

In den praktischen Fällen ist überdies $\frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \varrho_\nu$ sehr klein gegen 1, so daß man auch schreiben kann

$$N_1 = N \left(1 - \frac{g_2}{g_1} \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \varrho_\nu\right), \quad N_2 = N \frac{g_2}{g_1} \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \varrho_\nu. \quad (38')$$

Hat sich dieser Gleichgewichtszustand eingestellt, so ist auch gemäß der Quantentheorie bei der Resonanz die Wirkung der Atome im Mittel nur eine Zerstreuung der Strahlung. Diese erfolgt durch die spontanen Emissionsprozesse der angeregten Atome (da die induzierten Emissionsprozesse ja in der Richtung der einfallenden Strahlung stattfinden) und beträgt pro Zeiteinheit

$$\frac{dE}{dt} = N_2 A_1^2 h \nu = (N_1 B_2^1 - N_2 B_1^2) \varrho_\nu h \nu, \quad (39)$$

also mit derjenigen Näherung, in der für N_2 der Ausdruck (38') statt (38) ge-

nommen werden kann

$$\frac{dE}{dt} = NA_1^2 \frac{g_2}{g_1} \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} Q_\nu h \nu = N_1 B_2^1 Q_\nu h \nu. \quad (39')$$

Wir haben auch in diesem Fall im Endeffekt nur eine Zerstreung der Strahlung. Hier sind wir aber sicher, daß diese aus zwei Teilprozessen besteht; der Absorption der Quanten durch die Atome im Grundzustand und der Reemission der Quanten durch die Atome im angeregten Zustand. Die Zeit zwischen Absorptions- und Reemissionsprozeß ist dabei im Mittel durch $\frac{1}{A_1^2}$, die mittlere Lebens-

dauer des angeregten Zustandes, gegeben. Da es sich jedoch hierbei nur um eine mittlere Zeit zwischen Absorptions- und Emissionsprozeß handelt und unter den Emissionsprozessen sich auch solche befinden, die unmittelbar nach der Absorption stattfinden, besteht prinzipiell keine Möglichkeit, zwischen Streuprozessen und „wahren“ Absorptions- und Emissionsprozessen innerhalb einer Spektrallinie zu unterscheiden. Um den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption auf der einen Seite und Streuung auf der anderen Seite auch in der Quantentheorie beizubehalten, scheint es daher naturgemäß, die Streuprozesse in der Quantentheorie stets als aus zwei Teilprozessen bestehend anzunehmen.

Nur nimmt die mittlere Zeit zwischen diesen beiden Prozessen vom Wert $\frac{1}{A_1^2}$ innerhalb der Spektrallinie rasch auf einen Wert von der Größenordnung $\frac{1}{\nu}$ ab, wenn die

Frequenz ν der einfallenden Strahlung sich von der Absorptionsfrequenz des Systems entfernt. Wie unmittelbar zu sehen ist, hängt dieses Verhalten aufs engste mit der in Ziff. 2 erwähnten Unschärfe der stationären Zustände zusammen. Bei der Streuung von Strahlung mit von der Absorptionsstelle merklich abweichender Frequenz wird das Atom gemäß der beschriebenen Auffassung, die allerdings noch als ganz provisorisch anzusehen ist, vorübergehend in das instabile Zwischengebiet zwischen den stabilen stationären Zuständen übergeführt.

Bei freien Elektronen gibt es zwar keinen Fall der Emission und Absorption, wir werden aber auch hier an der Zerlegung der Streuprozesse in zwei Teilprozesse festhalten müssen, ebenso werden wir eine entsprechende Zerlegung in Teilprozesse bei den allgemeineren von EINSTEIN und EHRENFEST betrachteten Quantenprozessen anzunehmen haben. (Näheres über die Dispersionserscheinungen und die Frage der Kohärenz der Strahlung vgl. Ziff. 16 und 17.)

Ein weiteres Argument für die allgemeine Zerlegung des Streuprozesses in zwei Teilprozesse ergibt sich aus der Betrachtung des Grenzüberganges von den Wechselfeldern des Lichtes zu den statischen Feldern bei allmählichem Verschwinden der Frequenz der einfallenden Strahlung. Am einfachsten gestalten sich die Verhältnisse für freie Elektronen. Dabei haben wir zu beachten, daß wir bei unserer bisherigen Beschreibung der Elementarprozesse beim Comptoneffekt nur die translatorische Bewegung der Elektronen ins Auge gefaßt, aber noch keine Seite des Streuvorganges angegeben haben, die als quantentheoretisches Analogon zum klassischen Mitschwingen der Elektronen mit dem äußeren Strahlungsfeld aufgefaßt werden kann. Daß eine solche Seite des Streuvorganges tatsächlich existieren muß, ergibt sich eben aus dem Grenzübergang zu sehr langen Wellen und statischen Feldern. Denn wir wissen, daß in statischen elektrischen Feldern ein freies Elektron eine gleichförmig beschleunigte Fallbewegung vollführt und daß bei sehr langen Wellen an ihre Stelle eine Schwingungsbewegung mit einer sehr großen Periode tritt. Wir möchten nun die Auffassung vertreten,

daß die Teilabsorptions- und Emissionsprozesse, in welche der quantentheoretische Streuprozeß zerfällt, eben ein solches Verhalten des Elektrons bedingen müssen, welches im Grenzfall langer Wellen in die harmonische Schwingungsbewegung der klassischen Theorie und bei statischen Feldern in die gleichförmig beschleunigte Bewegung asymptotisch übergeht. Im Prinzip Ähnliches wird auch von den Streuprozessen bei Atomen gelten müssen.

Wir haben hiermit zugleich eine Bedingung aufgestellt, der die Teilprozesse der Streuung genügen müssen. Das Problem der näheren Beschaffenheit dieser Prozesse im allgemeinen Fall ist jedoch noch gänzlich ungelöst und hängt aufs engste mit dem Grundproblem der quantentheoretischen Formulierung der undulatorischen Eigenschaften der Strahlung zusammen. Nur eine Bemerkung möge über diese Frage hier noch Platz finden. Es wäre naheliegend, die Teilprozesse einfach so zu beschreiben, daß bei einem solchen Teilprozeß die Energie $h\nu$ und der Impuls $\frac{h\nu}{c}$ auf das materielle System übertragen bzw. von ihm abgegeben wird. Wir möchten jedoch eine solche Beschreibung dieser Teilprozesse in Fällen, wo im Gegensatz zu den ursprünglich von EINSTEIN betrachteten Emissions- und Absorptionsprozessen die Zeit zwischen zwei Teilprozessen nicht mehr groß ist gegenüber der Periode des Lichtes, nicht für allgemein zulässig halten. Denn es wäre z. B. bei einem freien Elektron überhaupt nicht möglich, diesem zugleich die Energie $h\nu$ und den Impuls $\frac{h\nu}{c}$ zu erteilen¹⁾. Den Grund dafür, daß bei diesen feineren Fragen die Lichtquantenvorstellung in ihrer primitiven Form nicht mehr ausreichend ist, möchten wir in dem Umstand erblicken, daß nach der klassischen Theorie der Impuls eines aus einem Elektron und einem begrenzten, ebenen Wellenzug bestehenden Gesamtsystems nicht einfach gleich ist der Summe aus dem Impuls des Elektrons und dem des Wellenzuges, wenn diese voneinander isoliert wären. Vielmehr hat der resultierende Impuls des Gesamtsystems auch eine Komponente in der Richtung des elektrischen Vektors des Wellenzuges²⁾. Diesem Sachverhalt müßte auch bei einer rein quantentheoretischen Beschreibung des Streuvorganges Rechnung getragen werden.

6. Quantentheorie der mehrfach periodischen Systeme (Periodizitätssysteme). Wir haben bisher nur die direkten Folgerungen aus den beiden Grundpostulaten der BOHRschen Theorie und allgemeine Eigenschaften der Übergangsprozesse zwischen den stationären Zuständen besprochen, ohne über deren nähere Beschaffenheit und Eigenschaften spezielle Annahmen einzuführen. Eine vollständige Theorie des Atombaus und der Spektren müßte aber offenbar für jedes Atom oder Molekül mit gegebener Zahl von Elektronen und Kernen die Eigenschaften desselben in seinen verschiedenen stationären Zuständen, insbesondere deren Energiewerte, sowie die Wahrscheinlichkeiten der Übergangsprozesse zwischen diesen Zuständen im voraus zu berechnen gestatten. Von einer solchen vollständigen Theorie sind wir wohl noch weit entfernt, und wir haben auch erst eine äußerst geringe Kenntnis von denjenigen physikalischen Begriffen, welche die logische Grundlage der künftigen allgemeinen Quantenphysik bilden werden³⁾.

¹⁾ Von G. MIE, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 33. 1925; Phys. ZS. Bd. 26, S. 665. 1925 wurde vorgeschlagen, diese Übertragung von Energie und Impuls auf ein freies Elektron durch Annahme einer Änderung der Ruhmasse des Elektrons bei den beiden Teilprozessen der Streuung zu ermöglichen.

²⁾ Vgl. z. B. die in Fußnote 1 S. 18 zitierte Arbeit von O. HALPERN.

³⁾ Anm. bei d. Korrektur: Vgl. dagegen die in Fußnote 1 S. 1 bei Beginn dieses Kapitels zitierten Arbeiten über eine neue Quantenmechanik.

Daher sind wir heute auf die Betrachtung von Sonderfällen angewiesen, und die historische Entwicklung hat es mit sich gebracht, daß wir speziell für die sog. mehrfach periodischen Systeme oder (mechanischen) Periodizitätssysteme im Besitze von formalen Regeln sind, welche die Eigenschaften der stationären Zustände dieser Systeme theoretisch zu ermitteln gestatten.

Die Definition und Eigenschaften der Periodizitätssysteme sind in ds. Handb. Bd. V näher erläutert und mögen hier nur kurz rekapituliert werden. Mehrfach periodisch heißen solche abgeschlossene, konservative mechanische Systeme (d. h. Systeme, deren Teile stets im Endlichen bleiben und für die ein Energieintegral existiert), für die bei der allgemeinen Lösung der mechanischen Bewegungsgleichungen die Koordinaten x, y, z jedes Teilchens als Summe von harmonischen Schwingungen (mit willkürlichen, von den Anfangsbedingungen abhängigen Phasenkonstanten) dargestellt werden können. Von den Frequenzen dieser Schwingungen, dem Spektrum der mechanischen Bewegung, wird weiter vorausgesetzt, daß sie für jede mechanische Bahn in der Form

$$\nu_{\tau_1 \dots \tau_s} = \nu_1 \tau_1 + \dots + \nu_s \tau_s \quad (40)$$

darstellbar sind, worin die Größen $\tau_1 \dots \tau_s$ alle positiven und negativen ganzzahligen Werte annehmen können und $\nu_1 \dots \nu_s$ die zur betreffenden mechanischen Bahn gehörigen Grundfrequenzen des Systems sind. Würden gewisse der Frequenzen (40) für alle Bahnen des Systems verschwinden, so könnten diese Frequenzen als linearganzzahlige Kombinationen von weniger als s Grundfrequenzen dargestellt werden. Wir können also annehmen, daß dies nicht der Fall ist. Dann sind die Grundfrequenzen $\nu_1 \dots \nu_s$ unabhängig voneinander, und ihre Anzahl s heißt der Periodizitätsgrad des Systems. Er ist (jedenfalls in den physikalisch bedeutungsvollen Fällen) nicht größer als die Anzahl f der Freiheitsgrade des Systems. Ist $s < f$, so heißt das System entartet, da es als singulärer Grenzfall von nicht entarteten Systemen mit $s = f$ aufgefaßt werden kann, wobei jedoch hervorzuheben ist, daß dies im allgemeinen auf mehrere Weisen möglich ist. Sind $p_1 \dots p_f, q_1 \dots q_f$ irgendwelche konjugierte Impuls- und Lagenkoordinaten des Systems, so lassen sich diese als Funktionen von s Winkelvariablen $w_1 \dots w_s$ und hierzu konjugierten Wirkungsvariablen $J_1 \dots J_s$ darstellen, zu denen bei entarteten Systemen noch je $f - s$ zueinander konjugierte Variablen $\alpha_{s+1} \dots \alpha_f, \beta_{s+1} \dots \beta_f$ hinzutreten. Die Abhängigkeit der p und q von den Winkelvariablen ist eine periodische mit der Periode 1, so daß sich jede eindeutige Funktion F der Orts- und Geschwindigkeitskoordinaten, $x_i, y_i, z_i, \dot{x}_i, \dot{y}_i, \dot{z}_i$ der Teilchen des Systems als eine Fourierreihe der Form

$$F = \sum_{\tau_1 \dots \tau_s = -\infty}^{+\infty} C_{\tau_1 \dots \tau_s} e^{2\pi i(\tau_1 w_1 + \tau_2 w_2 + \dots + \tau_s w_s)} \quad (41)$$

darstellen läßt, in der die Amplituden $C_{\tau_1 \dots \tau_s}$ nur von den J_r sowie von den α und β abhängen. Für die allgemeinste mechanische Bahn des Systems sind die w_r lineare Funktionen der Zeit

$$w_r = \nu_r t + \delta_r, \quad r = 1 \dots s \quad (42)$$

und die J_r sowie die Größen α und β konstant. Die J_r sind gegeben durch den Ausdruck

$$J_r = \int_0^1 \left(\sum_{\kappa=1}^f p_{\kappa} \frac{\partial q_{\kappa}}{\partial w_r} \right) d w_r = \oint_{C_r} \sum_{\kappa=1}^f p_{\kappa} d q_{\kappa}, \quad r = 1 \dots s, \quad (43)$$

worin über diejenige (im Raum der beliebigen konjugierten Impuls- und Lagenkoordinaten p_{κ}, q_{κ} geschlossene) Kurve C_r zu integrieren ist, die der Variation

der hervorgehobenen Winkelvariable w_r von 0 bis 1 bei Festhaltung der Werte der übrigen Winkelvariablen entspricht. Die J_r sind, abgesehen von einer linearen Transformation mit ganzzahligen Koeffizienten und der Determinante 1, die einer Änderung der Auswahl der Grundfrequenzen $\nu_1 \dots \nu_s$ aus den Frequenzen ν_1, \dots, ν_s entsprechen würde, durch die Eigenschaften der Bahnen des Systems eindeutig definiert. Wird eine mit δ bezeichnete Variation der Anfangsbedingungen vorgenommen, so genügt die hierbei erfolgende Änderung δE der Energie der Relation

$$\delta E = \nu_1 \delta J_1 + \nu_2 \delta J_2 + \dots + \nu_s \delta J_s, \quad (44)$$

was mit

$$\frac{\partial E}{\partial J_r} = \nu_r \quad (44')$$

äquivalent ist. Darin ist enthalten, daß die Energie durch die Wirkungsvariablen $J_1 \dots J_s$ allein eindeutig bestimmt ist.

Als Spezialfall sind unter den mehrfach periodischen Systemen die rein periodischen (einfach periodischen) enthalten, für die $s = 1$ und daher jede mechanische Bahn geschlossen und periodisch in der Zeit ist. Hier kann in (43) die Integration einfach über eine mechanische Bahn erstreckt werden. Führt

man die Zeit als unabhängige Variable ein und bezeichnet mit $T = \frac{1}{\nu}$ die Periode der Bahn, so wird hier

$$J = \oint \sum_{\kappa} p_{\kappa} dq_{\kappa} = \int_0^T \left(\sum_{\kappa} p_{\kappa} \dot{q}_{\kappa} \right) dt. \quad (45)$$

Für den Fall, daß die relativistische Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit vernachlässigt wird und auch die Kräfte von der Geschwindigkeit nicht abhängen, wird bei cartesischen Koordinaten die zur Ortskoordinate x jedes Teilchens konjugierte Impulskoordinate einfach gleich $m \dot{x}$ ($m =$ Masse des Teilchens), so daß hier stets

$$\sum_{\kappa=1}^f p_{\kappa} \dot{q}_{\kappa} = \sum_i m (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) = 2 E_{\text{kin}}.$$

Demnach wird in diesem Fall einfach

$$J = \int_0^T 2 E_{\text{kin}} dt \quad \text{oder} \quad J \nu = 2 \overline{E_{\text{kin}}}, \quad (46)$$

worin $\overline{E_{\text{kin}}}$ den über eine Periode $T = \frac{1}{\nu}$ erstreckten Mittelwert der kinetischen Energie bedeutet.

Ein abgeschlossenes und konservatives mechanisches System von einem Freiheitsgrad ist stets rein periodisch, während unter den abgeschlossenen und konservativen Systemen von mehreren Freiheitsgraden die Periodizitätssysteme nur besondere Ausnahmefälle darstellen. Unter diesen sind diejenigen enthalten, bei denen sich die Bewegungsgleichungen oder die mit ihnen äquivalente partielle Differentialgleichung von HAMILTON und JACOBI durch Separation der Variablen lösen läßt (vgl. ds. Handb. Bd. V). Bei geeigneter Wahl von Lagenkoordinaten $q_1 \dots q_f$ ist dann jede Impulskoordinate p_{κ} darstellbar als Funktion der einen zugehörigen Lagenkoordinate q_{κ} allein nebst den Werten $\alpha_1 \dots \alpha_f$ von f Integralen der Bewegungsgleichungen:

$$p_{\kappa} = f_{\kappa}(q_{\kappa}, \alpha_1 \dots \alpha_f). \quad (47)$$

Es läßt sich dann weiter zeigen, daß bei einem nicht entarteten System ($s = f$)

in den Separationskoordinaten die allgemeinen Formeln (43) für die Wirkungsvariablen sich vereinfachen zu

$$J_n = \oint p_n dq_n, \quad (48)$$

so daß hier im Integranden jeweils nur ein Paar von Variablen p, q auftritt. Bei entarteten Systemen kann es vorkommen, daß in mehreren Variablensystemen p_n, q_n Separation möglich ist und die Wirkungsvariablen sind dann im allgemeinen durch gewisse s linear-ganzzahlige Kombinationen der f -Integrale (48) gegeben.

Nach dieser Vorbereitung können wir nun die Quantentheorie der Periodizitätssysteme besprechen. Diese Theorie basiert auf der Grundannahme, daß in den stationären Zuständen solcher Systeme die gewöhnliche Mechanik gültig sein soll. Dies schließt ein, daß alle diejenigen physikalischen Eigenschaften der stationären Zustände eines mehrfach periodischen Systems, die durch über den Umlauf der Teilchen zu erstreckende Mittelwerte definiert werden können, wie z. B. Energiewerte, Impulsmomente, magnetisches und elektrisches Moment, aus der Annahme bestimmter mechanischer Bahnen seiner Teilchen in jedem stationären Zustand ermittelt werden können. Diese „stationären Bahnen“ sind durch gewisse Zustandsbedingungen bestimmt, welche aus dem Kontinuum aller mechanischen Bahnen ein Diskontinuum von Bahnen auswählen.

Hierzu ist zu bemerken, daß, wie BOHR betont hat, die klassische Elektrodynamik nur so weit benutzt werden darf, als die von ihr geforderten Reaktionskräfte der Strahlung vernachlässigt werden können, da ja stets im Auge zu behalten ist, daß die Ausstrahlung des Systems in einer der klassischen Elektrodynamik gänzlich widersprechenden Weise durch Übergangsprozeß zwischen den stationären Zuständen des Systems erfolgt. (Näheres über die durch die Vernachlässigung der Reaktionskräfte der Strahlung bedingte Genauigkeitsgrenze der Definition der Energiewerte der stationären Zustände vgl. Ziff. 13.) Wie in Ziff. 1 hervorgehoben wurde, versagt überdies die Mechanik bereits, ganz abgesehen von den Reaktionskräften der Strahlung, bei der Beschreibung der Wechselwirkung von Atomsystemen bei Stoßvorgängen, da in Wirklichkeit beide Systeme nach dem Stoß sich stets in stationären Zuständen befinden müssen. Nur in den stationären Zuständen selbst werden die konservativen Teile der gemäß der klassischen Elektrodynamik auftretenden Kräfte (COULOMBSche Kräfte zwischen den Teilchen eines Atoms, evtl. auch magnetische Wechselwirkungskräfte) beibehalten, falls es sich um ein mechanisches Periodizitätssystem handelt.

Angesichts des prinzipiellen Versagens der klassischen Theorie im allgemeinen muß es als wenig befriedigend bezeichnet werden, wenn sie in der Quantentheorie der Periodizitätssysteme dennoch in einem beträchtlichen Umfang als gültig vorausgesetzt wird, ohne daß hierfür eine nähere physikalische Begründung gegeben wird. Diese Voraussetzung hat sich auch nur in gewissen Fällen, insbesondere bei der Erklärung des Wasserstoffspektrums, bewährt, während sie bei komplizierteren Spektren selbst in einer Näherung, mit der die betreffenden mechanischen Systeme noch durch mehrfach periodische Systeme approximiert werden können, gänzlich versagt. Wie in Ziff. 27 dargelegt wird, dürfte es sogar kaum möglich sein, die aus den Spektren zu erschließenden Eigenschaften der stationären Zustände der Atome mit mehr als einem Elektron auf Grund der Annahme eindeutig bestimmter Bahnen der Elektronen in diesen Zuständen zu deuten. Die Frage nach den Gültigkeitsgrenzen der im folgenden besprochenen Quantentheorie der mehrfach periodischen Systeme ist somit noch keineswegs eine geklärte.

Nachdem einmal die Voraussetzung der Gültigkeit der klassischen Mechanik bei Periodizitätssystemen in den stationären Zuständen selbst eingeführt ist, ist die wichtigste Frage die nach der Form der Zustandsbedingungen bei diesen Systemen. Hier ist man, durch schrittweise Verallgemeinerung der in Ziff. 1 erwähnten PLANCKSchen Annahme $E_n = n h \omega_0$ für die Energie im n ten Zustand des harmonischen Oszillators¹⁾, schließlich zu dem Ansatz gelangt, daß in den stationären Zuständen eines Periodizitätssystems die Wirkungsvariablen J_1, \dots, J_r ganze Vielfache der PLANCKSchen Konstante h sein sollen:

$$J_1 = n_1 h, \quad J_2 = n_2 h, \quad \dots \quad J_s = n_s h. \quad (\text{II})$$

Die ganzen Zahlen n_1, \dots, n_s , welche die stationären Zustände eines mehrfach periodischen Systems charakterisieren, heißen Quantenzahlen. Ihre Anzahl ist gleich dem Periodizitätsgrad s des Systems. Durch die Bedingungen (II), die sog. Zustandsbedingungen, ist die Gesamtheit der Quantenzustände des Systems eindeutig bekannt. Denn einer linear ganzzahligen Transformation der Wirkungsvariablen J_r mit der Determinante 1 — es ist dies die einzige Willkür, die bei der Definition dieser Variablen noch geblieben war — entspricht eine analoge Transformation der Quantenzahlen, und hierbei entspricht jedem ganzzahligen Wertesystem der alten Quantenzahlen ein ganzzahliges Wertesystem der neuen Quantenzahlen und umgekehrt.

Es möge hier noch kurz auf die historische Entwicklung der Aufstellung der Zustandsbedingungen (I) eingegangen werden. Die erste Verallgemeinerung des PLANCKSchen Ansatzes für den harmonischen Oszillator rührt von DEBYE²⁾ her, der für mechanische Systeme von einem Freiheitsgrad auch bei nicht sinusförmigen Schwingungen die Quantenbedingung

$$\oint \dot{p} dq = n h$$

verwendete, worin das Integral über die geschlossene mechanische Bahnkurve zu erstrecken ist. Sodann hat BOHR³⁾ in seiner grundlegenden Arbeit über das Wasserstoffspektrum im Jahre 1913 für rein periodische Systeme mit mehreren Freiheitsgraden die Bedingung (46) aufgestellt und hat auch bereits hervorgehoben, daß sie bei Berücksichtigung der relativistischen Massenveränderlichkeit durch eine mit (45) äquivalente Bedingung zu ersetzen ist, falls die betrachtete Bahn auch dann noch rein periodisch bleibt. Speziell für kreisförmige Bahnen konnte diese Bedingung in der einfachen Form geschrieben werden, daß das Impulsmoment des Elektrons gleich ist einem ganzzahligen Vielfachen von $\frac{h}{2\pi}$ ⁴⁾.

Es handelte sich sodann darum, die Quantenbedingungen für den Fall von nicht rein periodischen Systemen zu verallgemeinern. Der einfachste Fall war der eines harmonischen, anisotropen Oszillators von zwei Freiheitsgraden, bei welchem die Bindungsstärke in zwei aufeinander senkrechten Richtungen verschieden ist. Da die allgemeinste Bewegung hier als zusammengesetzt aus den voneinander unabhängigen Bewegungskomponenten in diesen beiden Richtungen aufgefaßt werden kann, war kaum ein Zweifel darüber möglich, daß hier einfach

¹⁾ In dieser und den beiden folgenden Ziffern ist von der Nullpunktenergie des Oszillators, die bereits in Ziff. 1 erwähnt wurde, zunächst abgesehen. Vgl. hierzu jedoch die Diskussion in Ziff. 9.

²⁾ P. DEBYE, Vorträge beim Wolfskehl-Kongreß in Göttingen 1913.

³⁾ N. BOHR, Phil. Mag. Bd. 26, S. 1. 1913; Abhandl. über Atombau, Abh. I.

⁴⁾ Auf die Bedeutung des Impulsmomentes bei gequantelten Kreisbahnen hat bereits J. W. NICHOLSON (Month. Not. Bd. 72, S. 677. 1912) hingewiesen.

der PLANCKSche Ansatz $E = n h \omega$ für die beiden Bewegungskomponenten in diesen beiden Richtungen für sich angewandt werden kann. Sind demnach E_1, ω_1 bzw. E_2, ω_2 die Energie und Eigenfrequenzen der Projektionen der Bewegung in diese Richtungen, so ist zu setzen

$$E_1 = n_1 h \omega_1, \quad E_2 = n_2 h \omega_2; \quad E = E_1 + E_2. \quad (49)$$

Einen beträchtlichen Schritt weiter gelangte PLANCK¹⁾ im Jahre 1915. Er ging aus von der Betrachtung des Phasenraumes der p_x, q_x , der sich namentlich bei den statistischen Anwendungen der Theorie als ein naturgemäßes Hilfsmittel darbietet, und versuchte für den Fall, daß bei einem System von f Freiheitsgraden f eindeutige und reguläre Integrale der Bewegungsgleichungen existieren, die von diesen Integralen gebildeten Flächen $F(p_x, q_x) = \text{konst.}$ des Phasenraumes zu einer natürlichen Einteilung desselben in Gebiete vom Volumen h^f zu verwenden. Die stationären Zustände sollten dann den f dimensionalen Schnitten dieser Flächen entsprechen und waren durch f Quantenzahlen charakterisiert. Gleichzeitig damit hat W. WILSON²⁾ versucht, die Quantenbedingungen eines Systems von f Freiheitsgraden in der Form

$$\int p_x dq_x = n_x h$$

zu schreiben, wobei das Integral über eine mechanische Bahn zu erstrecken ist. Eine allgemeine Vorschrift über die dabei zu verwendenden Koordinaten konnte WILSON nicht geben, er berechnete jedoch die Werte dieser Integrale beim Problem des Wasserstoffspektrums (ein Elektron unter dem Einfluß der COULOMBschen Anziehung durch den Kern) für Polarkoordinaten r, φ , die sich hier von selbst als naturgemäß darbieten. Während diese Arbeit jedoch keine Anwendung auf die Erklärung der Spektren enthält, gelang SOMMERFELD³⁾ der entscheidende Fortschritt, indem er zeigte, daß bei Berücksichtigung der relativistischen Massenveränderlichkeit des Elektrons die Anwendung der Bedingungen

$$\oint p_r dr = n_r h, \quad \oint_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi p_\varphi = k h, \quad (50)$$

auf ein Atom mit einem Elektron zu einer Erklärung der Feinstruktur des Wasserstoffspektrums führt (vgl. Ziff. 21). Es war klar, daß die Bedingungen (50) allgemein für eine (nicht entartete) Zentralbewegung gelten müssen (das ist eine Bewegung eines Teilchens unter dem Einfluß einer Zentralkraft; vgl. ds. Handb. Bd. V). Es ist hierin in der ersten Bedingung das Integral zu erstrecken über einen Hin- und Hergang des Radiusvektors r von seinem Minimalwert (Perihel) bis zum Maximalwert (Aphel) und wieder zurück zum Minimalwert. Während $p_r = \dot{r}$ den radialen Impuls bedeutet, ist die zu φ kanonisch konjugierte Koordinate p_φ gleich dem während der Bewegung konstanten Impulsmoment des umlaufenden Teilchens. Weiter hat dann EPSTEIN⁴⁾ für solche mechanische Systeme, die bei geeigneter Wahl der Koordinaten Separation der Variablen zulassen, bei Verwendung dieser Separationskoordinaten die Quantenbedingungen in der Form (48) angesetzt und auf das Problem des Starkeffektes der Balmer-

¹⁾ M. PLANCK, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 17, S. 407 u. 438. 1915; Ann. d. Phys. Bd. 50, S. 385. 1916.

²⁾ W. WILSON, Phil. Mag. Bd. 29, S. 795. 1915; Bd. 31, S. 156. 1916.

³⁾ A. SOMMERFELD, Münchener Ber. 1915, S. 425, 459; 1916, S. 131; Ann. d. Phys. Bd. 51, S. 1. 1916.

⁴⁾ P. S. EPSTEIN, Ann. d. Phys. Bd. 50, S. 489. 1916. Über das Verhältnis dieser Form der Quantenbedingungen zu den Betrachtungen von PLANCK vgl. P. S. EPSTEIN, Berl. Ber. 1918, S. 435.

linien erfolgreich angewandt (siehe Ziff. 22). Endlich haben SOMMERFELD¹⁾ und DEBYE²⁾ diese Bedingungen auch beim Zeemaneffekt verwendet, indem sie auch hier, wo die Kräfte von der Geschwindigkeit der Teilchen abhängen, die Bewegungsgleichungen in kanonischer Form zugrunde legten (s. ds. Handb. Bd. V).

Während die bisher genannten Arbeiten alle von der Lage der Bahnen im Phasenraum ausgehen, hat gleichzeitig mit EPSTEIN SCHWARZSCHILD³⁾ eine Theorie des Starkeffektes aufgestellt, die eine Formulierung der Quantenvorschriften enthält, bei der die Periodizitätseigenschaften der Bahn in den Vordergrund treten und die sich auf die Einführung von Winkelvariablen und zugehörigen kanonisch konjugierten Wirkungsvariablen stützt. SCHWARZSCHILD betonte auch, daß bei entarteten Systemen keine größere Zahl von Wirkungsvariablen eindeutig definiert werden kann, als der Periodizitätsgrad s des Systems beträgt, und führte daher bei einem solchen System nur s Quantenbedingungen und Quantenzahlen ein. Seine Methode wurde von BURGERS⁴⁾ weiter ausgeführt und präzisiert, namentlich was die Normierung der absoluten Werte der Wirkungsvariablen J_1, \dots, J_s betrifft, und von ihm wurde auch die allgemeine Form (43) der Definition dieser Wirkungsvariablen bei mehrfach periodischen Systemen angegeben.

Daß zwischen den Periodizitätseigenschaften der Bahnen eines mechanischen Systems und seinem quantentheoretischen Verhalten ein inniger Zusammenhang besteht, zeigt das von BOHR⁵⁾ aufgestellte Korrespondenzprinzip, das weiter unten in Ziff. 9 genauer besprochen wird. Aus diesem Prinzip ergibt sich auch, daß bei entarteten Systemen allein die SCHWARZSCHILDSche Quantenvorschrift das Richtige trifft, gemäß der solche Systeme nur durch so viele Quantenzahlen zu charakterisieren sind, als das System unabhängige Grundperioden besitzt. Indem BOHR die Methode der säkularen Störung (vgl. ds. Handb. Bd. V) ausbildete und auf die Quantelung von durch schwache Felder gestörten entarteten Systemen anwandte, zeigte er, wie die bei diesen Störungen hinzutretenden weiteren Quantenzahlen direkt durch den Charakter dieser Störungen bestimmt sind⁶⁾.

Das Korrespondenzprinzip sowie das in der folgenden Ziffer besprochene Adiabatenprinzip scheinen bis zu einem gewissen Grade eine physikalische Begründung für die Form (II) der Quantenbedingungen bei Periodizitätssystemen zu liefern, indem diese Bedingungen die einfachste Weise darstellen, die Forderungen dieser beiden Prinzipien zu erfüllen. Andererseits scheint jedoch der Grundannahme der Quantentheorie der Periodizitätssysteme, daß die stationären Zustände dieser Systeme mittels der klassischen Mechanik beschreibbar sind, wie bereits oben erwähnt, nur eine begrenzte Gültigkeit zuzukommen. Wir werden daher im folgenden bei der Diskussion spezieller Atomprobleme von den besonderen Annahmen der Theorie der Periodizitätssysteme möglichst wenig Gebrauch machen und uns mehr auf allgemeinere Prinzipien, wie das Korrespon-

¹⁾ A. SOMMERFELD, Phys. ZS. Bd. 17, S. 491. 1916.

²⁾ P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 17, S. 507. 1916.

³⁾ K. SCHWARZSCHILD, Berl. Ber. 1916, S. 548. Vgl. hierzu auch P. EPSTEIN, Ann. d. Phys. Bd. 51, S. 168. 1916.

⁴⁾ J. M. BURGERS, Dissert. Haarlem 1918.

⁵⁾ N. BOHR, Kopenh. Ber. 1918. In deutscher Übersetzung erschienen unter dem Titel: Über die Quantentheorie der Linienspektren. Braunschweig 1922. Im folgenden zitiert als „Q. d. L.“. Der Name „Korrespondenzprinzip“ findet sich zum erstenmal bei N. BOHR, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 423. 1920. Auch gesondert erschienen in „Drei Aufsätze über Spektren und Atombau“, 2. Aufl., Braunschweig 1924, als 2. Aufsatz.

⁶⁾ Eine neuere Diskussion der Grundpostulate der Quantentheorie im Zusammenhang mit dem Korrespondenzprinzip ist gegeben bei N. BOHR, ZS. f. Phys. Bd. 13, S. 117. 1923. Im folgenden zitiert als „G. d. Q.“.

denzprinzip, berufen. (Über die durch dieses Prinzip noch offen gelassenen Möglichkeiten der Abänderung der Zustandsbedingungen siehe unten Ziff. 9.)

7. Das Adiabatenprinzip. Wie mehrfach hervorgehoben wurde, kann die klassische Mechanik sicher nicht gültig bleiben bei der Einwirkung rasch veränderlicher Kraftfelder auf Atomsysteme, denen man z. B. beim Zusammenstoß eines Atoms mit einem Elektron oder bei der Einwirkung eines äußeren Strahlungsfeldes auf das Atom begegnet. Es erscheint jedoch naturgemäß, die gewöhnliche Mechanik in dem Umfange, als sie bei der Beschreibung der stationären Zustände selbst Verwendung findet, auch bei gewissen unendlich langsamen, gleichmäßigen Transformationen, die in Analogie zur Thermodynamik als adiabatisch bezeichnet werden, als gültig anzunehmen. Dies ist der physikalische Inhalt des von EHRENFEST¹⁾ aufgestellten Adiabatenprinzips²⁾. Dabei ist unter adiabatischer Transformation eine Änderung eines Systemparameters (wie z. B. Eigenfrequenz des Oszillators, Ladung des anziehenden Kernes, Intensität eines äußeren Kraftfeldes) verstanden, bei der in jedem Augenblick dieselben Bewegungsgleichungen (in den Koordinaten p_*, q_*) gelten, wie wenn der betreffende (mit a bezeichnete) Parameter konstant wäre (d. h. die zeitliche Änderungsgeschwindigkeit \dot{a} des Parameters soll in den Bewegungsgleichungen nicht explizite vorkommen). Ferner soll die Transformation so langsam erfolgen, daß bei endlicher Änderung des Parameters a während der sehr lange Zeit dauernden Transformation im Endresultat derselben Größen von der Ordnung \dot{a} vernachlässigt werden können. Schließlich muß die Transformation gleichmäßig, d. h. ohne Beziehung zu den jeweiligen Umlaufphasen des Systems, erfolgen. (Über die mathematische Formulierung dieser Bedingungen und die Berechnung adiabatischer Transformationen vgl. ds. Handb. Bd. V.)

Das Adiabatenprinzip involviert zugleich eine Bedingung, der die Quantenvorschriften zur Festlegung der stationären Zustände von Periodizitätssystemen genügen müssen. Denn es ist eine unmittelbare Folge der Grundpostulate der Quantentheorie, daß bei adiabatischen Transformationen, soweit wir von Ausstrahlungsprozessen absehen können, das betrachtete Atom stets in einem stationären Zustand verbleiben muß. Soll daher, wie es das Adiabatenprinzip verlangt, die Anwendung der klassischen Mechanik auf eine solche Transformation zu richtigen Resultaten führen, so müssen die Quantenbedingungen gegenüber diesen Transformationen invariant sein. Wie in ds. Handb. Bd. V näher dargelegt ist, ist dies gemäß Untersuchungen von EHRENFEST³⁾, BURGERS⁴⁾ und KRUTKOW⁵⁾ für die Form (II) der Zustandsbedingungen in der Tat der Fall, wenn man während der Transformation stets im Bereich der Periodizitätssysteme verbleibt, und wenn der Durchgang durch entartete Systeme, d. h. eine Änderung des Periodizitätsgrades des Systems während der Transformation, ausgeschlossen wird.

Die letztere Einschränkung hängt damit zusammen, daß der Periodizitätsgrad s eines mehrfach periodischen Systems zugleich die Dimensionszahl desjenigen Gebietes im Phasenraum bestimmt, welches die Bahnkurve überall dicht erfüllt. Kommt nun das betrachtete System in große Nähe eines Systems mit einem geringeren Periodizitätsgrad, so wird die Zeit, die erforderlich ist, bis

¹⁾ P. EHRENFEST, Ann. d. Phys. Bd. 51, S. 327. 1916; betreffend ältere Literatur vgl. EHRENFEST's zusammenfassenden Aufsatz in Naturwissensch. Bd. 11, S. 543. 1923.

²⁾ Von BOHR, Q. d. L., Teil I, wurde dieses Prinzip auch „Prinzip der mechanischen Transformierbarkeit“ genannt.

³⁾ P. EHRENFEST, l. c., Fußnote 1.

⁴⁾ J. M. BURGERS, Versl. Akad. Amsterdam Bd. 25, S. 849, 918, 1055. 1917.

⁵⁾ G. KRUTKOW, Versl. Akad. Amsterdam Bd. 27, S. 908. 1918.

die Bahnkurve das betreffende s -dimensionale Gebiet im wesentlichen vollständig durchlaufen hat, sehr groß (für das System mit geringerem Periodizitätsgrad selbst würde sie ja im Limes unendlich groß). Während dieser Zeit hat sich dann der Parameter a des Systems bereits merklich geändert. Die Bedingung der unendlichen Langsamkeit des adiabatischen Prozesses, die stets relativ zu den durch die Frequenzen ν_{r_1, \dots, r_s} bestimmten Umlaufgeschwindigkeiten des Systems zu verstehen ist, wird offenbar unerfüllbar, wenn eine dieser Frequenzen während endlicher Zeit den Wert 0 erhält¹⁾. Es bleiben hier nur diejenigen Wirkungsvariablen J_r invariant, die zu nicht verschwindenden Grundfrequenzen des Systems gehören. Geht man durch eine adiabatische Transformation von einem entarteten System aus zu einem nichtentarteten System, so stellen sich auf unmechanische Weise die den neu hinzukommenden Quantenbedingungen $J = n h$ entsprechenden stationären Zustände ein. (Als Beispiel hierfür kann die weiter unten in Ziff. 11 besprochene Richtungsquantelung angesehen werden.) Diese neu auftretenden Zustandsbedingungen treffen unter den Zuständen, welche durch eine vom entarteten System ausgehende adiabatische Transformation gemäß der klassischen Mechanik erreichbar sind, noch eine nähere quantentheoretische Auswahl.

Die physikalische Bedeutung des Adiabatenprinzips liegt vor allem darin, daß es, wenn von vornherein über die allgemeine Form der Zustandsbedingungen noch keine theoretischen Voraussetzungen eingeführt werden, die Ermittlung dieser Zustandsbedingungen auf diejenige bei besonders einfachen mechanischen Systemen zurückzuführen gestattet, aus denen das vorgegebene System durch eine adiabatische Transformation hergestellt werden kann. So folgt gemäß dem Adiabatenprinzip aus den Zustandsbedingungen (49) für einen anisotropen Oszillator sogleich auch die Richtigkeit der Form (II) der Zustandsbedingungen für alle Systeme, die aus dem anisotropen Oszillator durch eine stets im Bereich der Periodizitätssysteme verbleibende und entartete Systeme vermeidende adiabatische Transformation hervorgehen. Insbesondere ist es auf diese Weise (mit Zuhilfenahme eines auf der Bewegungsebene des Teilchens senkrecht stehenden Magnetfeldes) möglich, die Quantenbedingungen (50) für eine Zentralbewegung auf die Quantenbedingungen (49) für den anharmonischen Oszillator zurückzuführen. (Siehe hierzu auch den Schluß der folgenden Ziff. 8.) Auch folgt die DEBYESche Festlegung der Quantenzustände eines anharmonischen, linearen Oszillators durch adiabatische Änderung des quasielastischen Kraftfeldes direkt aus dem PLANCKSchen Ansatz für den linearen harmonischen Oszillator.

Eine weitere physikalische Anwendung des Adiabatenprinzips, auf die von BOHR²⁾ besonders aufmerksam gemacht wurde, betrifft die klassische Berechenbarkeit der Energiewerte der stationären Zustände von Periodizitätssystemen. Diese wäre nämlich noch keine logisch notwendige Folge aus der Berechenbarkeit der Bewegung der Teilchen in den stationären Zuständen, wenn die Energiewerte verschiedener Quantenzustände eines Systems nicht auf einem klassisch-mechanischen Weg miteinander verglichen werden könnten. Ein solcher Vergleich ist indessen möglich, wenn man das betreffende System adiabatisch in ein solches überführt, bei dem die Energiewerte in den verschiedenen Quantenzuständen sich nur unendlich wenig voneinander unterscheiden. Dabei ist die zu leistende

¹⁾ Eine genauere Untersuchung dieses Falles des Durchganges des Systems durch Kommensurabilitätsstellen, wo eine Frequenz ν_{r_1, \dots, r_s} verschwindet, durch M. v. LAUE, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 619. 1925, hat ergeben, daß bei nicht allzu langsamer Änderung des Parameters und bei Fehlen besonderer Singularitäten der Bewegung auch hier noch adiabatische Invarianz der Wirkungsvariablen besteht.

²⁾ N. BOHR, Q. d. L., Teil I, S. 10; G. d. Q., S. 133.

bzw. vom System geleistete Arbeit mit den verschiedenen Quantenzuständen des ursprünglich gegebenen Systems als Anfangszuständen gemäß der Mechanik zu berechnen. So kann man einen harmonischen Oszillator überführen in einen solchen mit praktisch verschwindender Eigenfrequenz, bei dem die Energie des betrachteten Zustandes hinreichend genau der Energie des Ruhezustandes gleichgesetzt werden kann. Ebenso kann man ein RUTHERFORDSches Kernatom mit einer bestimmten Kernladung und einem Elektron in ein solches mit sehr kleiner Kernladung adiabatisch überführen, so daß im Endzustand die Energie praktisch gleich wird derjenigen des vom Kern völlig losgelösten und in Ruhe befindlichen Elektrons.

8. Die statistischen Gewichte der stationären Zustände. Außer der eben besprochenen Anwendung adiabatischer Transformationen, die eine Aussage über die Anwendbarkeit der klassischen Mechanik enthält, können diese Transformationen auch zu rein thermodynamischen Schlüssen über die statistischen Gewichte der Quantenzustände benutzt werden, die in die Verteilung (6) der Atome über diese Zustände beim Wärmegleichgewicht eingehen. EHRENFEST¹⁾ hat nämlich gezeigt, daß Übereinstimmung der auf der Verteilung (6) fußenden Quantenstatistik mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik nur dann besteht, wenn diese Gewichte bei einer adiabatischen Transformation invariant bleiben. Hierbei wird nur von einer Anwendung des Energiesatzes auf die Transformation, nicht aber von der klassischen Mechanik Gebrauch gemacht. Ferner soll zunächst vorausgesetzt werden, daß während der Transformation nicht zwei Zustände zusammenfallen sollen; auf den hierdurch ausgeschlossenen Sonderfall kommen wir später zurück.

Durch die Bedingung der Invarianz der statistischen Gewichte ist deren Bestimmung auf die bei besonders einfachen Systemen zurückgeführt. Nun hat PLANCK beim linearen harmonischen Oszillator die statistischen Gewichte aller stationären Zustände als einander gleich angenommen. Hierdurch ergab sich gemäß (2) und (6) für die mittlere Energie eines solchen Oszillators im Wärmegleichgewicht der Ausdruck

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{kT}}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n h \nu e^{-\frac{n h \nu}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n h \nu}{kT}}} = \frac{h \nu}{e^{\frac{h \nu}{kT}} - 1}, \quad (51)$$

worin ν die Eigenfrequenz des Oszillators bedeutet. Diese Formel hat eine weitgehende experimentelle Bestätigung in dem Verhalten der spezifischen Wärme fester Körper bei tiefen Temperaturen erfahren, was demnach zugleich als eine empirische Stütze der PLANCKschen Annahme der Gleichheit der statistischen Gewichte der Quantenzustände des Oszillators angesehen werden kann. Eine entsprechende Annahme für die Gewichte der Quantenzustände des anisotropen harmonischen Oszillators von zwei oder drei Freiheitsgraden bietet sich dann von selbst dar, und nach EHRENFEST folgt daher auch die Gleichheit der Gewichte der verschiedenen Quantenzustände bei allen Systemen, die aus dem anisotropen Oszillator durch eine adiabatische Transformation hergestellt werden können.

Man wird deshalb naturgemäß dazu geführt, bei allen nicht entarteten Periodizitätssystemen die statistischen Gewichte der verschiedenen Quantenzustände als gleich anzunehmen. Bei dieser Annahme ist auch

¹⁾ P. EHRENFEST, Phys. ZS. Bd. 15, S. 660. 1914. S. ferner A. EINSTEIN, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 820. 1914; N. BOHR, Q. d. L., S. 11, 16, 34—37; G. d. Q., I. Kap., I 5. S. 135—139.

die Bedingung erfüllt, daß bei diesen Systemen im Grenzfall großer Quantenzahlen die statistische Verteilung der Quantentheorie, die wir schreiben können

$$W_{n_1 \dots n_f} = C e^{-\frac{E_{n_1 \dots n_f}}{kT}}, \quad (52a)$$

in diejenige der klassischen Statistik asymptotisch übergeht. Die letztere entspricht einer im Phasenraum der p_x, q_x konstanten a-priori-Wahrscheinlichkeit und ist gegeben durch

$$W(p, q) dp_1 \dots dp_f dq_1 \dots dq_f = C e^{-\frac{E(p, q)}{kT}} dp_1 \dots dq_f. \quad (52b)$$

Nun läßt sich aber das Volumenelement des Phasenraumes mit Hilfe der Wirkungsvariablen $J_1 \dots J_f$ und der Winkelvariablen $w_1 \dots w_f$ auch schreiben

$$dp_1 \dots dq_f = dJ_1 \dots dJ_f dw_1 \dots dw_f,$$

da der Übergang von den Variablen (p, q) zu den Variablen (J, w) eine kanonische Transformation ist und eine solche stets die Determinante 1 besitzt. (Hier ist es wesentlich, daß die Zahl der J_r mit f übereinstimmt, das System also nicht entartet ist.) Mit Rücksicht darauf, daß jede mechanische Bahn den f -dimensionalen Einheitswürfel des w -Raumes überall dicht erfüllt, sowie auf die Äquidistanz der J -Werte in den stationären Zuständen gemäß den Zustandsbedingungen (II) folgt daher, daß bei einem hinreichend großen Gebiet des Phasenraumes, in dem bereits sehr viele Quantenzustände enthalten sind, die Anzahl dieser in dem betrachteten Gebiete des Phasenraumes enthaltenen Quantenzustände der Größe dieses Gebietes proportional ist. Da im Grenzfall sehr großer Quantenzahlen in einem solchen Gebiet zugleich die Energie des Systems im Vergleich mit ihrem Werte selbst nur wenig variiert, ergibt sich daher die behauptete asymptotische Gleichheit der quantentheoretischen Verteilung (52a) mit der klassischen Verteilung (52b) im betrachteten Grenzfall. Umgekehrt ist die Ausgangsannahme der Gleichheit der Gewichte der Quantenzustände von nicht entarteten Systemen die einfachste Weise, um der Forderung einer solchen Übereinstimmung zu genügen.

Wir gehen nunmehr über zur Betrachtung der Gewichte bei entarteten Systemen. Diese können stets, und im allgemeinen sogar auf mehrere Weise, als Grenzfall von nicht entarteten Systemen aufgefaßt werden, die aus dem Ausgangssystem durch Hinzufügen eines äußeren Kraftfeldes entstehen. Hierbei wird jeder Quantenzustand des Ausgangssystems infolge der neu hinzukommenden Quantenbedingungen in mehrere Zustände zerfallen. Wir können nun die Festsetzung treffen, daß das statistische Gewicht eines stationären Zustandes eines entarteten Systems gleich sein soll der Summe der Gewichte derjenigen Quantenzustände, die nicht entarteten Systemen angehören und aus denen der erstere Zustand im Grenzfall der Entartung entsteht. Eine solche Festsetzung ist deshalb notwendig, weil sonst im Wärme Gleichgewicht die Entropie eines entarteten Systems durch Hinzufügen eines beliebigen kleinen Kraftfeldes um einen endlichen Betrag geändert werden könnte, was dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik widersprechen würde. Ebenso würde es der Thermodynamik widersprechen, wenn das so festgesetzte Gewicht der Zustände des entarteten Systems noch davon abhängig wäre, auf welche Weise das System als Grenzfall von nicht entarteten Systemen betrachtet wird. Auf diese Forderung muß besonders dann geachtet werden, wenn gewisse Werte der Quantenzahlen als zu stationären Zuständen nicht geeignet ausgeschlossen werden (Ziff. 23 und 26).

Wir wollen hier noch die Bestimmung des Gewichtes der Quantenzustände eines entarteten Systems an dem Beispiel des harmonischen Oszillators mit zwei Freiheitsgraden und vorgegebener, fester Ebene der Bewegung des Teilchens erläutern. Die Energiewerte in seinen stationären Zuständen sind offenbar gegeben durch

$$E_n = n h \omega_0.$$

Die Form der betreffenden harmonischen Schwingung bleibt unbestimmt. Machen wir nun den Oszillator anisotrop, indem wir die Eigenfrequenzen in zwei zueinander senkrechten Richtungen schwach verstimmen, so treten jedoch die beiden Quantenbedingungen (49) in Kraft, welche die Energie der linearen Schwingungskomponenten in diesen Richtungen festlegen. Es ist dann offenbar

$$n = n_1 + n_2,$$

so daß ein Zustand des ebenen isotropen, harmonischen Oszillators mit dem Wert n seiner Quantenzahl bei geringer Anisotropie in $n + 1$ verschiedene Zustände zerfällt, den Werten $0, 1, \dots, n$ der Quantenzahl n_1 (oder n_2) entsprechend. Das statistische Gewicht ist also hier proportional zu $n + 1$.

Zum gleichen Resultat gelangt man, wenn man den ebenen, harmonischen Oszillator als Grenzfall des ebenen, anharmonischen Oszillators betrachtet, der aus ersterem durch Hinzufügen eines schwachen Zentralfeldes entsteht, welches nach einem anderen Gesetz als das quasielastische Feld mit der Entfernung variiert. Hier treten die Zustandsbedingungen (50) für Zentralbewegungen in Kraft, durch die insbesondere das Impulsmoment der Bahn festgelegt ist. Da der Radiusvektor bei der harmonischen, elliptischen Schwingung des ebenen isotropen Oszillators schon nach einem halben Umlauf seinen Ausgangswert wieder annimmt, wird im Grenzfall der Isotropie die die Energie bestimmende Quantenzahl n gleich

$$n = 2 n_r + |k|.$$

Es ist hierin n_r positiv, während die Quantenzahl k des Impulsmomentes je nach dem Umlaufssinn des Teilchens positive oder negative Werte annimmt. Auch hier zerfällt der durch einen bestimmten Wert von n charakterisierte Zustand des ebenen harmonischen Oszillators in $n + 1$ Zustände. Denn bei gegebenem n kann, wenn n gerade ist, k die Werte $0, \pm 2, \pm 4, \dots, \pm n$ und n_r die Werte $0, 1, 2, \dots, \frac{n}{2}$ annehmen; bei ungeradem n erhält man für k die Werte $\pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots, \pm n$ und für n_r die Werte $0, 1, \dots, \frac{n-1}{2}$.

Diese Zustände des anharmonischen isotropen Oszillators sind gänzlich verschieden von denen des harmonischen, anisotropen Oszillators, da die Bahn des Teilchens bei ersterem einen Kreisring, bei letzterem ein Rechteck überall dicht erfüllt. Man kann jedoch diese beiden Systeme nach BURGERS¹⁾ adiabatisch ineinander überführen, indem man zuerst ein Magnetfeld senkrecht zur Ebene der Bewegung einschaltet, sodann die Anisotropie verschwinden läßt, drittens das Zentralkraftfeld anharmonisch macht und schließlich das Magnetfeld wieder ausschaltet. Man verbleibt dabei im Bereich der Periodizitätssysteme, ohne durch ein entartetes System hindurchzugehen. Es ergibt sich auf diese Weise eine eindeutige Zuordnung der stationären Zustände der betrachteten Systeme, die nach BURGERS¹⁾ durch die folgende Vorschrift gegeben ist: Man setze für einander entsprechende Zustände die radiale Quantenzahl des anharmonischen Oszillators gleich der kleineren der beiden Quantenzahlen n_1, n_2 des anisotropen harmonischen Oszillators und die azimutale Quantenzahl $k = n_1 - n_2$.

¹⁾ J. M. BURGERS, Dissert. Haarlem 1918, S. 124.

9. Das Korrespondenzprinzip. Das von BOHR¹⁾ aufgestellte Korrespondenzprinzip deckt einen tiefliegenden Zusammenhang auf zwischen dem Auftreten der mit Emission von Strahlung verbundenen Übergangsprozesse zwischen den stationären Zuständen eines Atomsystems und dem Charakter der Bewegung in diesen Zuständen. Er kann als eine logische Verallgemeinerung derjenigen einfacheren Verknüpfung aufgefaßt werden, die in der klassischen Theorie zwischen der Beschaffenheit des Lichtes und der Bewegung der dasselbe emittierenden Teilchen angenommen wird und gemäß welcher insbesondere die Frequenz des emittierten Lichtes einfach dieselbe wäre wie die des Umlaufes der Elektronen.

Um diesen Zusammenhang zu formulieren, geht BOHR aus von der Betrachtung des Grenzgebietes großer Werte der Quantenzahlen, wo die Eigenschaften der verschiedenen Quantenzustände des betrachteten Systems, insbesondere auch deren Energiewerte, sich relativ nur wenig unterscheiden; man betrachte ferner solche Übergangsprozesse, bei denen die Änderungen der Quantenzahlen klein sind gegenüber ihren Werten selbst. Wir müssen annehmen, daß in diesem Grenzgebiet die statistischen Resultate der Quantentheorie mit denen der klassischen Theorie in jeder Hinsicht asymptotisch übereinstimmen. Denn nur hierdurch kann es verständlich werden, daß sich die klassische Theorie zur Beschreibung der Naturerscheinungen in einem großem Umfang bewährt hat. So mußten wir verlangen, daß in diesem Grenzfall, trotz des grundsätzlichen Unterschiedes zwischen dem Mechanismus der Emission und Absorption, wie er einerseits in der Quantentheorie, andererseits in der klassischen Theorie angenommen wird, diese beiden Theorien hier doch hinsichtlich der Frequenz, Polarisation und Intensität der von vielen Atomen emittierten und absorbierten Strahlung übereinstimmen müssen. Diese Forderung legt der Festlegung der stationären Zustände eines Atomsystems sowie den Übergangswahrscheinlichkeiten Bedingungen auf, die im betrachteten Grenzfall erfüllt sein müssen. Wir beschränken uns vorläufig auf Periodizitätssysteme.

Was zunächst die Frequenzen der emittierten Strahlung betrifft, so sind sie gemäß der Quantentheorie durch die Frequenzbedingung (I) gegeben, welche besagt, daß

$$h \nu_{qu} = E(n'_1 \dots n'_s) - E(n''_1 \dots n''_s).$$

Im betrachteten Grenzgebiet können wir dafür wegen der relativen Kleinheit von $n'_r - n''_r$ gegenüber n'_r auch schreiben

$$\nu_{qu} \approx \frac{\partial E}{\partial J_1} (n'_1 - n''_1) + \frac{\partial E}{\partial J_2} (n'_2 - n''_2) + \dots + \frac{\partial E}{\partial J_s} (n'_s - n''_s),$$

wenn $J_1 \dots J_s$ die Wirkungsvariablen bedeuten, die in den stationären Zuständen gemäß den Bedingungen (II) ganzzahlige Multipla des Wirkungsquantums sind:

$$J_r = n_r h.$$

Denn es ist ja dann $J'_r - J''_r = (n'_r - n''_r) h$. Andererseits sind die gemäß der klassischen Theorie emittierten Frequenzen ν_{kl} des Systems gleich den durch (40) gegebenen Frequenzen der umlaufenden Teilchen:

$$\nu_{kl} = \tau_1 \nu_1 + \dots + \tau_s \nu_s,$$

worin $\nu_1 \dots \nu_s$ die Grundfrequenzen der betreffenden mechanischen Bahn und die (positiven oder negativen) ganzen Zahlen $\tau_1 \dots \tau_s$ die Nummern der Oberschwingungen bzw. Kombinationsschwingungen bedeuten. Hierzu ist allerdings

¹⁾ S. die Zitate in Fußnote 5 und 6, S. 35.

zu bemerken, daß gemäß der klassischen Theorie im allgemeinen überhaupt keine scharfen Frequenzen des ausgestrahlten Lichtes resultieren würden, da der Energieinhalt des Systems und daher die Umlauffrequenzen des Systems sich während der Ausstrahlung ständig ändern werden. Führen wir jedoch die Voraussetzung ein, daß die klassische Ausstrahlung eine so geringe ist, daß erst nach sehr vielen Umläufen die Energie des Systems sich merklich geändert hat, so sind wir berechtigt, den Ausdruck (40) für die ausgestrahlten Frequenzen zu verwenden (vgl. hierzu Ziff. 13). Der Vergleich von ν_{qu} und ν_{kl} zeigt dann, daß im Grenzfall großer Quantenzahlen das quantentheoretische Spektrum des emittierten Lichtes (das ist das Wertsystem der ν_{qu}) auf Grund der Relationen (44) bzw. (44a) in der Tat mit dem klassischen Spektrum übereinstimmt. Wir sehen hieraus erstens, daß das Bestehen der Relationen (44) für die die Quantenzustände des Systems gemäß (II) bestimmenden Wirkungsvariablen J_r von dem hier eingenommenen Standpunkt aus wenigstens für große Werte dieser Variablen notwendig gefordert werden muß, und daß die Zustandsbedingungen (II) für Periodizitätssysteme mit der Forderung des asymptotischen Zusammenfallens des klassischen und des quantentheoretischen Spektrums des emittierten Lichtes im Grenzfall großer Quantenzahlen im Einklang sind. Zweitens sehen wir, daß jedem Übergangsprozeß, bei dem sich die Quantenzahlen um $n'_1 - n''_1, \dots, n'_s - n''_s$ ändern, eine ganz bestimmte harmonische Partialschwingung der Bewegung im Atom zugeordnet werden kann. Diese dem Übergangsprozeß korrespondierende Schwingungskomponente hat die Eigenschaft, daß im Grenzgebiet großer Quantenzahlen ihre Frequenz asymptotisch gleich wird derjenigen, die gemäß der Bedingung (I) nach der Quantentheorie beim betrachteten Übergangsprozeß emittiert wird; sie ist gegeben durch die Relationen

$$\tau_1 = n'_1 - n''_1, \quad \dots \quad \tau_s = n'_s - n''_s, \quad (53)$$

welche die Gleichheit der Änderungen der Quantenzahlen bei dem betrachteten Übergangsprozeß mit den Nummern der korrespondierenden Kombinationschwingung ausspricht.

Gehen wir nun zur Betrachtung der Intensität und Polarisation der vom System emittierten Spektrallinien über. Ist der Abstand der Teilchen des Atomsystems voneinander klein gegenüber der Wellenlänge der emittierten Strahlung, so ist nach der klassischen Theorie die pro Zeiteinheit ausgestrahlte Energie durch den zweiten zeitlichen Differentialquotient (Beschleunigung) des gesamten elektrischen Momentes \mathfrak{P} des Systems bestimmt gemäß der Relation

$$-\frac{dE}{dt} = \frac{2}{3c^3} \overline{\mathfrak{P}^2}, \quad (54)$$

in der über den Umlauf der Teilchen zu mitteln ist. Um die Verteilung der emittierten Energie über die verschiedenen durch (40) gegebenen Frequenzen $\nu_{\tau_1 \dots \tau_s}$ angeben zu können, haben wir \mathfrak{P} nach FOURIER in harmonische Schwingungen zu zerlegen:

$$\mathfrak{P} = \frac{1}{2} \sum_{\tau_1 \dots \tau_s = -\infty}^{+\infty} \mathfrak{C}_{\tau_1 \dots \tau_s} e^{2\pi i(\tau_1 \nu_1 + \dots + \tau_s \nu_s)}. \quad (55)$$

Es ist in (55) $\mathfrak{C}_{\tau_1 \dots \tau_s}$ ein komplexer Vektor, jedoch $\mathfrak{C}_{-\tau_1 \dots -\tau_s}$ konjugiert komplex zu $\mathfrak{C}_{\tau_1 \dots \tau_s}$, da \mathfrak{P} im ganzen reell ist. Schreiben wir für die Komponenten des Vektors $\mathfrak{C}_{\tau_1 \dots \tau_s}$ nach der x -, y - und z -Richtung

$$\mathfrak{C}_{\tau, x} = |\mathfrak{C}_{\tau, x}| e^{i\delta_x}, \quad \dots \quad \mathfrak{C}_{\tau, z} = |\mathfrak{C}_{\tau, z}| e^{i\delta_z},$$

so würden bei reeller Schreibweise die x -Komponenten der herausgegriffenen Partialschwingung (ein bestimmtes Wertsystem $\tau_1 \dots \tau_s$ mit dem entgegengesetzten $-\tau_1 \dots -\tau_s$ zusammengefaßt) lauten

$$|\mathfrak{C}_{\tau,x}| \cos(2\pi\nu_{\tau_1\dots\tau_s} t + \delta_x)$$

und analog die y - und z -Komponente. Die Beträge der komplexen Komponenten $\mathfrak{C}_{\tau,x}$, $\mathfrak{C}_{\tau,y}$, $\mathfrak{C}_{\tau,z}$ bestimmen demnach die Amplituden der linearen Schwingungskomponenten, die Azimute δ_x , δ_y , δ_z ihre Phasen. Die Form dieser Schwingung ist im allgemeinen eine elliptische und wird durch die Verhältnisse

$$\mathfrak{C}_{\tau,x} : \mathfrak{C}_{\tau,y} : \mathfrak{C}_{\tau,z},$$

d. h., durch die Verhältnisse $|\mathfrak{C}_{\tau,x}| : |\mathfrak{C}_{\tau,y}| : |\mathfrak{C}_{\tau,z}|$

der Absolutbeträge und durch die Phasendifferenzen

$$\delta_x - \delta_y, \delta_y - \delta_z$$

bestimmt, während die Gesamtintensität der Schwingung proportional ist zu

$$|\mathfrak{C}_{\tau}|^2 = |\mathfrak{C}_{\tau,x}|^2 + |\mathfrak{C}_{\tau,y}|^2 + |\mathfrak{C}_{\tau,z}|^2. \quad (56)$$

Für eine lineare Schwingung parallel der z -Achse ist speziell

$$\mathfrak{C}_{\tau,x} = \mathfrak{C}_{\tau,y} = 0,$$

für eine linkszirkulare Schwingung in der x, y -Ebene

$$\mathfrak{C}_{\tau,y} = -i\mathfrak{C}_{\tau,x} = \mathfrak{C}_{\tau,x} e^{-i\frac{\pi}{2}},$$

d. h.

$$|\mathfrak{C}_{\tau,y}| = |\mathfrak{C}_{\tau,x}|, \quad \delta_y - \delta_x = -\frac{\pi}{2},$$

und man kann für diese Schwingung schreiben

$$\mathfrak{P}_x + i\mathfrak{P}_y = \mathbf{R} C_{\tau_1\dots\tau_s} e^{2\pi i \nu_{\tau_1\dots\tau_s} t}$$

worin \mathbf{R} den reellen Teil bedeutet und $C_{\tau_1\dots\tau_s}$ eine skalare Größe ist. Reell geschrieben wird dies

$$\mathfrak{P}_x = C_{\tau} \cos(2\pi\nu_{\tau_1\dots\tau_s} t + \delta), \quad \mathfrak{P}_y = C_{\tau} \sin(2\pi\nu_{\tau_1\dots\tau_s} t + \delta).$$

Die Darstellung einer rechtszirkularen Schwingung in der (x, y) -Ebene geht hieraus durch Vorzeichenänderung der y -Komponente hervor.

Die pro Zeiteinheit emittierte Strahlungsenergie einer bestimmten der durch (40) gegebenen Frequenzen $\nu_{\tau_1\dots\tau_s}$ erhalten wir nun, indem wir die betreffende Partialschwingung von \mathfrak{P} für sich in (54) einsetzen. Mit Rücksicht auf (56) ergibt sich

$$-\left(\frac{dE}{dt}\right)_{\nu_1\dots\nu_s} = \frac{(2\pi\nu_{\tau_1\dots\tau_s})^4}{3c^3} |\mathfrak{C}_{\tau_1\dots\tau_s}|^2. \quad (57)$$

Wir haben nun zu verlangen, daß im Grenzfall großer Quantenzahlen die so aus der Bewegung des Systems entnommene klassische Intensität mit der im Mittel für eine große Anzahl von Atomen resultierenden quantentheoretischen Intensität der Linie übereinstimmt. Die letztere ist nun gemäß (II) bestimmt durch die Übergangswahrscheinlichkeit $A_{n''}^{n'}$, so daß wir für deren Wert im Grenzfall sehr großer Quantenzahlen die Bedingung erhalten

$$A_{n''}^{n'} h \nu_{qu} \infty \frac{(2\pi\nu_{\tau_1\dots\tau_s})^4}{3c^3} |\mathfrak{C}_{\tau_1\dots\tau_s}|^2, \quad (58)$$

worin $|\mathfrak{C}_{\tau_1 \dots \tau_s}|^2$ das Amplitudenquadrat der zu dem betrachteten Übergangsprozeß vom Zustand $(n'_1 \dots n'_s)$ nach dem Zustand $(n''_1 \dots n''_s)$ gemäß (53) korrespondierenden Schwingungskomponente des elektrischen Momentes des Atoms bedeutet. Ebenso wird in diesem Grenzfall die Polarisation der betrachteten Strahlung mit derjenigen übereinstimmen müssen, die sich auf Grund der klassischen Theorie aus dem der Bewegung im betrachteten Zustand zu entnehmenden Vektor $\mathfrak{C}_{\tau_1 \dots \tau_s}$ ergibt.

Ähnlich wie für die Emission muß auch für die Absorption, was das mittlere Verhalten vieler Atome betrifft, Übereinstimmung der Quantentheorie und der klassischen Theorie im Grenzfall großer Quantenzahlen vorhanden sein. Wie bereits in Ziff. 2 erwähnt, wurden die induzierten Emissions- und Absorptionsprozesse bereits im Hinblick auf das nach der klassischen Theorie zu erwartende Verhalten des Atomsystems bei Bestrahlung eingeführt. Fällt nämlich Strahlung auf das Atomsystem auf, welche die Frequenz der Absorptionslinie enthält, so wird nach der klassischen Theorie von diesem je nach der Phasendifferenz der auffallenden Strahlung und der Bewegung im Atom Energie von diesem aufgenommen oder abgegeben. Übereinstimmung zwischen dem mittleren Verhalten eines Atoms gemäß der Quantentheorie und der klassischen Theorie wird dann bestehen, wenn das mittlere Schwankungsquadrat $\overline{\Delta^2}$ der Energie des Atomsystems während des Zeitintervalls τ unter dem Einfluß der Bestrahlung gemäß beiden Theorien übereinstimmt. Berücksichtigt man, daß die zum induzierten Emissionsübergang $n_r \rightarrow n_r - \tau_r$ und die zum Absorptionsübergang $n_r \rightarrow n_r + \tau_r$ gehörigen Frequenzen und Übergangswahrscheinlichkeiten im betrachteten Grenzgebiet (asymptotisch) übereinstimmen werden, so ergibt sich zunächst quantentheoretisch das in Rede stehende Schwankungsquadrat gleich der Anzahl der zur betrachteten Frequenz ν gehörigen induzierten Übergangsprozesse im Zeitintervall τ (nach beiden Richtungen), multipliziert mit dem Quadrat $(h\nu)^2$ der bei einem einzigen dieser Prozesse übertragenen Energie:

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = (h\nu)^2 (B_{n_r - \tau_r}^{n_r} + B_{n_r + \tau_r}^{n_r}) Q_\nu \approx 2 (h\nu)^2 B_{n_r - \tau_r}^{n_r} Q_\nu. \quad (59)$$

Der letztere Ausdruck rechtfertigt sich auf Grund von (16) dadurch, daß das Verhältnis der Gewichte der beiden durch n_r und $n_r + \tau_r$ oder $n_r - \tau_r$ gekennzeichneten Zustände im betrachteten Grenzfall asymptotisch gleich 1 wird. Andererseits ergibt sich klassisch durch eine elementare Rechnung für dieses Schwankungsquadrat der Wert

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = \frac{4\pi^3}{3} \nu^2 |\mathfrak{C}_{\tau_1 \dots \tau_s}|^2 Q_\nu, \quad (60)$$

worin $|\mathfrak{C}_{\tau_1 \dots \tau_s}|^2$ wie oben das Amplitudenquadrat der zum betrachteten Übergang mit der Frequenz ν korrespondierenden harmonischen Schwingungskomponente des elektrischen Momentes bedeutet. Durch Vergleich von (59) und (60) folgt somit für die Übergangswahrscheinlichkeit $B_{n''}^{n'}$ im Grenzfall großer Quantenzahlen der asymptotisch gültige Ausdruck

$$B_{n''}^{n'} \approx \frac{1}{h^2} \frac{2\pi^3}{3} |\mathfrak{C}_{\tau_1 \dots \tau_s}|^2, \quad (61)$$

worin die Zahlen $\tau_1 \dots \tau_r$ gemäß (53) zu bestimmen sind. Derselbe Ausdruck ergibt sich auf Grund der aus den Betrachtungen über das Wärmegleichgewicht abgeleiteten Relation (17) zwischen $B_{n''}^{n'}$ und der zugehörigen spontanen Über-

gangswahrscheinlichkeit A_n'' , wenn für letztere der im betrachteten Grenzgebiet gültige Wert (58) eingesetzt wird. Damit ist zugleich die Vereinbarkeit dieser Relation mit der Gültigkeit der statistischen Resultate der klassischen Theorie im Grenzfall großer Quantenzahlen gezeigt. Dasselbe läßt sich durch klassische Berechnung des Überschusses der vom mechanischen System bei Bestrahlung aufgenommenen über die von ihm abgegebene Energie für die Relation (16) erweisen. Die betreffenden Rechnungen sind von PLANCK¹⁾ für den harmonischen Oszillator und den Rotator (eine frei drehbare Stange, die an ihren Enden entgegengesetzt gleiche Ladungen trägt), von VAN VLECK²⁾ für ein beliebiges mehrfach periodisches System durchgeführt worden.

Nachdem wir nunmehr die wichtigsten Folgerungen aus dem Postulat der asymptotischen Übereinstimmung der statistischen Resultate der Quantentheorie und der klassischen Theorie im Grenzfall großer Quantenzahlen besprochen haben, können wir zu einer näheren Diskussion des physikalischen Inhaltes des Korrespondenzprinzips übergehen. Zunächst ist zu betonen, daß die genannte Übereinstimmung keine Verminderung des Gegensatzes zwischen klassischer Theorie und Quantentheorie im Grenzfall großer Quantenzahlen bedeutet. Denn während in der klassischen Theorie die Emission aller Frequenzen ν_1, \dots, ν_s kontinuierlich und gleichzeitig erfolgt, geht sie nach der Quantentheorie in diskreten Schritten vom Energiebetrag $h\nu$ und in verschiedenen unabhängigen Prozessen vor sich, die jeweils einer bestimmten Frequenz ν entsprechen. BOHR³⁾ sieht deshalb in dem Korrespondenzprinzip nicht so sehr eine formale Verbindung zwischen den Resultaten der Quantentheorie und der klassischen Theorie, als vielmehr einen rein quantentheoretischen Satz, der einen Zusammenhang zwischen der Beschaffenheit des von einem Atom emittierten Lichtes mit der Bewegung in seinen stationären Zuständen vermittelt: Jeder mit Ausstrahlung einer bestimmten Frequenz ν verbundene Übergangsprozeß ist geknüpft an das Vorkommen einer gewissen, ihm korrespondierenden harmonischen Schwingungskomponente der Bewegung im Atom. Das Vorhandensein dieser durch die Relation (53) bestimmten harmonischen Partialschwingung des elektrischen Momentes des Atoms kann als die Ursache des betrachteten Übergangsprozesses angesehen werden.

Diese Auffassung des Korrespondenzprinzips führt insbesondere zu der Annahme, daß ein Übergangsprozeß für ein ungestörtes Atom dann überhaupt nicht spontan unter Emission von Strahlung auftreten kann, wenn im elektrischen Moment des Atoms die korrespondierende harmonische Schwingungskomponente für keine mechanische Bahn des Systems vorkommt. Ferner muß man für einen Übergangsprozeß mit gewissen Werten der Sprünge der Quantenzahlen eine bestimmte Art der Polarisation der emittierten Strahlung annehmen, wenn die zu den entsprechenden Werten der τ_r gehörige korrespondierende harmonische Schwingung des elektrischen Momentes für alle mechanischen Bahnen des Systems dieselbe Form hat (z. B. zirkular oder linear ist). Die Auswahl- und Polarisationsregeln für die Sprünge der Quantenzahlen, die sich auf diese Weise ergeben (vgl. die folgende Ziff. 10), haben sich der Erfahrung gegenüber aufs beste bewährt und bilden ein wertvolles Hilfsmittel zur theoretischen Deutung der Spektren. Zugleich gibt das Korrespondenzprinzip auch Rechenschaft von der Tatsache, daß die Auswahlregeln in äußeren Kraftfeldern durchbrochen werden können. Im allgemeinen treten nämlich, wie in ds. Handb. Bd. V näher

¹⁾ M. PLANCK, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, 14. Aufl., Leipzig 1921, 4. Abschn., I. Kap.

²⁾ J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. Bd. 24, S. 330 u. 347. 1924.

³⁾ N. BOHR, G. d. Q., II. Kap., § 2.

besprochen wird, bei Vorhandensein eines störenden Kraftfeldes im elektrischen Moment des Atomsystems auch diejenigen harmonischen Partialschwingungen auf, die in der ungestörten Partialschwingung noch nicht vorhanden waren, und zwar mit Amplituden, die dem störenden Kraftfeld proportional sind. Daher kann ein äußeres Kraftfeld das Erscheinen von neuen, die für das ungestörte Atom gültigen Auswahlregeln durchbrechenden Spektrallinien zur Folge haben, deren Intensität [gemäß (58)] dem Quadrat der Stärke des Störfeldes proportional ist (vgl. Ziff. 21, 23, 41).

Ist das Ausgangssystem entartet, so hat das störende Kraftfeld außer der soeben besprochenen im allgemeinen noch eine andere Wirkung auf das vom betrachteten System emittierte Spektrum. Es treten dann nämlich, falls man die Wirkung des Störfeldes nach der Mechanik berechnet, die in ds. Handb. Bd. V näher besprochenen säkularen Störungen auf. Beschreibt man das System in jedem Zeitmoment durch die Wirkungs- und Winkelvariablen $J_1 \dots J_s, w_1 \dots w_s$ des Ausgangssystems sowie durch irgendwelche ($f - s$) weitere kononisch konjugierte Variablenpaare α_u, β_u ($u = s + 1, \dots, f$), so erhält man die säkularen Störungen durch Mittelung der gestörten Bewegung über die Perioden $\nu_1 \dots \nu_s$ der Ausgangsbewegung. Sie ergibt sich aus dem einem mechanischen System von ($f - s$)-Freiheitsgraden entsprechenden Bewegungsgleichungen

$$\frac{D\alpha_u}{Dt} = -\frac{\partial\Omega}{\partial\beta_u}, \quad \frac{D\beta_u}{Dt} = \frac{\partial\Omega}{\partial\alpha_u}, \quad (62)$$

wenn die von α_u, β_u und J_r abhängige Störungsfunktion Ω den Mittelwert der Energie des störenden Kraftfeldes über die Perioden der ungestörten Bewegung (oder, was dasselbe ist, über die Variablen $w_1 \dots w_s$) darstellt. Die Wirkungsvariablen $J_1 \dots J_s$ erleiden solche säkularen Störungen nicht (sondern nur kleine periodische Schwankungen mit Perioden, die denen der Ausgangsbewegung nahe benachbart sind), sie sind unempfindlich, stabil. Sind die durch die Bewegungsgleichungen (62) bestimmten säkularen Störungen mehrfach periodisch, d. h. lassen sich diese Gleichungen durch Fourierreihen der Form (41), (42) integrieren, so sind die neu hinzukommenden Grundfrequenzen $o_{s+1}, o_{s+2}, \dots, o_{s'}$ ($s' \leq f$) der Intensität des störenden Kraftfeldes proportional. Betrachtet man solche Frequenzen der gestörten Bewegung, die zu den gleichen Werten der Zahlen $\tau_1 \dots \tau_s$, aber verschiedenen Wertesystemen der Zahlen $\tau_{s+1} \dots \tau_{s'}$ gehören, so kann man hier demnach von einer der Stärke des äußeren Feldes proportionalen Aufspaltung der in der ungestörten Bewegung auftretenden Frequenzen $\nu_{\tau_1 \dots \tau_s}$ sprechen.

Gemäß dem Korrespondenzprinzip müssen wir daher fordern, daß auch in dem quantentheoretischen Spektrum des vom Atomsystem emittierten Lichtes eine solche dem Feld proportionale Aufspaltung der Linien, also infolge der Frequenzbedingung (I) auch eine entsprechende Aufspaltung der Energiewerte der Quantenzustände des Ausgangssystems erfolgt. Dies ist nun in der Tat der Fall, da das Hinzukommen der neuen Grundfrequenzen $o_{s+1} \dots o_{s'}$ zugleich das Hinzukommen neuer Zustandsbedingungen

$$J_{s+1} = n_{s+1} h, \quad \dots \quad J_{s'} = n_{s'} h \quad (63)$$

zur Folge hat und jetzt jedem durch ein Wertesystem der Quantenzahlen $n_1 \dots n_s$ gekennzeichneten stationären Zustand des Ausgangssystems im allgemeinen mehrere Zustände des gestörten Systems entsprechen, die zu verschiedenen Wertesystemen der neuen Quantenzahlen $n_{s+1} \dots n_{s'}$ gehören. Daß auch die Energieunterschiede dieser verschiedenen, zu bestimmten Werten

von $n_1 \dots n_s$ gehörigen Quantenzustände der Stärke des äußeren Kraftfeldes proportional sind, geht aus der Relation

$$\delta\Omega = o_{s+1} \delta J_{s+1} + \dots + o_{s'} \delta J_{s'} \quad (64)$$

hervor, die den Energieunterschied zweier unendlich benachbarten, zu denselben Werten der Wirkungsvariablen $J_1 \dots J_s$ gehörigen Bahnen bestimmt. Diese Relation ist offenbar ein Sonderfall der allgemein für Periodizitätssysteme gültigen Relation (44).

Allgemein sehen wir, daß das Korrespondenzprinzip die Einführung gerade einer solchen Anzahl von Quantenzahlen erfordert, die der Anzahl der unabhängigen Grundperioden des Systems (das ist dem Periodizitätsgrad) gleich ist. Die Festlegung von stationären Zuständen durch eine bestimmte Quantenzahl n_r ist dabei gegenüber äußeren Störungen um so instabiler, je kleiner die zugehörige Grundfrequenz ν_r ist, und im entarteten Grenzfall $\nu_r = 0$ wird die Einführung der Quantenzahl n_r illusorisch. Ferner folgt, daß die Existenz einer diskontinuierlichen Folge von stationären Zuständen eines Systems an das Auftreten einer diskontinuierlichen Reihe von scharfen Frequenzen im Spektrum der Bewegung des Systems gebunden ist (über die mit den klassischen Reaktionskräften der Strahlung zusammenhängende Unschärfe der Quantenzustände s. unten Ziff. 13). Dem entspricht es, daß ein mit einem Atom in Wechselwirkung stehendes freies Elektron, dessen Bewegung unter dem Einfluß der Kräfte von seiten des Atoms nur durch ein kontinuierliches Spektrum beschrieben werden kann, auch eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit von möglichen Zuständen aufweist. Wir müssen diesen Sachverhalt nach BOHR¹⁾ als eine korrespondenzmäßige Interpretation des kontinuierlichen Spektrums ansehen, das bei der Anlagerung eines freien Elektrons an eine Quantenbahn des Atoms emittiert wird bzw. das von einem lichtelektrischen Effekt, einer völligen Loslösung eines Elektrons vom Atom, begleitet, in Absorption erscheint (vgl. oben Ziff. 1).

Es möge hier noch erörtert werden, inwieweit die Form der Zustandsbedingungen für Periodizitätssysteme durch das Korrespondenzprinzip und das Adiabatenprinzip (das die Gültigkeit der klassischen Mechanik für die Bewegung in den stationären Zuständen selbst in sich schließt) bestimmt ist. Diese Frage ist deshalb von besonderem Interesse, weil der spezielle Ansatz (II) für die Zustandsbedingungen bis zu einem gewissen Grade als ein willkürlicher erscheint. Aus der Forderung des Korrespondenzprinzips, daß die quantentheoretische Frequenz und die klassische Frequenz im Grenzfall großer Quantenzahlen asymptotisch zusammenfallen sollen, folgt zunächst, daß die durch (43) definierte Wirkungsvariablen J_r in den stationären Zuständen solche Funktionen der Quantenzahlen n_r sein müssen, die für große n_r sicherlich asymptotisch mit $n_r h$ übereinstimmen:

$$J_r = f_r(n_1 \dots n_s) h, \quad f_r(n) \sim n_r$$

für große n . Im speziellen Fall des harmonischen Oszillators (von einem oder mehreren Freiheitsgraden) wird man ferner verlangen müssen, daß die gemäß der Bedingung (I) berechnete Frequenz des emittierten Lichtes genau mit der klassischen Eigenfrequenz ν_0 des Oszillators übereinstimmt, da diese hier nicht vom Energieinhalt des Systems abhängt. In diesem Fall kann sich daher f_r nur durch eine Konstante von n_r unterscheiden. Neben dem ursprünglichen PLANCKSchen Ansatz, wonach in (2) speziell $E_0 = 0$ zu setzen ist, hat man hier beim linearen Oszillator auch die Bedingung

$$J = (n + \frac{1}{2}) h, \quad \text{also} \quad E_n = (n + \frac{1}{2}) h \nu_0 \quad (65)$$

¹⁾ N. BOHR, Q. d. L., Teil II, § 6.

in Betracht gezogen. (Die thermische Energie des Oszillators würde sich dann von der durch den Ausdruck (51) gegebenen nur durch die additiv hinzutretende „Nullpunktsenergie“ $\frac{h\nu_0}{2}$ unterscheiden.)

Ziehen wir jedoch auch das Adiabatenprinzip zur Beurteilung der Form der Zustandsbedingungen von Periodizitätssystemen hinzu, so gestaltet sich die Sachlage anders. Denn gemäß diesem Prinzip muß bei allen adiabatisch ineinander überführbaren Systemen die in den Zustandsbedingungen

$$J_r = f_r(n_1 \dots n_s) \cdot h$$

auftretende Funktion dieselbe sein. Nun läßt sich der ebene anisotrope Oszillator in eine Zentralbewegung und damit in das Wasserstoffatom (bei Mitberücksichtigung der relativistischen Abhängigkeit der Elektronenmasse von der Geschwindigkeit) überführen. Da für diesen Fall die spezielle Form (II) der Zustandsbedingungen als empirisch gesichert gelten kann, würde diese Form auch für alle Systeme folgen, die aus diesem durch adiabatische Transformation hergestellt werden können. Insbesondere würde dann für den linearen harmonischen Oszillator die Form (65) der Zustandsbedingung zugunsten des älteren PLANCKschen Ansatzes $E_n = n h \nu_0$ ausgeschlossen sein, und es wäre überhaupt kaum möglich, an der Allgemeingültigkeit der Zustandsbedingungen (II) für Periodizitätssysteme zu zweifeln. Wie in Ziff. 26 näher erläutert wird, kann indessen eine Anwendung des Adiabatenprinzips auf das empirisch bekannte Wasserstoffatom nicht als unbedingt zuverlässig angesehen werden, was mit dem Vorhandensein von singulären mechanischen Bahnen in diesem Fall zusammenhängt. Auch ist noch hinzuzufügen, daß der „halbzahlige“ Ansatz

$$J = (n + \frac{1}{2}) h$$

im Falle des Rotators die Erfahrungen an den Bandenspektren besser wiedergeben vermag als die aus (II) sich ergebende Bedingung $J = n h$. Eine entgeltige Entscheidung dieser Fragen wird erst eine künftige allgemeinere Quantenmechanik bringen können. Hier sollte nur hervorgehoben werden, welche Schlüsse hinsichtlich der Form der Zustandsbedingungen bereits aus dem Korrespondenzprinzip allein gezogen werden können.

Kehren wir nun wieder zu den Folgerungen aus dem Korrespondenzprinzip für die spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten $A_{n''}^{n'}$ zurück. Abgesehen von speziellen Fällen — wie z. B. dem oben betrachteten, wo die Amplituden gewisser Schwingungskomponenten des elektrischen Momentes für alle Bahnen des betrachteten Systems verschwinden — genügt die bisher aufgestellte Fassung des Korrespondenzprinzips nicht, um bei einem bestimmten Atomsystem die genauen Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten festzulegen. Denn die Relation (58) liefert nur eine Bedingung, der diese Wahrscheinlichkeitskoeffizienten im Grenzfall großer Quantenzahlen genügen müssen. Die Anwendung dieser Relation auch bei kleinen Quantenzahlen kann offenbar schon deshalb nicht zu eindeutigen Resultaten führen, weil die Werte der Amplituden $\mathcal{C}_{\tau_1 \dots \tau_s}$ der zum betrachteten Übergangsprozeß korrespondierenden harmonischen Komponente des elektrischen Momentes im Anfangs- und im Endzustand dieses Prozesses im allgemeinen ganz verschieden sein werden. Man hat zwar versucht, ein bestimmtes Mittelungsverfahren der Werte von $|\mathcal{C}_{\tau_1 \dots \tau_s}|^2$ über die klassischen mechanischen Bahnen zwischen dem Anfangs- und Endzustand des betrachteten Prozesses zu finden, das die genauen Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten ergeben sollte. Dies wurde dadurch nahegelegt, daß sich die

durch die Frequenzbedingung (I) bestimmte quantentheoretische Frequenz nach einer Bemerkung von KRAMERS¹⁾ zufolge der Relationen (44) im Raum der Wirkungsvariablen J_r als geradliniger Mittelwert der korrespondierenden klassischen Frequenz $\nu_{\tau_1 \dots \tau_s}$ ($\tau_r = n'_r - n''_r$) zwischen Anfangs- und Endzustand darstellen läßt:

$$\nu_{qu} = \int_0^1 \nu_{\tau_1 \dots \tau_r}(\lambda) d\lambda = \frac{1}{h} \int_0^1 \frac{dE}{d\lambda} d\lambda = \frac{1}{h} (E' - E''),$$

worin unter $\nu_{\tau_1 \dots \tau_r}(\lambda)$ die klassische Frequenz $\tau_1 \nu_1 + \dots + \tau_s \nu_s$ für eine mechanische Bahn verstanden ist, für welche die Wirkungsvariablen J_r die Werte haben

$$J_r = \{n''_r + \lambda(n'_r - n''_r)\} h, \quad r = 1 \dots s.$$

Indessen dürfte es kaum möglich sein, auf diese Weise zu einer theoretischen Ermittlung der genauen Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten zu gelangen. Diese heute noch ungelöste Frage kann wohl als eines der wichtigsten Probleme der Quantentheorie bezeichnet werden. Ansätze zu seiner Inangriffnahme sind vorhanden, da es gelungen ist, in speziellen Fällen die genauen Werte dieser Übergangswahrscheinlichkeiten zu ermitteln und gewisse Bedingungsgleichungen anzugeben, die von diesen Größen exakt erfüllt werden müssen (s. unten Ziff. 12).

Wie aus dem bisher Besprochenen hervorgeht, enthält die uns heute bekannte Formulierung des Korrespondenzprinzips keine Aussage über eine quantitative Gesetzmäßigkeit, sondern weist vielmehr auf einen allgemeinen physikalischen Zusammenhang hin zwischen den Periodizitätseigenschaften der Bewegung eines Atomsystems und dem Auftreten von mit Ausstrahlung verbundenen Quantensprüngen zwischen seinen stationären Zuständen. Es scheint, daß dieser Zusammenhang ein sehr tiefliegender ist, und daß ihm eine viel allgemeinere Geltung und Bedeutung zukommt als der Quantentheorie der Periodizitätssysteme. Dies geht auch daraus hervor, daß das Korrespondenzprinzip im Gegensatz zum Adiabatenprinzip seinem physikalischen Inhalt nach nicht unmittelbar an die Gültigkeit der klassischen Mechanik für die Bewegung in den stationären Zuständen eines Atomsystems gebunden ist und sich auch in zahlreichen Anwendungen auf kompliziertere Atome, bei denen die Quantentheorie der Periodizitätssysteme offenbar scheitert, als fruchtbar erwiesen hat. Man kann daher vielleicht hoffen, daß die weitere Entwicklung der Quantentheorie zu einer Verallgemeinerung und quantitativen Verschärfung des Korrespondenzprinzips führen wird. Hierzu dürfte es vor allem erforderlich sein, genauer physikalisch zu analysieren, inwieweit überhaupt von einer eindeutig bestimmten Bewegung der Teilchen des Atoms in seinen stationären Zuständen gesprochen werden kann (vgl. hierzu Ziff. 27)²⁾.

10. Anwendungsbeispiele für das Korrespondenzprinzip (Oszillator, Rotator, Zentralbahn). Das einfachste Anwendungsbeispiel für das Korrespondenzprinzip bildet der lineare harmonische Oszillator. Da hier in der Bewegung nur die Grundschiwingung, nicht aber die Oberschwingungen auftreten, folgt auf Grund des Korrespondenzprinzips sofort, daß hier nur Sprünge der Quantenzahl um eine Einheit spontan auftreten können (s. oben Ziff. 1), und daß die zugehörige Strahlung linear polarisiert ist. Weicht dagegen das Kraftfeld von der

¹⁾ H. A. KRAMERS, Dissert., Det danske Selsk. Skrifter, 8. Reihe, VI, 3, S. 327. 1919; vgl. auch N. BOHR, G. d. Q., S. 145.

²⁾ Durch die in Fußnote 1 am Beginn dieses Kapitels erwähnte neue Quantenmechanik sind diese Fragen inzwischen wesentlich weiter entwickelt worden; insbesondere kann das Problem der theoretischen Ermittlung der Übergangswahrscheinlichkeiten nunmehr als im Prinzip gelöst gelten.

quasielastischen (der Entfernung des schwingenden Teilchens vom Mittelpunkt proportionalen) Kraft ein wenig ab, so treten bei diesem schwach anharmonischen Oszillator auch die Oberschwingungen, zunächst die Oktave, auf, und es werden daher mit relativ geringer Häufigkeit, die dem Quadrat (bzw. einer höheren Potenz) der Stärke der zur quasielastischen Kraft hinzutretenden Störkraft proportional ist, auch Übergangsprozesse vorkommen, bei denen sich die Quantenzahl um 2 (bzw. um eine größere Zahl) ändert. Es ist bekannt, daß die bei den ultraroten Bandenspektren beobachteten Erscheinungen mit einer solchen Auffassung im besten Einklang stehen. Was den harmonischen, anisotropen Oszillator von zwei oder drei Freiheitsgraden betrifft, so führt hier das Korrespondenzprinzip zu dem Resultat, daß jeweils nur eine der Quantenzahlen sich ändern kann, und zwar um eine Einheit; ferner muß die hierbei emittierte Strahlung linear polarisiert sein in der Richtung, welcher die bei dem Übergangsprozeß sich ändernde Quantenzahl zugeordnet ist. Im entarteten Fall des ebenen oder räumlichen, isotropen, harmonischen Oszillators bleibt dagegen die Polarisation der emittierten Strahlung unbestimmt.

Wir wollen nunmehr die Ausstrahlung beim linearen, harmonischen Oszillator noch näher betrachten, da hier ein einfacher Ansatz für die genauen Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten sich von selbst darbietet. Nach der klassischen Theorie sind die Verhältnisse hier sehr einfach. Die Elongation x des schwingenden Teilchens mit der Ladung e und der Masse m aus der Gleichgewichtslage ist gegeben durch

$$x = A \cos(2\pi\nu t + \delta),$$

worin ν die vom Wert der Amplitude A unabhängige Eigenfrequenz des Oszillators bedeutet, und seine Energie

$$E = \frac{m}{2} \dot{x}^2 + \frac{m}{2} (2\pi\nu)^2 x^2$$

ergibt sich zu

$$E = \frac{m}{2} (2\pi\nu)^2 A^2.$$

Beachtet man, daß das elektrische Moment des Oszillators durch $e x$, also dessen Amplitude C durch $e A$ gegeben ist, so erhält man aus (57) für die klassische Ausstrahlung pro Zeiteinheit

$$-\frac{dE}{dt} = \frac{(2\pi\nu)^4}{3c^3} e^2 A^2$$

oder, indem man auf der rechten Seite die Energie E einführt,

$$-\frac{dE}{dt} = \frac{2e^2}{m} \frac{(2\pi\nu)^2}{3c^3} E.$$

Setzt man noch

$$\gamma = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{3c^3 m}, \quad (66)$$

so ergibt sich durch Integration $E = E_0 e^{-\gamma t}$. (67)

Die Energie des linearen, harmonischen Oszillators würde nach der klassischen Theorie infolge der Ausstrahlung exponentiell mit der Zeit abklingen. Die Dämpfungskonstante γ , deren reziproker Wert als Abklingungszeit bezeichnet werden kann, ist dabei durch (66) bestimmt.

Wenn wir nun nach der Häufigkeit der in der Quantentheorie an die Stelle der kontinuierlichen Energieabnahme tretenden diskontinuierlichen Prozesse

fragen, so muß im Einklang mit (58) für große Quantenzahlen n die Wahrscheinlichkeit A_{n-1}^n des spontanen Überganges vom Zustand n nach dem Zustand $n-1$ der Bedingung genügen

$$A_{n-1}^n h\nu \approx \gamma E,$$

worin für E die Energie des Anfangs-, des Endzustandes oder irgendeines Zwischenzustandes einzusetzen ist und γ wieder die durch (66) definierte Konstante bedeutet. Auf jeden Fall, unabhängig vom Wert der Energie des Oszillators im untersten Quantenzustand gilt für große n asymptotisch $E \approx n h\nu$, so daß für dieses Gebiet die Bedingung folgt

$$A_{n-1}^n \approx n\gamma.$$

Da für den untersten Zustand ($n=0$) die Übergangswahrscheinlichkeit A verschwinden muß, liegt es nahe, die Größe A_{n-1}^n beim linearen, harmonischen Oszillator für alle Werte von n als exakt gleich $n\gamma$ anzusetzen:

$$A_{n-1}^n = n\gamma. \quad (68)$$

Wir merken noch an, daß hieraus die Wahrscheinlichkeitskoeffizienten B_n^{n-1} der Absorption und B_{n-1}^n der induzierten Emission auf Grund von (16), (17) und der Gleichheit der Gewichte der stationären Zustände des Oszillators sich zu

$$B_n^{n-1} = B_{n-1}^n = \frac{c^3}{8\pi h\nu^3} A_{n-1}^n = \frac{\pi e^2}{3m h\nu} n \quad (69)$$

ergeben. Bestrahlt man eine große Zahl von Oszillatoren in einem bestimmten Zustand n mit Strahlung der Eigenfrequenz ν , so wird im Mittel pro Oszillator und pro Zeiteinheit dem Strahlungsfeld die Energie entzogen

$$\frac{dE}{dt} = (B_{n+1}^n - B_n^{n-1}) \rho_\nu h\nu = \frac{\pi e^2}{3m h\nu} [(n+1) - n] \rho_\nu h\nu = \frac{\pi e^2}{3m} \rho_\nu. \quad (70)$$

Derselbe Betrag für die absorbierte Energie folgt auch aus der klassischen Theorie. Für diese Betrachtung ist es wesentlich, daß den Übergängen von n nach $n+1$ und von n nach $n-1$ dieselbe Frequenz zukommt, und sie ist daher auf allgemeinere mechanische Systeme im Gebiet kleiner Quantenzahlen nicht ohne weiteres übertragbar.

Das nächst einfache Beispiel bildet der bereits in Ziff. 9 erwähnte Rotator, eine um ihren Mittelpunkt frei drehbare Stange (Hantel) mit dem Trägheitsmoment J und der Länge a , an deren Enden sich entgegengesetzt gleiche Ladungen $+e$ und $-e$ befinden mögen. Dieser Rotator ist in vielen zweiatomigen, heteropolaren Molekülen, insbesondere denen der Halogenwasserstoffe mit großer Annäherung realisiert. Es ist hier die zur Winkelgeschwindigkeit ω gehörige Energie E gleich

$$E = \frac{1}{2} J \omega^2,$$

so daß wegen des Fehlens einer potentiellen Energie in diesem Falle die Bedingung (46) die im stationären Zustand mit dem Wert n der Quantenzahl gültigen Relationen liefert:

$$E_n = \frac{1}{2} n h \frac{\omega_n}{2\pi}, \quad P_n = J \omega_n = \frac{n h}{2\pi}, \quad E_n = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 J}. \quad (71)$$

Daß das Impulsmoment P_n in den stationären Zuständen ein Multiplum von $\frac{h}{2\pi}$ sein muß, hätte auch direkt aus der Form

$$\oint p dq = n h$$

der Zustandsbedingung für Systeme von einem Freiheitsgrad entnommen werden können, da hier als Koordinate q der Drehungswinkel des Systems und als zu diesem kanonisch konjugierte Impulskoordinate das Impulsmoment P des Rotators fungiert und das Integral in unserem Fall von 0 bis 2π zu erstrecken ist. Die hier entwickelten Relationen (71) beruhen auf der Quantentheorie der Periodizitätssysteme in ihrer gewöhnlichen, auf den Zustandsbedingungen (II) basierenden Form. Wie bereits erwähnt, ist es indessen sehr wohl möglich, daß die Werte des Impulsmomentes des Rotators (in der Einheit $\frac{h}{2\pi}$) in Wahrheit „halbzahlig“ sind und auch die Energiewerte (abgesehen von einer evtl. noch hinzukommenden additiven Konstante) durch halbe Zahlen $n + \frac{1}{2}$ ausgedrückt werden können gemäß

$$P_n = \frac{(n + \frac{1}{2})h}{2\pi}, \quad E_n = \frac{(n + \frac{1}{2})^2 h^2}{8\pi^2 J} + \text{konst.} \quad (71')$$

In jedem Fall besteht hier der Bewegungstypus bloß in einer Rotation der Stange um den Schwerpunkt, so daß die Oberschwingungen in der Bewegung nicht auftreten. Daher führt hier das Korrespondenzprinzip zum Resultat, daß die Quantenzahl n des Impulsmomentes nur um 1 springen kann, und daß einem solchen Übergangsprozeß die Emission einer im Sinne der Rotation der geladenen Teilchen zirkular polarisierten Strahlung entspricht. Wir werden sogleich sehen, daß diese Auswahl- und Polarisationsregel für die Impulsquantenzahl eine weitgehende Verallgemeinerung für andere mechanische Systeme zuläßt.

Indem wir nun zur Betrachtung der Übergangswahrscheinlichkeiten beim Rotator übergehen, wollen wir die Lage der Rotationsebene der Bewegung als fest vorgegeben ansehen, um das System als von zwei Freiheitsgraden und nicht entartet annehmen zu können. Ist a die Länge des Rotators, so ist die Amplitude des elektrischen Momentes in jeder Richtung parallel der Rotationsebene gleich ea , also unabhängig von der Energie des Rotators. Es scheint deshalb in diesem Falle naturgemäß als den genauen Wert für die Übergangswahrscheinlichkeit A_{n-1}^n denjenigen anzunehmen, der durch Einsetzen der quantentheoretischen Frequenz ν_{n-1}^n in den aus der klassischen Theorie entnommenen Ausdruck (58) entsteht. Auf diese Weise ergibt sich wegen $|\mathcal{C}|^2 = e^2(a_x^2 + a_y^2) = 2e^2 a^2$

$$A_{n-1}^n = \frac{(2\pi)^4 \cdot 2e^2 a^2}{3hc^3} (\nu_{n-1}^n)^3 \quad (72)$$

und gemäß (61) bzw. (16):

$$B_n^{n-1} = B_{n-1}^n = \frac{1}{h^2} \frac{2\pi^3 \cdot 2e^2 a^2}{3} \quad (73)$$

Für ν_{n-1}^n ergibt sich auf Grund der Frequenzbedingung (I) bei Zugrundelegung der Energiewerte (71) bzw. (71'):

$$\nu_{n-1}^n = \frac{1}{h} [E_n - E_{n-1}] = \frac{h}{4\pi^2 J} (n + \frac{1}{2}) \quad (74)$$

bzw.

$$\nu_{n-1}^n = \frac{1}{h} [E_n - E_{n-1}] = \frac{h}{4\pi^2 J} n \quad (74')$$

Im zweiten Fall folgt aus (72) Proportionalität von A_{n-1}^n mit n^3 und es ergibt sich für $n = 0$ aus der Formel von selbst $A = 0$, während im ersten Fall, wo A_{n-1}^n proportional wird zu $(n + \frac{1}{2})^3$, für $n = 0$ der Wert $A = 0$ besonders fest-

gesetzt werden müßte. Es kann dies vielleicht als ein formales Argument für die halbzahlige Quantelung des Rotators gedeutet werden.

Betrachten wir nun als ein weiteres Beispiel die Bewegung eines Teilchens unter dem Einfluß einer Zentralkraft. Diese sog. Zentralbewegung ist eben und die Bahnkurve erfüllt im allgemeinen, nicht entarteten Fall einen Kreisring überall dicht. Sie läßt sich stets darstellen als rein periodische Bewegung mit der Umlaufzahl ν_r , der eine gleichförmige Drehung mit der zu ν_r im allgemeinen inkommensurablen Umlaufzahl ν_φ überlagert ist. Die Koordinaten x, y lassen sich demnach als Funktion der Zeit in der Form ausdrücken

$$\left. \begin{aligned} x + iy &= r e^{i\varphi} = \sum_{\tau=-\infty}^{+\infty} A_\tau e^{2\pi i(\tau w_r + w_\varphi)}, \\ w_r &= \nu_r t + \delta_r, w_\varphi = \nu_\varphi t + \delta_\varphi. \end{aligned} \right\} \quad (75)$$

Die zu den Winkelvariablen w_r und w_φ konjugierten Wirkungsvariablen sind gegeben durch

$$J_r = \oint p_r dr, \quad J_\varphi = \int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi p_\varphi,$$

da die Polarkoordinaten r, φ mit den zugehörigen Impulskoordinaten $p_r = m\dot{r}$ und $p_\varphi = m r^2 \dot{\varphi}$ hier Separationskoordinaten sind. Die Größe p_φ stellt das Impulsmoment des Teilchens um das Zentrum dar und ist während der Bewegung konstant. Die allgemeinen Zustandsbedingungen (II) für mehrfach periodische Systeme führen daher hier auf die spezielle, bereits oben in Gleichung (50) angegebene Form

$$\oint p_r dr = n_r h, \quad \int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi p_\varphi = k h. \quad (50)$$

Da in (75) die Frequenz ν_φ nicht in Oberschwingungen eingeht, können wir nun auf Grund des Korrespondenzprinzips schließen, daß bei einer Zentralbewegung die Impulsquantenzahl k nur um ± 1 springen kann:

$$\Delta k = \pm 1 \quad (76)$$

Dagegen ist die radiale Quantenzahl beliebiger Änderungen bei mit Emission von Strahlung verknüpften Übergangsprozessen fähig.

11. Erhaltung des Drehimpulses bei der Ausstrahlung. Richtungsquantelung. Ablenkung von Atomstrahlen in inhomogenen Kraftfeldern. Die wichtigste Anwendung des Korrespondenzprinzips betrifft das Verhalten der Drehimpulsquantenzahl bei der Ausstrahlung bei beliebigen Systemen. Wie in ds. Handb. Bd. V dargelegt, führt die Mechanik zu dem Resultat, daß bei jedem Atomsystem, dessen Bewegung überhaupt eine mehrfach periodische ist, bei Abwesenheit äußerer Kraftfelder und abgesehen von Fällen der Entartung das mit 2π multiplizierte resultierende Impulsmoment als eine Wirkungsvariable erscheint. Daher verlangen die Zustandsbedingungen (II), daß das resultierende Impulsmoment P des Systems (abgesehen von Fällen der Entartung) ein ganzzahliges Multiplum von $\frac{h}{2\pi}$ ist:

$$P = j \frac{h}{2\pi}. \quad (77)$$

Die dieser Impulsquantenzahl entsprechende Grundperiode ν_j erscheint in der Bewegung des Systems nur als Überlagerung einer gleichförmigen Drehung um die Achse des resultierenden Impulses über eine Bewegung mit anderen Grundperioden (ds. Handb. Bd. V). Sind x und y die Koordinaten in einer Ebene senk-

recht zu dieser Achse, z die Koordinate parallel dieser Achse, so gelten die Fourierdarstellungen

$$x + iy = r e^{i\varphi} = \sum_{\tau=-\infty}^{+\infty} A_{\tau_1 \dots \tau_{f-1}} e^{2\pi i(\tau_1 w_1 + \dots + \tau_{f-1} w_{f-1} + w_\varphi)}$$

$$z = \sum_{\tau_r=-\infty}^{+\infty} B_\tau e^{2\pi i(\tau_1 w_r + \dots + \tau_{f-1} w_{f-1})} \quad (78)$$

mit

$$w_r = \nu_r t + \delta_r; w_\varphi = \nu_\varphi t + \delta_\varphi.$$

Durch die überlagerte Drehung zerfällt demnach jede ursprüngliche Partialschwingung mit der Frequenz ν in eine links- und eine rechtszirkuläre Schwingung mit den Frequenzen $\nu + \nu_j$ und $\nu - \nu_j$ in der Ebene senkrecht zur Impulsachse und eine lineare Schwingung mit der ursprünglichen Frequenz parallel dieser Achse. Auf Grund des Korrespondenzprinzips folgt daher für diesen Fall: Die Impulsquantenzahl eines Atoms (bei Abwesenheit äußerer Kraftfelder) kann sich bei den mit Ausstrahlung verbundenen Übergangsprozessen nicht um mehr als eine Einheit ändern:

$$\Delta j = 0, \pm 1. \quad (79)$$

Den Quantensprüngen mit $\Delta j = 0$ entspricht dabei die Emission einer linear polarisierten Strahlung, denen mit $\Delta j = \pm 1$, die einer zirkular polarisierten Strahlung, wie sie gemäß der klassischen Theorie von einer parallel der Impulsachse bzw. in der Ebene senkrecht zu der Achse links oder rechts zirkular schwingenden elektrischen Ladung erzeugt würde. Gelangt die Strahlung von sehr vielen Atomen mit allen möglichen räumlichen Orientierungen ihrer Impulsachsen zur Beobachtung, so kann allerdings diese Polarisation der emittierten Strahlung praktisch nicht zur Geltung kommen. Auch bedarf diese Betrachtung noch einer Ergänzung für den Fall der Anregung der betreffenden Spektrallinien durch polarisiertes Licht, auf die wir später zurückkommen werden (Ziff. 18).

Die hier besprochene, zuerst von BOHR¹⁾ gegebene korrespondenzmäßige Begründung der Auswahlregel (79) für die Impulsquantenzahl beruht zunächst auf einer Anwendung der Mechanik und der Quantentheorie der mehrfach periodischen Systeme. Wir müssen jedoch dieser Regel eine allgemeinere Geltung zusprechen als der Theorie der Periodizitätssysteme, da von der Mechanik nur die Existenz eines dem resultierenden Drehimpuls des Atoms entsprechenden Integrals und die Symmetrie des Systems um die Impulsachse benutzt wurde, welche den Bewegungstypus der überlagerten gleichförmigen Drehung bedingt. Jedoch werden wir sehen, daß entgegen den Zustandsbedingungen (II) für mehrfach periodische Systeme für die Impulsquantenzahl j von Atomen mit mehreren Elektronen auch halbzahlige Werte zugelassen werden müssen. Die Auswahlregel $\Delta j = 0, \pm 1$ für die Gesamtimpulsquantenzahl hat sich indessen auch bei den Spektren dieser Atome aufs beste bewährt. Wir sehen überdies, daß im speziellen Fall von ebenen Bewegungen eines einzigen Teilchens der Sprung $\Delta j = 0$ gemäß (78) auszuschließen ist, da hier die Komponente z der Bewegung parallel der Impulsachse identisch verschwindet, im Einklang mit der Auswahlregel (76) für die azimutale Quantenzahl k bei einer Zentralbewegung, die ja hier die Rolle der Impulsquantenzahl spielt.

Analoges wie für das Gesamtimpulsmoment eines Atoms bei Abwesenheit von äußeren Kraftfeldern gilt in einem äußeren axialsymmetrischen Kraftfeld für die Komponente des Impulsmomentes des Atoms parallel dem Feld. Unter

¹⁾ N. BOHR, Q. d. L., Teil I, S. 45–47.

einem axialsymmetrischen Kraftfeld, sei es elektrisch oder magnetisch, homogen oder inhomogen, ist dabei ein solches verstanden, bei dem die potentielle Energie des Atoms zum äußeren Feld von dem um die Feldachse gezählten Azimut seiner räumlichen Orientierung unabhängig ist. Es ist dann die Komponente Q des Drehimpulses des Atoms parallel zum Feld zeitlich konstant; sie fungiert nach Multiplikation mit 2π als eine Wirkungsvariable des Systems; sie ist daher in den stationären Zuständen des Atoms zu quanteln gemäß

$$Q = m \frac{h}{2\pi}. \quad (80)$$

(In einem äußeren Magnetfeld ist die Bedeutung von Q etwas modifiziert; vgl. Ziff. 24) Auch für die Quanzenzahl m müssen bei Atomen mit mehreren Elektronen in gewissen Fällen halbzahlige Werte zugelassen werden. Die dieser Quantenzahl korrespondierende Grundfrequenz ν_m tritt in der Bewegung des Systems nur als eine (über eine Bewegung mit anderen Grundfrequenzen) überlagerte gleichförmige Drehung auf (ds. Handb. Bd. V). Die Fourierdarstellung der Bewegung ist ganz analog zu (78), nur müssen hier unter x und y Koordinaten in einer Ebene senkrecht zur Feldachse, unter z die Koordinate parallel dieser Achse verstanden werden, und es ist ν_j durch ν_m zu ersetzen. Auf Grund des Korrespondenzprinzips folgt daher eine zu (79) analoge Auswahl- und Polarisationsregel, jedoch mit dem Unterschied, daß die Polarisation nunmehr auch bei Vorhandensein vieler Atome zur Beobachtung gelangt, da durch das Feld eine Richtung ausgezeichnet ist. Wir können diese Auswahl- und Polarisationsregel schreiben

$$\left. \begin{aligned} \Delta m &= 0, & \pi\text{-Komponente,} \\ \Delta m &= \pm 1, & \sigma\text{-Komponenten.} \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

Hierin ist unter π - („parallel“) Komponente eine Spektrallinie verstanden, welche dieselbe Polarisation und Abhängigkeit der Intensität von der Richtung aufweist wie die Strahlung, welche gemäß der klassischen Theorie von einer parallel dem äußeren Feld schwingenden Ladung emittiert würde; ebenso hat eine σ - („senkrecht“) Komponente dieselbe Polarisation und Abhängigkeit der Intensität von der Richtung, wie sie das gemäß der klassischen Theorie von einer in der Ebene senkrecht zur Feldachse links- bzw. rechtszirkular harmonisch schwingenden elektrischen Ladung emittierte Licht aufweisen würde. Eine π -Komponente hat bei Beobachtungsrichtung senkrecht zur Feldrichtung (transversale Beobachtung) einen parallel zum Feld linear schwingenden elektrischen Vektor, bei einer Beobachtungsrichtung parallel zum Feld aber verschwindende Intensität. Dagegen schwingt eine σ -Komponente bei transversaler Beobachtung senkrecht zum Feld und ist bei longitudinaler Beobachtung links- bzw. rechtszirkular polarisiert.

Im Falle eines äußeren elektrischen (homogenen oder inhomogenen, aber axialsymmetrischen) Feldes kommt jedoch noch ein besonderer Umstand hinzu. Hier ändert sich die potentielle Energie nicht, wenn man die Geschwindigkeiten und damit den Umlaufssinn aller Elektronen im Atom umkehrt, und auch die Bewegungsgleichungen bleiben dabei erfüllt, da hier im Gegensatz zum Fall des Magnetfeldes die Kräfte nicht explizite von der Geschwindigkeit abhängen. Das bedeutet aber, die Energie des Atoms ist bei zueinander entgegengesetzten Orientierungen desselben die gleiche, sie hat in solchen stationären Zuständen denselben Wert, die sich nur durch das Vorzeichen von m unterscheiden. Zu jeder linkszirkularen σ -Komponente, die einem Übergang der Quantenzahl m vom Wert m nach $m - 1$ entspricht, gibt es daher auf Grund der Frequenzbedingung (I) im Fall des elektrischen Feldes eine rechtszirkulare σ -Komponente

mit derselben Frequenz, welche den Werten $-m$ und $-(m-1)$ der Quantenzahl m im Anfangs- und Endzustand entspricht. Beobachtet man daher das Licht, welches von einer großen Zahl von Atomen mit allen quantentheoretisch möglichen räumlichen Orientierungen emittiert wird, so wird im elektrischen Feld die Polarisierung einer jeden σ -Komponente zwar noch immer bei transversaler Beobachtung linear und (bezogen auf den elektrischen Vektor des Lichtes) senkrecht zum Feld sein, bei longitudinaler Beobachtung wird jedoch die Polarisierung der σ -Komponenten hier unbestimmt und im allgemeinen elliptisch sein. Wie sich die Verhältnisse in diesem Fall bei Anregung der betreffenden Spektrallinie durch polarisiertes Licht gestalten, wird in Ziff. 18 erörtert werden.

Während die bisher besprochene Begründung der Auswahl- und Polarisationsregeln (79) und (81) auf dem Korrespondenzprinzip fußt, ist gleichzeitig von BOHR¹⁾ und RUBINOWICZ²⁾ noch eine andere Methode ihrer Herleitung angegeben worden, die auf einer Betrachtung der Erhaltung des Drehimpulses bei der Ausstrahlung beruht. Gemäß der klassischen Theorie ist bei der Emission von Strahlung, etwa durch ein harmonisch schwingendes Teilchen, das Verhältnis des ausgestrahlten

Drehimpulses ΔP zur ausgestrahlten Energie ΔE höchstens gleich $\frac{1}{2\pi\nu}$. Dieser

Maximalwert des Quotienten $\frac{\Delta P}{\Delta E}$ wird erreicht bei einer zirkularen Schwingung

des emittierenden Teilchens, während bei einer linearen Schwingung kein Drehimpuls ausgestrahlt wird. Wenn wir nun annehmen, daß in der Quantentheorie der klassische Zusammenhang zwischen ausgestrahltem Impulsmoment, ausgestrahlter Energie und Polarisierung der emittierten Strahlung bestehen bleibt, so folgt zunächst, da ja pro Elementarprozeß die Energie $\Delta E = h\nu$ vom Atom abgegeben wird, daß die Impulsänderung ΔP des Atoms bei einem solchen Prozeß

nicht mehr als $\frac{h\nu}{2\pi\nu} = \frac{h}{2\pi}$ betragen kann. Da ferner aus einfachen geometrischen

Gründen die Änderung des absoluten Betrages des Impulsvektors des Atoms stets kleiner ist als der absolute Betrag der vektoriellen Änderung des Impulses, so folgt zunächst die Auswahlregel für die Impulsquantenzahl j , nach der sich diese nicht um mehr als 1 ändern kann. Ist ihre Änderung gerade gleich 1, so muß der Impulsvektor des Atoms vor und nach dem Übergangsprozeß dieselbe Richtung haben, damit der Betrag ΔP des vom Atom an die Strahlung abgegebenen Impulses nicht größer wird als $\frac{h}{2\pi}$. Es ist dies ein

Ergebnis, welches über die aus dem Korrespondenzprinzip gezogenen Folgerungen hinausgeht. Es folgt ferner gemäß dem oben Gesagten sogleich, daß dem Fall $\Delta j = \pm 1$ zirkuläre Polarisierung der emittierten Strahlung entspricht. Nicht so ganz eindeutig ist vom Standpunkt der Erhaltung des Drehimpulses aus der Schluß auf lineare Polarisierung der emittierten Strahlung im Fall $\Delta j = 0$, da auch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen ist, daß das Impulsmoment des Atoms bei ungeänderter absoluter Größe bei der Ausstrahlung seine Richtung ändern könnte. Hier muß man sich von diesem Standpunkt aus mit etwas künstlichen Zusatzbetrachtungen helfen, während das Korrespondenzprinzip direkt zum Ziel führte. Ganz ähnlich gestalten sich die Verhältnisse bei Vorhandensein eines axialsymmetrischen äußeren Kraftfeldes, da hier die Komponente des Impulsmomentes des Atoms parallel zur Achse des Feldes von diesem nicht beeinflußt wird und daher für sie bei den Ausstrahlungsprozessen

¹⁾ N. BOHR, Q. d. L., Teil I, S. 47, 48.

²⁾ A. RUBINOWICZ, Phys. ZS. Bd. 19, S. 441 u. 465. 1918. Vgl. hierzu auch A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl.

der Erhaltungssatz gelten muß. Für die Quantenzahl m , welche die betrachtete Impulskomponente festlegt, folgt daher wieder die Auswahlregel $\Delta m = 0, \pm 1$ sowie die σ -Polarisation der bei den Übergangsprozessen mit $\Delta m = \pm 1$ emittierten Strahlung. Im Fall $\Delta m = 0$ wäre auch hier zunächst die Möglichkeit einer Änderung der Richtung des Impulsvektors bei ungeändertem Winkel desselben mit der Feldrichtung ins Auge zu fassen. Man könnte aber aus Symmetriegründen auch vom Standpunkt der Erhaltung des Drehimpulses aus als einfachste Möglichkeit die vom Korrespondenzprinzip geforderte π -Polarisation der den Übergangsprozessen mit $\Delta m = 0$ entsprechenden Strahlung ansehen.

Über die Bewegung im Fall des axialsymmetrischen äußeren Feldes wurde bisher nur angenommen, daß sie aus der Überlagerung einer gleichförmigen Drehung mit der Grundfrequenz ν_m um die Feldachse über eine Bewegung mit anderen Grundfrequenzen ν besteht. Betrachten wir jedoch nunmehr den Fall, daß das äußere Feld hinreichend schwach ist, so daß ν_m klein ist gegenüber ursprünglich vorhandenen Frequenzen ν . Ist das Ausgangssystem, abgesehen von seiner willkürlichen Orientierung im Raum, nicht entartet, so wird hier gemäß allgemeinen Ergebnissen der Störungstheorie die Gestalt der Bahn nur periodische Schwankungen mit kleinen, zur Feldstärke proportionalen Amplituden erleiden. Von diesen können wir hier ganz absehen und nur die säkulare Störung, das ist in unserem Fall die überlagerte Drehung um die Feldachse, ins Auge fassen. Es sei noch bemerkt, daß der hier betrachtete Fall des „schwachen“ Feldes statt durch die Bedingung $\nu_m \ll \nu$ zufolge des Korrespondenzprinzips auch dadurch charakterisiert werden kann, daß die Aufspaltung der vom System emittierten Spektrallinien im äußeren Kraftfeld klein ist gegenüber dem Abstand benachbarter Linien des bei Abwesenheit des äußeren Kraftfeldes emittierten Spektrums. Wir werden nun in einem „schwachen“ axialsymmetrischen Feld neben der Zustandsbedingung (80) für die Komponente des Impulsmomentes parallel dem Feld bei Fehlen höherer Entartung auch die Bedingung (77) beizubehalten haben, die den Wert des gesamten Impulsmomentes selbst festlegt. Der Winkel Θ zwischen der Richtung dieses Impulsmomentes und der des Feldes kann also in den stationären Zuständen nur bestimmte Werte annehmen, die gegeben sind durch

$$\cos \Theta = \frac{m}{j}. \quad (82)$$

Es folgt hieraus zugleich, daß (bei schwachem Feld) stets

$$|m| \leq j \quad (83)$$

sein muß. Der Wert $m = j$ entspricht der Parallelstellung der Atomachse (Impulsachse) zum Feld, $m = -j$ der entgegengesetzten Lage, $m = 0$ der Querstellung (Senkrechtstellung) der Atomachse zum Feld. Für halbzahliges m (und j) kann der letztere Fall offenbar nicht eintreten. Man bezeichnet das Vorhandensein von bestimmten quantenmäßig ausgezeichneten räumlichen Orientierungen des Atoms in einem äußeren Kraftfeld als Richtungsquantelung. Dieses Resultat wurde zuerst von SOMMERFELD und DEBYE¹⁾ im Falle des Zeemaneffektes des Wasserstoffatoms aus der Quantentheorie abgeleitet.

Wir wollen hier noch einige Angaben machen über den Fall, daß das äußere Feld ein homogenes Magnetfeld ist, soweit dies für das Verständnis der allgemeinen Betrachtungen dieses Kapitels erforderlich ist. Genauer werden die hier herrschenden Verhältnisse in Verbindung mit der Systematik der Spektren erörtert werden (Ziff. 24 und 36). Wir beschränken uns hier auf

¹⁾ A. SOMMERFELD, Phys. ZS. Bd. 17, S. 491. 1916; P. DEBYE, ebenda Bd. 17, S. 507. 1916.

den Fall eines im oben definierten Sinne schwachen Magnetfeldes. Dann hat ein Atom ein bestimmtes magnetisches Moment M , das zu seiner Impulsachse parallel ist und von dessen Beeinflussung durch das äußere Magnetfeld wir absehen können. Ist Θ wieder der Winkel der Atomachse mit der Feldrichtung und H die Feldstärke, so ist die Energieänderung des Atoms bei adiabatischer Herstellung des Feldes gleich

$$E = -MH \cos \Theta, \quad (84)$$

hat also denselben Wert wie die potentielle Energie einer Magnethöhle vom Moment M im Felde. Nach der klassischen Theorie wäre das Verhältnis von magnetischem und Impulsmoment

$$\frac{M}{P} = \frac{e}{2m_0c}, \quad (85)$$

wenn $\frac{e}{m_0}$ die spezifische Ladung des Elektrons bedeutet. Dabei ist vorausgesetzt, daß der Beitrag der Kerne zum Impulsmoment des Systems zu vernachlässigen ist¹⁾; dies ist bei Systemen mit einem einzigen Kern stets erlaubt, jedoch nicht bei mehratomigen Molekülen. Merkwürdigerweise hat sich jedoch gezeigt, daß an der einfachen Beziehung (85) zwischen magnetischem und Impulsmoment auch bei einatomigen Systemen nicht allgemein festgehalten werden kann, sondern daß das Verhältnis $\frac{M}{P}$ von magnetischem und mechanischem Moment sich von seinem klassischen Wert (85) im allgemeinen durch einen Faktor g unterscheidet, der für den betreffenden stationären Zustand des ungestörten Atoms charakteristisch ist. Wir haben demnach (85) zu erweitern gemäß

$$\frac{M}{P} = \frac{e}{2m_0c} g. \quad (86)$$

Setzen wir für P hierin seinen Wert (77) ein, so erhalten wir

$$M = M_0 g j, \quad (87)$$

worin das universelle magnetische Moment M_0 ein Bohrsches Magneton genannt wird und gegeben ist durch

$$M_0 = \frac{eh}{4\pi m_0c}. \quad (88)$$

Sein numerischer Wert beträgt 5580 für das Mol. Für die Energie im Magnetfeld ergibt sich demnach durch Einsetzen von (82) und (87) in (84) der Wert

$$E = mg \cdot h o_H, \quad (89)$$

worin m die Quantenzahl der Impulskomponente parallel dem Feld bedeutet und die Größe o_H bestimmt ist durch

$$h o_H = M_0 H, \quad (90)$$

woraus sich zufolge von (88) ergibt

$$o_H = \frac{|e|H}{4\pi m_0c}. \quad (91)$$

Das negative Vorzeichen in (84) ist dabei durch das negative Vorzeichen der Elektronenladung kompensiert, welches zur Folge hat, daß magnetisches und mechanisches Moment entgegengesetzt gerichtet sind.

¹⁾ Über den Einfluß der Abhängigkeit der Elektronenmasse von der Geschwindigkeit auf diesen Wert vgl. Ziff. 24.

Es wird demnach zufolge von (89) jeder Energiewert (Spektralterm) des ungestörten Atoms in einem äußeren Magnetfeld in eine äquidistante Reihe von Werten aufgespalten, von denen jeder einer quantenmäßig möglichen Orientierung des Atoms im Felde entspricht. Gemäß (83) beträgt die Anzahl dieser Orientierungen $2j + 1$, indem m die Werte $-j, -(j-1), -1, 0, 1, \dots, j$ bzw. bei halbzahligem j die Werte $-j, -(j-1), \dots, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots, (j-1), j$ annehmen kann. Man sieht hieraus weiter, daß infolge (89) die Energiewerte des Atoms im Felde symmetrisch zum betreffenden Energiewert des ungestörten Atoms liegen. Die physikalische Bedeutung der Größe o_H ergibt sich auf Grund der Bemerkung, daß man gemäß der allgemein gültigen Relation (44) die Größe ω_m der Umlaufszahl der überlagerten Drehung um die Feldachse durch Differentiation der Energie nach der zur Quantenzahl m gehörigen Wirkungsvariable, also $h\omega_m$ durch formales Differenzieren von E nach der Quantenzahl m erhält. Demnach ist ω_m gegeben durch

$$\omega_m = g o_H. \quad (92)$$

In Fällen, wo $g = 1$ ist und der klassische Wert (85) des Quotienten von magnetischem Moment und Impulsmoment realisiert ist, folgt demnach $\omega_m = o_H$. In der Tat gilt gemäß der klassischen Theorie für ein System, das aus einem einzigen Kern mit zu vernachlässigender Bewegung und einer Anzahl von Elektronen mit einem bestimmten Wert von $\frac{e}{m}$ und von ihren Abständen ab-

hängigen Wechselwirkungskräften besteht, ein allgemeines Theorem von LARMOR. Dieses besagt, daß unter diesen Voraussetzungen die Wirkung des Magnetfeldes einfach in einer überlagerten Drehung von der Umlaufszahl (91) besteht. Auch bei unserer allgemeineren, zum Wert (92) der Drehungszahl führenden Betrachtung, bei der eine einfache überlagerte Drehung zunächst nur in „schwachen“ Feldern und als säkulare Störung (d. h. abgesehen von kleinen kurzperiodischen Störungen) als realisiert angenommen wird, bleibt jedoch bestehen, daß der Wert ω_m der Frequenz der überlagerten Drehung nicht von der Quantenzahl m , das ist der Orientierung des Atoms im Magnetfeld, abhängt. Dieser Umstand ist, im Gegensatz zu dem einfachen Bewegungstypus der säkularen Störung und der aus ihm folgenden Auswahlregel (81), für das homogene Magnetfeld charakteristisch und würde in allgemeineren axialsymmetrischen Feldern nicht mehr zu Recht bestehen.

Die Herleitung des LARMORSchen Theorems sowie der Vergleich der aus den Werten (89) für die Energie im Magnetfeld zu ziehenden Folgerungen mit den spektroskopischen Erfahrungstatsachen (Zeemaneffekt) und magnetischen Messungen wird weiter unten näher diskutiert werden. Hier möge noch eine allgemeine experimentelle Untersuchungsmethode besprochen werden, die von STERN und GERLACH¹⁾ herrührt und die Ablenkung von Atomstrahlen in inhomogenen Kraftfeldern, insbesondere Magnetfeldern, betrifft. Betrachten wir ein „schwaches“ Magnetfeld, so erfährt ein Atom mit dem Moment M in einem Feld mit der vom Ort abhängigen Feldstärke \mathfrak{H} eine Kraft

$$\mathfrak{R} = (M \text{ grad}) \mathfrak{H}, \quad (93)$$

wenn wir hierin M und \mathfrak{H} als Vektoren denken.

Wegen der Larmordrehung ist nun im Mittel nur die Komponente von M parallel der Feldstärke wirksam, die wir gleich $M \cos \Theta$ setzen können, wenn Θ

¹⁾ O. STERN, ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 249. 1922; W. GERLACH u. O. STERN, ebenda Bd. 8, S. 110; Bd. 9, S. 349, 353. 1922; Ann. d. Phys. Bd. 74, S. 673. 1924; W. GERLACH, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 163. 1925.

wieder den Winkel zwischen Feldachse und Atomachse bedeutet. Führen wir die Änderung $\frac{\partial \xi}{\partial s}$ des Vektors ξ beim Fortschreiten längs der ursprünglichen Richtung von ξ ein, so ist daher (93) gleichbedeutend mit

$$\mathfrak{R} = M \cos \Theta \frac{\partial \xi}{\partial s}. \quad (93 \text{ a})$$

Besonders einfach liegen die Verhältnisse längs schneidenförmiger Polschuhe eines Elektromagneten, weil hier $\frac{\partial \xi}{\partial s}$ die Richtung von ξ hat. Nach der klassischen Theorie wären nun alle möglichen Werte des Winkels Θ realisiert, also ein kontinuierlicher Bereich von Ablenkungen zwischen zwei Grenzen zu erwarten, die der ablenkenden Kraft $+M \frac{\partial \xi}{\partial s}$ und $-M \frac{\partial \xi}{\partial s}$ in der parallelen und antiparallelen Stellung der Atome entsprechen. Nach der Quantentheorie kann dagegen $\cos \Theta$ nur die durch (82) gegebenen rationalen Werte $\frac{m}{j}$ annehmen, so daß bei bestimmter Geschwindigkeit der Atome nur bestimmte, diskrete Werte der Ablenkungen zu erwarten sind. Der Versuch entschied nun zugunsten der Quantentheorie. Insbesondere ergab sich beim Silberatom das Fehlen von unabgelenkten Atomen, die der Senkrechtstellung ($\cos \Theta = 0$) entsprechen würden; es waren vielmehr nur zwei allein durch das Vorzeichen unterschiedene Ablenkungen vorhanden, die einem Wert von einem Magneton für M entsprechen. Man kann demnach von einer direkten experimentellen Bestätigung der Richtungsquantelung sprechen.

Es sei hier noch eine rein energetische Deutungsmöglichkeit des STERN-GERLACHSchen Versuches hervorgehoben. Diese fußt auf der Schreibweise

$$\mathfrak{R} = \text{grad}(\mathfrak{M}\xi) = -\text{grad} E \quad (94)$$

für die ablenkende Kraft, in der E die in (84) eingeführte Energie des Atoms im Feld bedeutet und die wegen der Wirbelfreiheit des äußeren Feldes ξ mit (93) übereinstimmt. Der physikalische Sinn des Ausdrucks (94) für die ablenkende Kraft erkennt man durch Betrachtung des Falles, daß ein Atom sich adiabatisch (im Sinne der Ziff. 7) aus einem Raum mit einem gewissen Wert der Feldstärke ξ in einen solchen mit einem anderen Wert derselben bewegt. Die Bedingung der Adiabasie ist dann erfüllt, wenn die Feldstärke am Ort des Atoms sich während einer Larmorperiode $1/\omega_H$ nur wenig verändert hat. Offenbar kann dann die Änderung der kinetischen Energie des Atoms nur auf Kosten der Änderung seiner Energie E im äußeren Kraftfeld erfolgen. Sind daher die Energiewerte in einem äußeren Kraftfeld bekannt, so erhält man allgemein die Größe der ablenkenden Kraft gemäß

$$\mathfrak{R} = -\text{grad} E,$$

wenn man in den Energiewerten die Intensität des äußeren Kraftfeldes als Ortsfunktion betrachtet. Dies gilt nicht nur für ein magnetisches, sondern für ein Kraftfeld beliebiger Art. So entspricht einer dem Quadrat der elektrischen Feldstärke proportionalen Energieänderung eine dem Produkt aus der Feldstärke und dem Gradienten der Feldstärke proportionale ablenkende Kraft, während eine dem ersten Differentialquotienten der Feldstärke proportionale Energieänderung zu einer dem zweiten räumlichen Differentialquotienten der Feldstärke proportionalen Ablenkung der Atomstrahlen Anlaß gibt. Man kann somit aus der Ablenkung der Atomstrahlen in äußeren Kraftfeldern direkt auf die

Energie des Atoms relativ zu diesen Feldern Schlüsse ziehen. Es sind hier überdies die Absolutwerte der Energie maßgebend, während aus spektroskopischen Beobachtungen sich auf Grund der Frequenzbedingung (I) sich zunächst nur Differenzen der Energiewerte in zwei stationären Zuständen ergeben.

Ein Umstand, welcher beim ersten Anblick Schwierigkeiten darzubieten scheint und der von EINSTEIN und EHRENFEST¹⁾ sowie von BOHR²⁾ diskutiert wurde, ist das Zustandekommen der raschen Einstellung der Atome in die quantenmäßig erlaubten Orientierungen, die in dem Versuch von STERN und GERLACH zutage tritt. Diese Einstellung scheint ebensowenig wie die von Emission oder Absorption von Strahlung begleiteten Übergangsprozesse zwischen den stationären Zuständen des Atoms mittels der gewöhnlichen mechanischen und kinematischen Begriffe beschreibbar zu sein. Die natürlichste Annahme über die Einstellungsgeschwindigkeit scheint uns die, daß bei Eintritt der Atome in das Magnetfeld die Energiewerte (84) zu ihrer Herstellung eine Zeit von der Größenordnung der Larmorperiode bedürfen, und daß es stets dann erlaubt ist, die Ablenkung der Atome in einem bestimmten Zeitmoment gemäß (93a) zu berechnen, wenn der Wert der Feldstärke am Ort des Atoms sich in einer Zeit von der Größenordnung der Larmorperiode nur wenig ändert.

12. Spektroskopische Stabilität. Intensitätsregeln für die Linienkomponenten in achsensymmetrischen Kraftfeldern. Das Verhalten der Intensität und Polarisation von Spektrallinien, wenn das emittierende Atom aus einem entarteten in ein nicht entartetes System übergeht, ist von besonderer Bedeutung, da es Anhaltspunkte für das Problem der theoretischen Ermittlung der genauen Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten zu liefern verspricht. Dabei werden, wie bereits verschiedentlich erwähnt, die ursprünglichen Quantenzustände des Atoms in eine Anzahl von benachbarten Zuständen und daher auch die Linien des ursprünglichen Spektrums in eine Anzahl von Komponenten aufgespalten. Die erste Frage, die hier entsteht, ist die, ob die Gesamtintensität der Linie, das ist die Summe der Intensitäten der einzelnen Komponenten, sich beim Einschalten des die Entartung aufhebenden Zusatzfeldes diskontinuierlich ändert. Hierzu ist zunächst zu bemerken, daß diese Gesamtintensität wesentlich von der relativen Anzahl der Atome in den verschiedenen stationären Zuständen, in die ein ursprünglich vorhandener Quantenzustand zerfällt, und somit von den Anregungsverhältnissen abhängen kann. Ein besonders einfacher Fall ist jedoch der, daß die Zahl der Atome in den verschiedenen aus einem ursprünglichen Zustand entstehenden Zuständen sich wie die statistischen Gewichte dieser Zustände verhalten, also bei Fehlen einer weiteren Entartung einfach einander gleich sind. Wir werden in diesem Fall kurz von „natürlicher Anregung“ sprechen. Es scheint nun naturgemäß, zu verlangen, daß bei natürlicher Anregung die Gesamtintensität der Linie sich bei Aufhebung der Entartung durch ein äußeres Kraftfeld stetig ändern soll. Es involviert dies eine Relation zwischen den Übergangswahrscheinlichkeiten im entarteten Fall und denen bei Vorhandensein eines schwachen, die Entartung aufhebenden Zusatzfeldes, wobei der Stärke dieses Feldes proportionale Größen vernachlässigt werden. Es mögen mit n_1 und n_1' die Werte der Quantenzahlen

¹⁾ A. EINSTEIN u. P. EHRENFEST, ZS. f. Phys. Bd. 11, S. 31. 1922.

²⁾ N. BOHR, G. d. Q., S. 149, Anm. 1. — Es wird an dieser Stelle der von der im Text vertretenen Auffassung abweichende Standpunkt eingenommen, daß die Einstellungszeit der Atome von der Größenordnung der mittleren Lebensdauer der angeregten Atome sei. Eine solche Annahme scheint uns jedoch schwer vereinbar zu sein mit den weiter unten in Ziff. 13 besprochenen Versuchen über den Starkeffekt, aus denen hervorgeht, daß die Herstellung der Energiewerte eines Atoms in einem äußeren Kraftfeld eine im Vergleich mit der mittleren Lebensdauer der Zustände des Atoms kurze Zeit erfordert.

im Anfangs- und Endzustand des entarteten Atoms bezeichnet werden, und es mögen m' und m'' alle Werte der bei Fortfall der Entartung hinzukommenden Quantenzahl durchlaufen, die bei gegebenen n_r bzw. n_r'' möglich sind; ferner sei g_{n_r} das statistische Gewicht des Anfangszustandes im Entartungsfall, das mit der Anzahl der zugehörigen Werte von m' übereinstimmt, und $A_{n_r}^{m'}$ die Übergangswahrscheinlichkeit im entarteten, $A_{n_r}^{m', m''}$ die im nicht entarteten Fall. Dann muß also gemäß unserer Stabilitätsforderung bei natürlicher Anregung die Relation gelten

$$g_{n_r} A_{n_r}^{m'} = \sum_{m', m''} A_{n_r}^{m', m''}. \quad (95)$$

Weitere Aussagen lassen sich machen, wenn die säkulare Störung, welche durch das die Entartung beseitigende Zusatzfeld hervorgebracht wird, speziell in einer überlagerten Drehung um eine ausgezeichnete Achse besteht, wie es bei einem äußeren axialsymmetrischen Kraftfeld der Fall ist. Wir nehmen das Feld als „schwach“ im Sinne der vorigen Ziffer an und betrachten zunächst die Amplituden \mathfrak{C}_τ der den Linienkomponenten mit $\Delta m = 0$ und ± 1 korrespondierenden Schwingungen des elektrischen Momentes, die sich nach der klassischen Theorie ergeben würden. Wir müssen dann jede bei Abwesenheit des Feldes vorhandene Schwingung des elektrischen Momentes in eine Schwingung parallel zur Feldachse sowie in eine rechts- und eine linkszirkuläre Schwingung in der Ebene senkrecht zur Feldachse zerlegen. Überlagert sich nun der Ausgangsbewegung eine gleichförmige Drehung um die Feldachse, so wird die Gestalt der Bahnkurven nicht geändert, ferner bleiben auch die Amplituden der betrachteten drei Schwingungen, in welche die ursprüngliche Schwingung zerlegt wurde, ungeändert. Nur ihre Frequenzen werden etwas gegeneinander verstimmt, indem die der linearen Schwingung unverändert bleibt (Frequenz ν , $\Delta m = 0$ korrespondierend), während die der links- bzw. rechtszirkulären um die Größe ν_m der Frequenz der überlagerten Drehung vermehrt bzw. vermindert wird (Frequenzen $\nu + \nu_m$ bzw. $\nu - \nu_m$, zu $\Delta m = +1$ bzw. $\Delta m = -1$ korrespondierend). Wenn wir hier nur die säkulare Störung, die überlagerte Drehung, berücksichtigen und die kurzperiodischen Störungen außer Betracht lassen, so machen wir in den Werten der Amplituden des elektrischen Momentes dieser drei Schwingungen einen Fehler von der relativen Größenordnung $\nu_m/\delta\nu$, worin $\delta\nu$ den Abstand benachbarter Linien im feldfreien Fall bedeutet. Wir werden in allen folgenden Betrachtungen Größen dieser Ordnung vernachlässigen und daher auch beim Übergang von den Amplituden zu den betreffenden Intensitäten gemäß (57) den Unterschied der ausgestrahlten Frequenzen ν für die verschiedenen Komponenten derselben ungestörten Linie nicht zu berücksichtigen brauchen. Es mögen nun die Werte der gemäß (56) definierten Amplitudenquadrate des elektrischen Momentes der linearen Schwingung parallel dem Feld und der links- bzw. rechtszirkulären Schwingung in der Ebene senkrecht zur Feldachse mit C_0 , C_{+1} , C_{-1} bezeichnet werden, während das Amplitudenquadrat der Ausgangsschwingung gleich C gesetzt werde. Dabei ist zu beachten, daß nach (56) für zirkuläre Schwingungen stets $|\mathfrak{C}_\tau|^2 = \mathfrak{C}_x^2 + \mathfrak{C}_y^2$, also bei einer kreisförmigen Schwingung mit dem Radius a gleich $2a^2$ gesetzt ist, um direkt der ausgestrahlten Energie proportionale Größen zu erhalten. Man erhält nun verschiedene Ausdrücke für C_{+1} , C_0 , C_{-1} durch C und den bereits in der vorigen Ziffer eingeführten Winkel Θ zwischen Impulsachse des Atoms und Feldachse, je nachdem die ursprüngliche Schwingung parallel zur Impulsachse des Atoms ist ($\Delta j = 0$ korrespondierend) oder zirkular in der Ebene senkrecht zur Impulsachse ($\Delta j = \pm 1$ entsprechend). Und zwar ergibt sich durch

eine einfache geometrische Überlegung, die zuerst von SOMMERFELD und HEISENBERG¹⁾ durchgeführt wurde:

$$\left. \begin{array}{l} \text{für } \Delta j = 0: \quad C_{+1} = C_{-1} = \frac{1}{2} C \sin^2 \Theta, \quad C_0 = C \cos^2 \Theta; \\ \text{für } \Delta j = \pm 1: \quad C_{\pm 1} = \frac{1}{4} C (1 + \cos \Theta)^2, \quad C_{\mp 1} = \frac{1}{4} C (1 - \cos \Theta)^2, \quad C_0 = \frac{1}{2} (\sin^2 \Theta) \end{array} \right\} (96)$$

Im letzteren Fall entspricht das obere Vorzeichen dem Wert $\Delta j = +1$, das untere dem Wert $\Delta j = -1$, und in jedem Fall steht an erster Stelle die gleichsinnigen Sprüngen von m und j ($\Delta m = \Delta j$), an zweiter Stelle die ungleichsinnigen Sprüngen von m und j ($\Delta m = -\Delta j$) korrespondierende Schwingung. Die mit den Frequenzen $\nu + \nu_m$, $\nu - \nu_m$, ν dieser drei Schwingungen ausgestrahlte Gesamtintensität ist bei klassischer Berechnung nach (57) bei dem hier zugrunde gelegten Genauigkeitsgrad der Rechnung direkt den angegebenen Größen C_{+1} , C_{-1} , C_0 proportional.

Auf Grund des Korrespondenzprinzips erhalten wir die quantentheoretischen Verhältnisse der Übergangswahrscheinlichkeiten der Linienkomponenten im Grenzfall großer Werte der Quantenzahlen m und j , indem wir in (96) für $\cos \Theta$

den quantentheoretischen Wert $\frac{m}{j}$ [vgl. (82)] einsetzen. Für kleine Quanten-

zahlen ergeben sich jedoch auf diese Weise, wie überhaupt aus dem Korrespondenzprinzip in seiner bisherigen Fassung, keine quantitativen Aussagen, indem ja die Quantenzahlen m und j im allgemeinen im Anfangs- und Endzustand verschiedene Werte annehmen. Es ist indessen in der letzten Zeit gelungen, in dem hier betrachteten Spezialfall des „schwachen“, axialsymmetrischen äußeren Kraftfeldes eine quantitative Verschärfung der Berechnung der Intensitätsverhältnisse zu erzielen. Wir wollen im folgenden bei der Begründung dieser neueren Ergebnisse schrittweise vorgehen, indem wir gewisse Eigenschaften der klassischen Intensitätswerte hervorheben und ihnen die entsprechenden Eigenschaften der genauen quantentheoretischen Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten gegenüberstellen.

Der erste hier in Betracht zu ziehende Umstand betrifft die Polarisation des Gesamtlichtes, das zu einer bestimmten Linie des feldfreien Falles gehört. Beobachtet man in einer Richtung senkrecht zum Feld, etwa der x -Richtung, so besteht das zur Wahrnehmung gelangende Licht in linear polarisierten Komponenten in den beiden Richtungen y (senkrecht zum Feld und zur Blickrichtung) und z (parallel zum Feld). Jede dieser Komponenten hat dabei eine zu $|\mathcal{C}_y|^2$ bzw. $|\mathcal{C}_z|^2$ proportionale Intensität. Die erstere, sich auf die σ -Komponenten beziehende Größe hat aber wegen $|\mathcal{C}_x|^2 = |\mathcal{C}_y|^2$ den Wert $\frac{1}{2} C_{+1}$ oder $\frac{1}{2} C_{-1}$, da der Beitrag $|\mathcal{C}_x|^2$, der gerade die Hälfte der gesamten ausgestrahlten Energie der σ -Komponenten ausmacht, bei transversaler Beobachtung unwirksam ist. Dagegen kommt die sich auf die π -Komponenten beziehende Größe $|\mathcal{C}_z|^2 = C_0$ voll zur Geltung. Wir behaupten nun, daß nach der klassischen Theorie das Gesamtlicht unpolarisiert ist, falls eine große Zahl von Atomen vorhanden ist, deren Achsenrichtungen alle gleich häufig sind. Es sind nämlich die gemäß

$$\overline{f(\Theta)} = \frac{1}{4\pi} \int f d\Omega = \frac{1}{2} \int_0^\pi f(\Theta) \sin \Theta d\Theta$$

über alle Orientierungen der Atome gemittelten Werte von C_{+1} , C_{-1} und C_0 einander gleich:

$$\overline{C_{+1}} = \overline{C_{-1}} = \overline{C_0}, \quad (97')$$

¹⁾ A. SOMMERFELD u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 11, S. 131. 1922. Vgl. hierzu auch eine vorangehende Arbeit von A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 231. 1921.

wie man auf Grund von (96) sowohl im Fall $\Delta j = 0$ als auch im Fall $\Delta j = \pm 1$ leicht nachrechnet und wie auch geometrisch unmittelbar einzusehen ist. Es bedeutet dies zunächst die Unpolarisiertheit des Gesamtlichtes bei Beobachtung senkrecht und parallel zur Feldrichtung, indessen ist leicht einzusehen, daß dies auch die verschwindende Polarisation des Gesamtlichtes bei irgendeiner Beobachtungsrichtung zur Folge hat.

Quantentheoretisch werden wir nun ebenfalls das Fehlen einer Polarisation des Gesamtlichtes zu fordern haben, das sich nun aus den verschiedenen scharfen π - und σ -Komponenten zusammensetzt. Hierbei entspricht jedoch der gleichen Häufigkeit aller Orientierungen der Atomachsen in der klassischen Theorie nunmehr die gleiche Häufigkeit der zu den verschiedenen Werten von m gehörigen quantenmäßig erlaubten Orientierungen. Diese Verteilung der angeregten Atome fällt zusammen mit der oben allgemein definierten natürlichen Anregung, da hier wegen des vorausgesetzten Fehlens einer weiteren Entartung die statistischen Gewichte aller dieser Zustände den gleichen Wert haben; überdies geht diese Verteilung im Grenzfall großer Werte von j in die klassische Verteilung der gleichen Häufigkeit aller Orientierungen der Atome über. Gerade bei natürlicher Anregung können nun die Intensitäten der Linien (bei Vernachlässigung der Unterschiede ihrer Frequenzen) den Übergangswahrscheinlichkeiten proportional gesetzt werden, so daß wir zur Forderung gelangen:

$$\sum A_{+1} = \sum A_{-1} = \sum A_0. \quad (97)$$

Hierin ist zu summieren über alle σ -Komponenten ($\Delta m = +1$ und $\Delta m = -1$) mit den Übergangswahrscheinlichkeiten A_{+1} und A_{-1} und über alle π -Komponenten ($\Delta m = 0$) mit den Übergangswahrscheinlichkeiten A_0 , in die eine bestimmte, bei Abwesenheit des äußeren Feldes vorhandene Linie zerfällt. Diese Forderung des Fehlens einer Polarisation des Gesamtlichtes in einem axialsymmetrischen Kraftfeld und bei natürlicher Anregung wurde zuerst von BOHR¹⁾ aufgestellt und „spektroskopische Stabilität“ genannt. Andererseits ist zu betonen, daß bei einer anderen Anregung als der natürlichen sehr wohl eine Polarisation des Gesamtlichtes in einem äußeren Feld eintreten kann. Hierdurch dürften die Beobachtungen von WIECHERN²⁾ und von RAUSCH VON TRAUBENBERG³⁾ zu erklären sein, die in einem äußeren Magnetfeld eine solche Polarisation des Gesamtlichtes beobachtet haben. Auch bei Einstrahlung von polarisiertem Licht mit der Schwingungszahl einer Absorptionslinie entsteht eine von der „natürlichen“ verschiedene Anregung. Die Polarisation der Fluoreszenzstrahlung in diesem Fall wird in Ziff. 18 besprochen werden. Andererseits werden wir in Ziff. 16 auf dem Gebiet der Dispersionserscheinungen eine Folgerung aus der Stabilitätsrelation (97) kennenlernen, die von besonderen Anregungsverhältnissen unabhängig ist.

Die zweite zu verwertende Eigenschaft der klassischen Größen C_{+1} , C_0 und C_{-1} ist die, daß ihre Summe, die der gesamten von Atomen bestimmter Orientierung ausgestrahlten Energie proportional ist, für jeden Wert des Winkels Θ denselben Betrag hat:

$$C_{+1} + C_0 + C_{-1} = C. \quad (98)$$

Es kommt hierin einfach zum Ausdruck, daß die Energie der ursprünglichen

¹⁾ N. BOHR, Q. d. L., Teil II, S. 121 u. 122. S. hierzu auch H. A. KRAMERS, Dissert., S. 49. Der von BOHR in der späteren Arbeit (G. d. Q., S. 149) eingenommene Standpunkt entspricht nicht mehr dem jetzigen Stand der Theorie.

²⁾ W. WIECHERN, Dissertation Göttingen 1913; ferner W. VOIGTS Artikel über Magneto-optik in GRAETZ, Handb. d. Elektrizität Bd. IV, S. 624.

³⁾ RAUSCH VON TRAUBENBERG, Naturwissensch. Bd. 10, S. 791. 1922.

Schwingung bei Vorhandensein des Feldes in drei den Partialerschwingungen in der Ebene senkrecht zum Feld und in der zur Feldachse parallelen Richtung entsprechende Teile aufgespalten wird. Wie diese Aufteilung der ursprünglichen Schwingung in diese drei Teile erfolgt, hängt zwar von der Orientierung der Atome ab, aber die Summe dieser drei Teile ist stets dieselbe. Der Grund hierfür liegt in dem einfachen Charakter der säkularen Störung, der hier nur in einer überlagerten Drehung besteht und die Gestalt der Bahn unverändert läßt.

Die analoge Eigenschaft der quantentheoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten werden wir nun folgendermaßen formulieren. Wir betrachten solche Übergangsprozesse, die zu einer bestimmten, bei Abwesenheit des Feldes emittierten Linie gehören, so daß die Anfangs- wie die Endzustände sich untereinander nur durch die Werte der Quantenzahl m unterscheiden. Dann soll die Gesamtwahrscheinlichkeit aller betrachteten Übergänge, die von einem dieser in dem axialsymmetrischen Kraftfeld realisierten stationären Zustände ausgehen, für alle ins Auge gefaßten, nur durch die Werte von m unterschiedenen Quantenzustände denselben Wert haben. Das gleiche müssen wir für die Summe der Wahrscheinlichkeiten aller Übergänge fordern, die in einem bestimmten der betrachteten Zustände endigen, da die Verhältnisse bei Emission und Absorption ganz analog liegen und da mit Rücksicht auf die Gleichheit der statistischen Gewichte der im äußeren Kraftfeld vorhandenen Zustände und mit Vernachlässigung des Frequenzunterschiedes der einzelnen Komponenten gemäß (17) die Absorptionswahrscheinlichkeiten B den Emissionswahrscheinlichkeiten A proportional sind. Man gelangt so zu den Relationen

$$A_{m+1}^m + A_{m-1}^m + A_m^m = A, \quad (98_1)$$

$$A_m^{m+1} + A_m^{m-1} + A_m^m = A', \quad (98_2)$$

worin die rechten Seiten von m unabhängig sind. Für einen Zustand „am Rande“, wo wegen der Begrenzung (83) der m -Werte nicht mehr alle drei genannten Komponenten auftreten können (vgl. die Abbildungen weiter unten), sind die überzähligen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten einfach wegzulassen bzw. gleich Null zu setzen. Der Wert der Konstante A' ist durch den Wert von A bereits mitbestimmt, denn bilden wir die Summe der Relationen (98₁) bzw. (98₂) über alle Anfangswerte bzw. Endwerte von m , so erhalten wir auf der linken Seite in beiden Fällen die Summe der Wahrscheinlichkeitskoeffizienten aller möglichen Übergänge, während auf der rechten die Konstanten A bzw. A' multipliziert mit der Anzahl aller möglichen Anfangszustände bzw. Endzustände erscheint. Bezeichnen j_a und j_e die Werte von j im Anfangs- und Endzustand, so sind zufolge (83) diese Anzahlen gleich $2j_a + 1$ bzw. $2j_e + 1$ (sowohl bei halbzahligem wie bei ganzzahligem j - und m -Werten), so daß sich ergibt:

$$(2j_a + 1)A = (2j_e + 1)A'. \quad (99)$$

Die sog. „Summenregeln“ (98) für die Intensitäten speziell von Zeemankomponenten wurden zuerst von ORNSTEIN und BURGER¹⁾ aufgestellt in Analogie zu Regeln über die Intensitäten der Multiplettlinien in den Spektren, die von diesen Verfassern bereits früher gefunden wurden und die wir erst in Ziff. 40 in Verbindung mit der näheren Systematik der Spektren besprechen können. Die auch unserer Darstellung zugrunde gelegte Auffassung der physikalischen Bedeutung dieser Regeln als quantentheoretisches Analogon zur entsprechenden Eigenschaft (98') der klassisch berechneten Intensitäten rührt von HEISENBERG²⁾ her.

¹⁾ L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER, ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 241. 1924.

²⁾ W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 617. 1925.

Es fragt sich nun, inwieweit durch die Summenregel (98) und die Polarisationsregel (97) die Intensitätsverhältnisse der Komponenten, in welche eine Spektrallinie im äußeren Kraftfeld zerfällt, bereits bestimmt sind. Dabei können wir aus Symmetriegründen denjenigen Komponenten, die auseinander durch bloßen Vorzeichenwechsel der Werte von m sowohl im Anfangs- wie im Endzustand hervorgehen, die gleichen Übergangswahrscheinlichkeiten zuordnen. Es ist dann die Relation $\sum A_{+1} = \sum A_{-1}$ identisch erfüllt. Mit Rücksicht hierauf findet man durch eine einfache Abzählung, daß die Relationen (97) und (98) dann ausreichen, alle Intensitätsverhältnisse zu bestimmen, wenn die kleinere der beiden Zahlen j_a und j_e , sie sei etwa j_1 genannt, gleich ist 0, $\frac{1}{2}$ oder 1. Im allgemeinen fehlen jedoch zur Bestimmung aller Intensitäten bei halbzahligem j noch $j_1 - \frac{1}{2}$, bei ganzzahligem j noch $j_1 - 1$ Relationen. Die Intensitäten der Komponenten für die genannten Spezialfälle $j_1 = 0, \frac{1}{2}$ oder 1 sind in den folgenden fünf Schemata enthalten (Abb. 2). Die Einheiten der den Verbindungslinien bei-

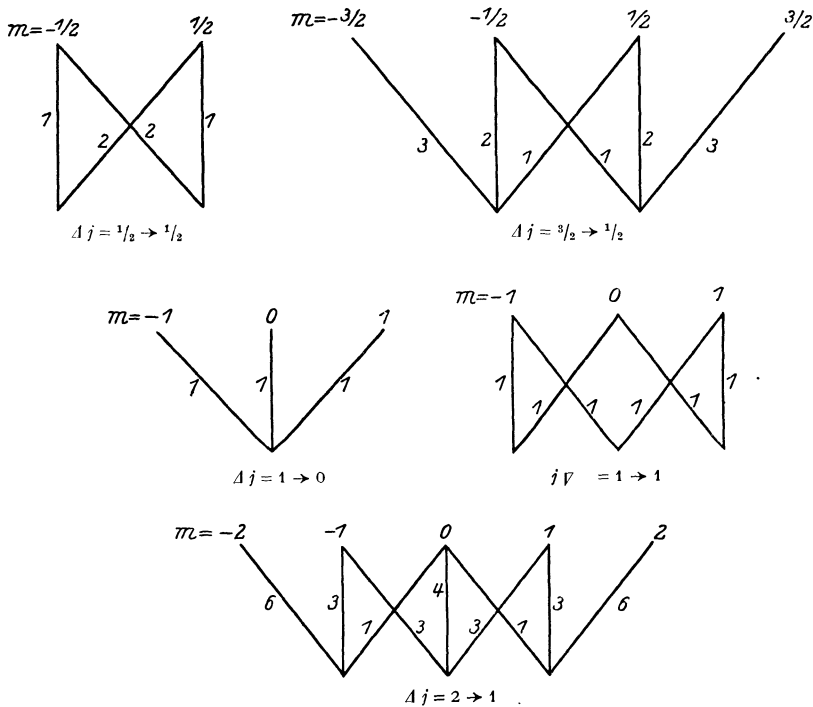


Abb. 2. Intensitätsschema von Zeemankomponenten.

gefügt Intensitätszahlen sind willkürlich, ferner ist es gleichgültig, welche der beiden Horizontalreihen dem Anfangs- und welche dem Endzustand zugeordnet wird. Die einzelnen Vertikalreihen entsprechen Zuständen mit einem bestimmten Wert von m , der über diesen angeschrieben ist. Die ersten beiden Schemata $j_a = \frac{1}{2}, j_e = \frac{1}{2}$ und $j_a = \frac{1}{2}, j_e = \frac{3}{2}$ entsprechen insbesondere den beiden D -Linien des Na, die ein enges Dublett bilden. Das dritte Schema $j_a = 0, j_e = 1$ ist bei den Resonanzlinien der Erdalkalien und der Elemente Hg, Cd, Zn realisiert. Wir merken noch an, daß eine Linie, für die sowohl im Anfangs- wie im Endzustand $j = 0$ ist, zufolge der Polarisationsregel in schwachen Feldern (also auch bei Abwesenheit äußerer Felder) nicht auftreten kann. Ferner ist zu beachten, daß zufolge unserer Regeln (97) und (98) im Fall $j_a = j_e = 1$ die dem

Übergang $m = 0 \rightarrow m = 0$ entsprechende π -Komponente die Intensität Null besitzt, ein Ergebnis, welches wir sogleich verallgemeinern werden.

Über die angegebenen Regeln hinausgehend, haben KRONIG¹⁾ und HÖNL²⁾ unabhängig voneinander eine vollständige theoretische Bestimmung der genauen Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten der Linienkomponenten erreicht. Diese Verfasser machten den Ansatz, daß diese Übergangswahrscheinlichkeiten quadratische Formen in m sein sollen, und zwar mit verschiedenen Koeffizienten, für die π - und σ -Komponenten sowie für die Fälle $\Delta j = 0$ und $\Delta j = \pm 1$. Durch Einsetzen von $\cos \Theta = \frac{m}{j}$ (also $\sin^2 \Theta = 1 - \frac{m^2}{j^2}$) in (96) resultiert nämlich jedenfalls für den Grenzfall großer Quantenzahlen m und j eine quadratische Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten von der Quantenzahl m , und es liegt daher nahe, einen solchen Ansatz dann auch für kleine Quantenzahlen als zutreffend anzunehmen. Die Summen- und Polarisationsregeln (97) und (98) gestatten dann, die Koeffizienten der quadratischen Formen (bis auf einen gemeinsamen Faktor) eindeutig zu bestimmen, und man gelangt zu folgendem Resultat:

$$\text{für } \Delta j = 0: \quad \left. \begin{aligned} A_{m+1,j}^{m,j} : A_{m,j}^{m,j} : A_{m-1,j}^{m,j} &= A_{m,j}^{m+1,j} : A_{m,j}^{m,j} : A_{m,j}^{m-1,j} \\ &= \frac{1}{2} (j-m)(j+m+1) : m^2 : \frac{1}{2} (j+m)(j-m+1), \end{aligned} \right\} \quad (100_1)$$

für $\Delta j = \pm 1$:

$$\left. \begin{aligned} A_{m,j+1}^{m-1,j} : A_{m,j+1}^{m,j} : A_{m,j+1}^{m+1,j} &= A_{m-1,j}^{m,j+1} : A_{m,j}^{m,j+1} : A_{m+1,j}^{m,j+1} \\ &= \frac{1}{2} (j+m)(j+m+1) : (j+1-m)(j+1+m) : \frac{1}{2} (j-m)(j-m+1). \end{aligned} \right\} \quad (100_2)$$

Die Regeln (97) und (98) sind durch diese Werte der A exakt erfüllt. Mittels Einführung der durch (98₁) definierten Konstanten A , welche jeweils die Summe der Häufigkeiten der von einem bestimmten Niveau ausgehenden Übergänge bestimmt, läßt sich dies auch schreiben:

$$\left. \begin{aligned} A_{m \pm 1, j}^{m, j} &= \frac{A_j^j}{j(j+1)} \frac{1}{2} (j \mp m)(j \pm m + 1), \\ A_{m, j}^{m, j} &= \frac{A_j^j}{j(j+1)} m^2, \end{aligned} \right\} \quad (101_1)$$

$$\left. \begin{aligned} A_{m \pm 1, j+1}^{m, j} &= \frac{A_{j+1}^{j+1}}{(2j+3)(j+1)} \frac{1}{2} (j \pm m + 2)(j \pm m + 1), \\ A_{m, j+1}^{m, j} &= \frac{A_{j+1}^{j+1}}{(2j+3)(j+1)} [(j+1)^2 - m^2], \end{aligned} \right\} \quad (101_2)$$

$$\left. \begin{aligned} A_{m \pm 1, j-1}^{m, j} &= \frac{A_{j-1}^{j-1}}{(2j-1)j} \frac{1}{2} (j \mp m)(j \mp m - 1), \\ A_{m, j-1}^{m, j} &= \frac{A_{j-1}^{j-1}}{(2j-1)j} (j^2 - m^2). \end{aligned} \right\} \quad (101_3)$$

Man sieht hieraus zunächst, daß im Grenzfall großer Werte von m und j diese Formeln in die klassischen übergehen, die aus (96) durch die Substitution $\cos \Theta = \frac{m}{j}$, $\sin^2 \Theta = 1 - \frac{m^2}{j^2}$ entstehen. Ferner sehen wir, daß „am Rande“

¹⁾ R. KRONIG, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 885. 1925; s. auch S. GOUDSMIT u. R. KRONIG, Naturwissensch. Bd. 13, S. 90. 1925.

²⁾ H. HÖNL, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 340. 1925.

die Größen A für die überzähligen Komponenten von selbst verschwinden. So ist $A_{m+1,j}^{m,j} = 0$, $A_{m+1,j-1}^{m,j} = 0$ und $A_{m,j-1}^{m,j} = 0$ für $m = j$, wo die betreffenden Komponenten nicht mehr existieren. Endlich ergibt sich aus dem Ausdruck für $A_{m,j}^{m,j}$, daß die π -Komponente, die dem Übergang $m = 0 \rightarrow m = 0$ entspricht, im Fall $\Delta j = 0$ stets verschwindende Intensität besitzt (während dies im Fall $\Delta j = \pm 1$ nicht zutrifft). Es ist dies eine zuerst von LANDÉ¹⁾ aufgestellte Regel, die auch mittels der klassischen Formeln (96) ableitbar ist, da in dem betrachteten Fall $\Delta j = 0$ sowohl im Anfangs- wie im Endzustand $\cos \Theta$ und daher C_0 verschwindet. Es sei hier nochmals hervorgehoben, daß die angegebenen Werte für die Übergangswahrscheinlichkeit nur mit Vernachlässigung von der Feldstärke proportionalen Größen (von der Ordnung $\frac{\nu_m}{\delta\nu}$) gelten, daß Schlüsse von den Werten der Übergangswahrscheinlichkeiten

über die Intensitäten nur unter der Voraussetzung der „natürlichen Anregung“ möglich sind und daß, um unter dieser Voraussetzung die Intensitäten der σ -Komponenten bei zur Feldrichtung transversaler Beobachtung zu erhalten, die Übergangswahrscheinlichkeiten noch durch 2 zu dividieren sind. Soweit Vergleiche der Theorie mit der Erfahrung möglich sind, scheint sich diese zu bewähren²⁾. Die entsprechenden Regeln für die Intensitäten der Multiplettlinien, die spezielle Modellvorstellungen erfordern, werden in Ziff. 40 besprochen.

Zum Schluß dieses Abschnittes möge hier noch eine prinzipielle Bemerkung Platz finden. Die angegebenen Ausdrücke für die Intensitäten der Linienkomponenten wurden bisher nur für den Sonderfall angewandt, daß das äußere axial-symmetrische Kraftfeld ein homogenes Magnetfeld ist (Zeemankomponenten). Wir wollen hier jedoch die Frage nach den Werten der Übergangswahrscheinlichkeiten in einem achsensymmetrischen Kraftfeld als eine kinematische ansehen, für die es nur darauf ankommt, daß der Bewegungstypus der säkularen Störung des Feldes der einer überlagerten gleichförmigen Drehung um die Feldachse ist. Daß diese Auffassung das Richtige trifft, scheint auch daraus hervorzugehen, daß die Energiewerte des Atoms im Magnetfeld in die Intensitätsformeln in keiner Weise eingehen. Man hat es hier mit einem Spezialfall der uns noch unbekanntem allgemeinen Quantenkinematik zu tun, welche an die Stelle der mit eindeutig definierten Elektronenbahnen operierenden klassischen Kinematik treten wird. Die Formeln (101) lehren uns wenigstens in formaler Hinsicht, welche Operationen der Quantenkinematik an die Stelle des Zerlegens einer harmonischen Schwingung in eine lineare Komponente parallel zu einer festen Richtung und zwei links- und rechtszirkuläre Komponenten in der Ebene senkrecht zu dieser Richtung in der klassischen Kinematik treten. Von diesem Standpunkt aus werden wir z. B. die Formeln (101) mit dem angegebenen Genauigkeitsgrad auch für die Linienkomponenten in einem homogenen elektrischen Feld (Starkeffekt) als gültig anzusehen haben.

13. Schärfe der stationären Zustände. Theorie der Linienbreite. Wir sind bereits in Verbindung mit der Frage der Rolle des Zufalls beim zeitlichen Vorkommen der spontanen Übergangsprozesse (Ziff. 2) sowie anlässlich der Diskussion des Zusammenhanges zwischen Streuung und Absorption der Strahlung (Ziff. 5) dazu gelangt, den stationären Zuständen eines Atoms keine absolute Schärfe zuzusprechen, sondern vielmehr einen endlichen, wenn auch im allgemeinen relativ kleinen Spielraum der Eigenschaften, z. B. der Energiewerte

¹⁾ A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 231. 1921.

²⁾ H. HÖNL, l. c. Fußnote 2, S. 67; L. S. ORNSTEIN, H. C. BURGER u. W. C. VAN GEEL, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 681. 1925; W. C. VAN GEEL, ebenda Bd. 33, S. 836. 1925.

der Quantenzustände der Atome anzunehmen. Eine solche Auffassung läßt sich nach BOHR¹⁾ auch direkt korrespondenzmäßig begründen. Nach dem Korrespondenzprinzip ist nämlich das Vorhandensein von scharfen stationären Zuständen an die Darstellbarkeit der Bewegung im betrachteten System durch Fourierreihen mit scharfen Frequenzen ν_x gebunden. Da die Übergangsprozesse Unterbrechungen dieser Bewegung zur Folge haben, sind jedoch schon rein kinematisch die Frequenzen (reziproken Perioden) der Bewegung nicht mit einem größeren Genauigkeitsgrad definiert als die Größenordnung der reziproken mittleren Lebensdauer der Atome in den betreffenden Quantenzuständen beträgt. Gemäß dem Korrespondenzprinzip muß daher ein entsprechender Spielraum der Energiewerte der Quantenzustände angenommen werden, demzufolge der Frequenzbedingung das Vorhandensein einer endlichen Breite der von einer großen Anzahl von Atomen desselben Stoffes und im selben Anregungszustand emittierten Spektrallinie zur Folge hat. Es ist dies die sog. natürliche Breite der Spektrallinien, im Gegensatz zu der später zu besprechenden Dopplerbreite und Druckbreite. Gemäß der hier besprochenen quantentheoretischen Auffassung ist also die natürliche Breite der Spektrallinien ein statistischer Effekt, der nichts mit dem zeitlichen Verlauf des Emissionsprozesses zu tun hat. Wie bereits in Ziff. 2 hervorgehoben wurde, ist es naturgemäß, die Dauer eines Emissionsprozesses, insofern sich diese überhaupt in physikalisch sinnvoller Weise definieren läßt, als nicht wesentlich größer als die Periode des emittierten Lichtes anzunehmen. Es wird hierbei einem einzelnen Emissionsprozeß eine genau definierte, sich aus der Frequenzbedingung durch die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand ergebende Schwingungszahl zugeordnet. Es ließe sich zwar gegen diese Auffassung einwenden, daß die Schwingungszahl des Lichtes nur durch Interferenzerscheinungen physikalisch definierbar und daher die in Rede stehende Zuordnung einer bestimmten Schwingungszahl zu jedem einzelnen Emissionsprozeß eine rein formale sei, solange die Interferenzerscheinungen in dem quantentheoretischen Bild der Strahlungsvorgänge noch keinen naturgemäßen Platz gefunden hätten. Dennoch möchten wir vorläufig an der in Rede stehenden quantentheoretischen Auffassung der natürlichen Breite der Spektrallinien festhalten, in der Hoffnung, daß die genannte Schwierigkeit bei einer vollständigen Kenntnis der Gesetze, die das raumzeitliche Vorkommen der Übergangsprozesse beherrschen, verschwinden wird.

Ganz anders würde sich die Deutung der natürlichen Linienbreite nach der klassischen Theorie gestalten. Hier müssen wir als Modell einer Spektrallinie einen harmonischen Oszillator zugrunde legen, dessen Energie infolge der Ausstrahlung, wie in Ziff. 10 näher ausgeführt wurde, exponentiell abnimmt gemäß der Gleichung (67):

$$E = E_0 e^{-\gamma t}.$$

Ist die Abklingungszeit $\frac{1}{\gamma}$ groß gegenüber der Eigenfrequenz des Oszillators, auf welchen Fall wir uns zunächst beschränken wollen, so involviert dies eine entsprechende exponentielle Abnahme der Amplitude der Oszillatorschwingung, und zwar mit der halben Dämpfungskonstante $\frac{1}{2}\gamma$, da die Energie dem Quadrat der Amplitude proportional ist. Wir erhalten daher zufolge der klassischen Theorie eine gedämpfte Schwingung des Oszillators, die durch

$$x = C_0 e^{-\frac{1}{2}\gamma t} \cos(2\pi \nu_0 t + \delta) \quad (102)$$

¹⁾ N. BOHR, Q. d. L., Teil II, S. 94, 95, insbes. Anm. 1; G. d. Q., S. 119, 127, 150–152. Vgl. auch P. EPSTEIN, Münchener Ber. 1919, S. 73, dessen Formulierung sich jedoch enger an die klassische Theorie anlehnt und dem jetzigen Stand der Frage nicht mehr völlig entspricht.

gegeben ist. Die Konstante γ bestimmt sich hierin gemäß der Relation (66). Es sei noch bemerkt, daß dieses Resultat auch direkt, ohne den Umweg über die Betrachtung der Energie, durch Berücksichtigung der klassischen Reaktionskräfte der Strahlung hätte hergeleitet werden können. Infolge dieser Strahlungsdämpfung umfaßt daher die Oszillatorschwingung, also auch die von ihm emittierte Strahlung bei FOURIERScher Analyse (wie sie physikalisch durch einen Spektralapparat, z. B. ein Beugungsgitter, bewerkstelligt wird), einen Spektralbereich von endlicher Breite. Speziell erhält man für eine exponentiell abklingende, durch (102) dargestellte Schwingung, welche zur Zeit $t = 0$ einsetzt, die Fourierzerlegung

$$x = \int_0^{\infty} C(\nu) \cos [2\pi\nu t + \beta(\nu)] d\nu,$$

worin in der Nähe von $\nu = \nu_0$ die Darstellung gilt

$$|C(\nu)|^2 = C_0^2 \frac{1}{\frac{1}{4}\gamma^2 + [2\pi(\nu - \nu_0)]^2}. \quad (103)$$

Wesentlich ist, daß nach der klassischen Theorie die Breite und Form der emittierten Spektrallinie durch den zeitlichen Ablauf der Lichtemission, das allmähliche Abnehmen der Amplitude der Schwingung (bzw. ihr plötzliches Aufhören) bedingt ist.

Der Gegensatz zwischen der klassischen und der quantentheoretischen Auffassung der Linienbreite scheint somit ein sehr tiefgehender zu sein. Es handelt sich hier um einen speziellen Fall des allgemeinen Gegensatzes zwischen der diskontinuierlich-energetischen und der stetig-oszillatorischen Seite der Strahlungssphänomene, zwischen Wellentheorie und Quantentheorie, wie wir ihm im folgenden noch mehrfach begegnen werden. Wir werden hier keinen Versuch machen, diesen Gegensatz zu mildern, wollen jedoch zu verdeutlichen suchen, inwieweit durch das Korrespondenzprinzip zwischen diesen beiden Seiten der Vorgänge eine gewisse Verbindung hergestellt wird. Durch dieses Prinzip wird ja jeder Fourierkomponente des klassischen zeitlichen Verlaufes eines Vorganges ein quantenhafter Übergangsprozeß zugeordnet und ihr dadurch zugleich eine größere Selbständigkeit zugesprochen, als ihr in der klassischen Theorie zukommt. Im besonderen Fall der Linienbreite verknüpft speziell die eingangs erwähnte korrespondenzmäßige Begründung der Unschärfe der Quantenzustände, die Größe des Spielraumes der Eigenschaften des Atoms in einem dieser Zustände mit der Zahl der Unterbrechungen der die Bewegung des Atoms konstituierenden harmonischen Schwingungen durch die Übergangsprozesse, die von diesem Zustand ausgehen. Da somit auch vom quantentheoretischen Standpunkt aus eine Beziehung zwischen der Größe der Linienbreite und dem Betrag der Übergangswahrscheinlichkeiten zu erwarten ist und die Energieabnahme der Atome im Mittel ebenfalls durch die Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten geregelt wird, bietet sich hierdurch die Möglichkeit, die sich auf eine größere Zahl von Atomen beziehenden statistischen Resultate, wie sie einerseits aus der klassischen, andererseits aus der quantentheoretischen Deutung der Linienbreite resultieren, miteinander zu vergleichen.

Um die Verhältnisse quantitativ beschreiben zu können, wollen wir an die Experimente über das Abklingen des Leuchtens der Kanalstrahlen anknüpfen, wie sie von W. WIEN¹⁾ und von DEMPSTER²⁾ durchgeführt wurden. Bei diesen

¹⁾ W. WIEN, Ann. d. Phys. Bd. 60, S. 597. 1919; Bd. 66, S. 229. 1921; Bd. 73, S. 483. 1924; Bd. 76, S. 109. 1925.

²⁾ A. J. DEMPSTER, Phys. Rev. Bd. 15, S. 138. 1920; Astrophys. Journ. Bd. 57, S. 193. 1923.

Versuchen treten zum Leuchten angeregte Kanalstrahlen bestimmter Geschwindigkeit aus einem Raum mit höherem Gasdruck in einen so stark evakuierten zweiten Raum, daß in letzterem Zusammenstöße der Kanalstrahlröten mit anderen Atomen nicht mehr stattfinden. Man beobachtet dann ein exponentielles Abklingen der Lichtintensität im Kanalstrahl mit der Zeit, wenn als Maß der letzteren die vom Kanalstrahl zurückgelegte Wegstrecke verwendet wird. Die Dämpfungskonstante ergab sich bei verschiedenen Spektrallinien und Atomarten als von Fall zu Fall verschieden, jedoch stets von der Größenordnung 10^{-7} bis 10^{-8} sec, wie es auf Grund der klassischen Theorie für Licht im sichtbaren Spektralgebiet und schwingende Elektronen für die Strahlungsdämpfung zu erwarten wäre. Quantentheoretisch ist die Intensitätsabnahme des Kanalstrahles offenbar zu deuten durch die gemäß dem radioaktiven Zerfallsgesetz exponentiell in der Zeit erfolgende Abnahme der Zahl der angeregten Atome infolge der spontanen Emissionsprozesse, wie sie in Ziff. 2 [s. insbesondere Gleichung (11) und (12)] beschrieben wurde. Als Dämpfungskonstante γ erscheint hier, falls nur ein einziger mit Ausstrahlung verbundener Übergangsprozeß von dem betrachteten, mit n bezeichneten Anregungszustand aus möglich ist, einfach die Wahrscheinlichkeit A_m^n dieses Überganges. Wenn mehrere solche Übergangsprozesse vom Zustand n aus möglich sind, zu denen im allgemeinen verschiedene Frequenzen ν_m^n gehören, so muß, wie aus den Darlegungen der Ziff. 2 hervorgeht, die Intensität aller dieser Spektrallinien mit derselben Dämpfungskonstante γ_n abklingen wie die Zahl N_n der Atome im angeregten Zustand, und zwar ist γ_n gleich der Summe der Wahrscheinlichkeiten A_m^n aller vom Zustand n ausgehenden Übergänge, das ist zugleich die reziproke mittlere Lebensdauer des Zustandes n , die in Gleichung (13) definiert wurde:

$$A_n = \frac{1}{T_n} = \sum_m A_m^n. \quad (104)$$

Die Intensitäten J_m^n der betrachteten Spektrallinien, die vom selben Zustand n ausgehenden Übergangsprozessen entsprechen, müssen daher nach der Theorie gemäß Gleichung (11) an allen Stellen im gleichen, durch die Größen $A_m^n \cdot h \nu_m^n$ gegebenen Verhältnis stehen. Es soll demnach gelten

$$J_m^n = N_0 A_m^n h \nu_m^n e^{-A_n t}, \quad (105)$$

worin N_0 die Anzahl der zur Zeit $t = 0$ im Zustand n befindlichen Atome bedeutet.

In bezug auf das zeitliche Abklingen der Intensität des von einer großen Anzahl angeregter Atome herrührenden Leuchtens führt demnach die Quantentheorie zum gleichen Resultat, wie wenn man es mit klassischen Oszillatoren zu tun hätte, deren Dämpfungskonstante durch (104) gegeben ist. Es liegt daher nahe, auch für die bei spektraler Auflösung sich ergebende Intensitätsverteilung des von diesen Atomen emittierten Lichtes die volle Gleichwertigkeit mit derjenigen der von Oszillatoren mit dem angegebenen Wert der Dämpfungskonstante gemäß der klassischen Theorie emittierten Strahlung zu fordern. Eine derartige Schlußweise, die von STERN und VOLMER¹⁾ auf verschiedene Erscheinungen angewandt wurde, erweist sich auch noch in anderen Fällen (s. Ziff. 17) als fruchtbar. Es sollte daher nach dieser Auffassung die spektrale Verteilung der Strahlung auch hier durch (103) gegeben sein, wenn für γ der Wert (104) eingesetzt wird. Dabei ist jedoch zu betonen, daß wir hier keineswegs eine

¹⁾ O. STERN u. M. VOLMER, Phys. ZS. Bd. 20, S. 183. 1919.

Beschreibbarkeit der von einem einzelnen Atom emittierten Strahlung mittels klassischer Oszillatoren annehmen. Der einzelne Emissionsakt soll vielmehr in einer Zeit erfolgen, die nicht wesentlich größer ist als die Lichtperiode und dennoch einer bestimmt definierten, der Frequenzbedingung genügenden Schwingungszahl entsprechen. Aufgabe einer künftigen Quantentheorie wird es sein, mittels detaillierterer Vorstellungen über die Unschärfe der Quantenzustände zu erklären, wie das durch (103) bzw. (102) beschriebene statistische Resultat bei der von einer größeren Anzahl von Atomen emittierten Strahlung im einzelnen zustande kommt. Hier sei diesbezüglich nur bemerkt, daß es nicht ohne weiteres möglich sein dürfte, die Unschärfe der stationären Zustände einfach durch kontinuierliche statistische Gewichtsfunktionen zu beschreiben, die an den diesen Zuständen entsprechenden Stellen steile Maxima besitzen, wie dies verschiedentlich vorgeschlagen wurde¹⁾. Denn einerseits müßte nach der von EHRENFEST aus dem zweiten Hauptsatz abgeleiteten Bedingung diese Gewichtsfunktion adiabatisch invariant sein (s. Ziff. 8), andererseits muß nach den eben begründeten Resultaten über die Linienbreite der Grad dieser Unschärfe durch die Werte der mittleren Lebensdauer der stationären Zustände bestimmt sein, die keine adiabatisch invarianten Größen darstellen. Experimentell prüfbar ist die natürliche Breite und Intensitätsverteilung einer Spektrallinie im Fall der Absorption, der in Ziff. 17 besprochen werden wird.

Wir haben bisher solche mit Ausstrahlung verknüpfte Übergangsprozesse noch unberücksichtigt gelassen, die von einem der mit m bezeichneten Zustände ausgehen. Befinden sich anfangs alle Atome im Zustand n , so müßten im Laufe der Zeit infolge der Ausstrahlung der Frequenzen ν_m^n auch Atome in den Zuständen m entstehen, die ihrerseits wieder zu Ausstrahlung weiterer Frequenzen ν_l^m Anlaß geben könnten. In einem solchen Fall müßte gleichzeitig mit dem exponentiellen Abklingen der Intensität des Lichtes mit den Schwingungszahlen ν_m^n ein Ansteigen der zu den Frequenzen ν_l^m gehörigen Lichtintensität stattfinden, analog dem Verhalten längerer radioaktiver Zerfallsketten. Eine experimentelle Prüfung dieser theoretischen Erwartung war bisher noch nicht möglich, da die betreffenden Frequenzen zumeist nicht im sichtbaren Spektralgebiet liegen. Die Berücksichtigung der weiteren von den zuerst erreichbaren Zuständen m ausgehenden Übergangsprozesse ist jedoch von besonderer Bedeutung im Hinblick auf den Fall, daß unter den zu diesen Übergangsprozessen gehörigen Frequenzen solche enthalten sind, die mit einer gewissen der zuerst emittierten Frequenzen zusammenfallen. Es sei noch bemerkt, daß es für die zu erwartenden Erscheinungen nur darauf ankommt, daß dieses Zusammenfallen innerhalb des durch die natürliche Breite bestimmten Genauigkeitsgrades stattfindet. Ein solches Zusammenfallen von Frequenzen wird stets im Grenzfall sehr großer Quantenzahlen n, m, l stattfinden, da dann der Wert einer emittierten Frequenz mit großer Annäherung nur von der Differenz der Quantenzahlen im Anfangs- und Endzustand abhängt. Ferner findet ein Zusammenfallen der Werte aller vom System emittierten Frequenzen im besonderen Fall des quantentheoretischen (PLANCKSchen) harmonischen Oszillators statt, wo ja alle diese Frequenzen ν_n^{n+1} mit der Eigenfrequenz des Oszillators übereinstimmen. In einem solchen Fall führt offenbar die Anwendung der radioaktiven Zerfallsgesetze bei einem Anfangszustand, wo sich alle Atome anfangs im gleichen Quantenzustand n befinden, wegen des allmählichen Hinzukommens der den Übergangsprozessen von den Zuständen m nach den Zuständen l entsprechenden Emission nicht mehr

¹⁾ P. EHRENFEST, Naturwissensch. Bd. 11, S. 543. 1923, insbes. Anm. 56; R. BECKER, ZS. f. Phys. Bd. 27, S. 173. 1924.

zu einem exponentiellen Abklingen der Strahlungsintensität der betrachteten Frequenz mit der durch (104) gegebenen Dämpfungskonstante. Insbesondere haben SOMMERFELD und HEISENBERG¹⁾ darauf hingewiesen, daß das aus den Reaktionskräften der Strahlung klassisch berechnete Abklingen der Strahlungsintensität im Grenzfall großer Quantenzahlen allgemein durch eine Dämpfungskonstante geregelt wird, die mit der Differenz $A_n^{n+1} - A_{n-1}^n$ der Wahrscheinlichkeiten aufeinanderfolgender Übergangsprozesse asymptotisch zusammenfällt. Wir wollen uns hier damit begnügen zu betonen, daß die oben gegebene einfache Beschreibung der natürlichen Linienbreite durch den Wert (104) der Dämpfungskonstante des exponentiellen Abklingens in dem Sonderfall einer Übereinstimmung der zu aufeinanderfolgenden Übergangsprozessen gehörigen Frequenzen (Grenzfall großer Quantenzahlen, PLANCKScher Oszillator) noch einer Modifikation bedarf.

Ein anderes mittels leuchtender Kanalstrahlen von STARK²⁾ ausgeführtes Experiment, das im Zusammenhang mit dem Problem der natürlichen Breite der Spektrallinien von Interesse ist, betrifft die Frequenz des von Atomen, die sich in einem elektrischen Feld bewegen, emittierten Lichtes. Diese Versuche führten zu der grundlegenden Entdeckung der Aufspaltung der Spektrallinien in einem äußeren elektrischen Feld in mehrere Komponenten. Die Theorie dieses Starkeffektes wird in Ziff. 22, 23, 41 ausführlich besprochen werden. Von besonderer Wichtigkeit für die hier diskutierten Fragen ist jedoch das von FÖRSTERLING³⁾ und DEMPSTER³⁾ eingehend diskutierte Resultat, daß die von einer bestimmten Stelle des Apparates aus emittierte Strahlung dieselben Schwingungszahlen besaß wie die auf Grund der Annahme theoretisch berechneten, daß die emittierenden Atome sich dauernd in einem Feld von der konstanten Stärke befunden hätten, die an der betreffenden Stelle herrscht. Dieses Ergebnis ist deshalb besonders bemerkenswert, weil bei den STARKSchen Versuchen die Stärke des Feldes am Ort eines angeregten Atoms sich im Laufe der mittleren Lebensdauer des betreffenden angeregten Quantenzustandes bereits sehr beträchtlich verändert hat. Von dem hier eingenommenen quantentheoretischen Standpunkt aus, der im Gegensatz zur Wellentheorie einen direkten Zusammenhang zwischen der natürlichen Linienbreite und der Dauer eines einzelnen Emissionsaktes leugnet und den Wert der Frequenz des emittierten Lichtes in jedem Fall gemäß der Quantengleichung als durch die Energiedifferenz von Anfangs- und Endzustand bestimmt ansieht, bedeutet dieses Resultat, daß die Energiewerte der Quantenzustände im äußeren elektrischen Feld sich in einer Zeit einstellen, die klein ist gegenüber der Lebensdauer der angeregten Zustände. Wir würden erst dann eine merkliche Abweichung der in einem bestimmten Zeitmoment emittierten Lichtfrequenzen von den quasistatisch (adiabatisch) berechneten zu erwarten haben, wenn die Stärke des äußeren Feldes am Ort des angeregten Atoms sich bereits in einer Zeit von der Größenordnung der Periode der durch dieses Feld verursachten säkularen Störung der Bewegung im Atom beträchtlich ändert. Infolgedessen wird eine Zustandsbedingung $J = n h$ dann illusorisch werden, wenn die betreffende Grundfrequenz der Be-

¹⁾ A. SOMMERFELD u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 10, S. 393. 1922. In dieser Arbeit wird das Problem der Linienbreite von einem Standpunkt aus diskutiert, der von dem hier vertretenen in wesentlichen Punkten abweicht.

²⁾ J. STARK, Elektrische Spektralanalyse. Leipzig 1914.

³⁾ K. FÖRSTERLING, ZS. f. Phys. Bd. 10, S. 387. 1922; J. DEMPSTER, Astrophys. Journ. Bd. 57, S. 193. 1923. — Vom Standpunkt der Wellentheorie aus wird das in Rede stehende Versuchsergebnis auch von BOHR, KRAMERS und SLATER (ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 69. 1924) im Zusammenhang mit ihren weiter unten (Ziff. 15) besprochenen, heute nicht mehr aufrechterhaltenden theoretischen Vorstellungen diskutiert.

wegung klein wird gegenüber der reziproken mittleren Lebensdauer der stationären Zustände des Atoms („fast entartetes System“¹⁾).

Von besonderem Interesse ist der von BOHR²⁾ betrachtete Fall einer so großen Periode der Bewegung des Systems, daß sich die mittlere Lebensdauer eines stationären Zustandes bei klassischer Abschätzung derselben als nicht mehr groß oder sogar als klein gegenüber der betreffenden Periode ergibt. Die Anwendung der bisher zugrunde gelegten Prinzipien würde dann zu einer so beträchtlichen Unschärfe der Quantenzustände führen, daß mehrere der nach den gewöhnlichen Zustandsbedingungen festgelegten Quantenzustände von dem so ermittelten Spielraum eines Quantenzustandes überdeckt würden. Es kann dann offenbar von einer Festlegung diskreter Quantenzustände keine Rede mehr sein. Wie SMEKAL³⁾ betont hat, würde dies allerdings eine Anwendung der Frequenzbedingung auf den einzelnen Elementarprozeß in diesem Fall noch nicht grundsätzlich ausschließen. Ein System der hier betrachteten Art, wo die Periode der Bewegung groß ist gegenüber der mittleren Lebensdauer der stationären Zustände, bildet offenbar ein PLANCKScher Oszillator, wenn wir den Grenzfall großer Quantenzahlen betrachten. Denn die mittlere Lebensdauer eines Zustandes nimmt hier gemäß (68) umgekehrt proportional zur Quantenzahl n ab, während die emittierte Frequenz einen von n unabhängigen Wert besitzt. Insbesondere ist nach BOHR eine Antenne, wie sie in der drahtlosen Telegraphie verwendet wird, als ein Oszillator aufzufassen, bei dem aus dem angegebenen Grund eine Festlegung von bestimmten Quantenzuständen nicht mehr möglich ist. Es sei jedoch bemerkt, daß keineswegs bei allen mehrfach periodischen Systemen im Grenzfall großer Quantenzahlen die mittlere Lebensdauer klein wird gegenüber den Perioden der Bewegung. Im speziellen werden wir im folgenden Abschnitt am Beispiel des Kernatoms sehen, daß dort bei großen Quantenzahlen der gegenteilige Fall eintritt.

Bisher haben wir nur von der natürlichen Breite der Spektrallinien gesprochen, welche direkt mit der Stärke der Ausstrahlung des Atoms verknüpft ist. Außerdem existiert noch die von der Wärmebewegung der Atome herrührende Dopplerbreite, bezüglich der die Quantentheorie zu den gleichen Resultaten führt wie die klassische Theorie, sowie die durch die Wechselwirkungen zwischen den Atomen bedingte Druckverbreiterung (die bei hinreichender Verdünnung des leuchtenden Gases fortfällt). Eine von den Ursachen der Druckverbreiterung ist die zuerst von H. A. LORENTZ⁴⁾ auf Grund der klassischen Theorie genauer berechnete Stoßdämpfung. Man denke sich emittierende Oszillatoren, die unter dem Einfluß des sie umgebenden Strahlungsfeldes stehen und deren Schwingungsenergie bei einem bestimmten Bruchteil aller ihrer Zusammenstöße mit Gasmolekülen in kinetische Energie der Gasmoleküle umgesetzt wird, so daß nach einem solchen Zusammenstoß die Oszillatoren sich von neuem, ausgehend vom Ruhezustand, mit der Strahlung unter Energieabsorption ins Gleichgewicht setzen müssen. Wie H. A. LORENTZ gezeigt hat, ist die Folge dieses Vorganges bei klassischer Berechnung eine Verbreiterung der von den Oszillatoren emittierten Spektrallinie, und zwar ist die spektrale Intensitätsverteilung in der Linie wieder von der Form (103), nur daß jetzt zur Konstante $\frac{1}{4}\gamma^2$ der Strahlungsdämpfung noch das Quadrat der reziproken mittleren Zeit zwischen

¹⁾ Man vgl. hierzu die sich auf den von Systemen mit einer kurzen „Mikroperiode“ und einer sehr langen „Makroperiode“ beziehenden Überlegungen von P. EHRENFEST u. G. BREIT, ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 207. 1922; und P. EHRENFEST u. R. C. TOLMAN, Phys. Rev. Bd. 24, S. 287. 1924.

²⁾ N. BOHR, G. d. Q., S. 156.

³⁾ A. SMEKAL, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 241. 1925; Bd. 34, S. 81. 1925.

⁴⁾ H. A. LORENTZ, Theory of electrons. Leipzig 1909.

zwei wirksamen Zusammenstößen zwischen den Oszillatoren und Gasmolekülen hinzuzuaddieren ist. Da diese zur Strahlungsdämpfung hinzutretende Konstante dem Druck des emittierenden Gases bzw. des zugesetzten Fremdgases proportional ist, gilt dasselbe von der Verbreiterung der Spektrallinien, soweit sie durch den hier betrachteten Effekt bedingt ist. In der Quantentheorie kann, wie von verschiedenen Seiten betont wurde¹⁾, diese Theorie der Stoßdämpfung im wesentlichen beibehalten werden. Die wirksamen Zusammenstöße der angeregten Atome sind hier die Stöße zweiter Art, bei denen diese, bevor sie zur Emission gelangen, unter Abgabe ihrer Energie an das stoßende Atom in den Grundzustand zurückkehren und von denen in Ziff. 1 als Ursache der Auslöschung der Fluoreszenz die Rede war. Ferner wird man, auf Grund einer korrespondenzmäßigen Betrachtung, die analog ist zu der bei der Theorie der natürlichen Breite angewandten, annehmen müssen, daß als Folge der Stöße zweiter Art eine Unschärfe des angeregten Quantenzustandes der Atome eintreten wird, die eine Verbreiterung der Spektrallinie von derselben Art und Größe bedingt, wie die auf Grund der LORENTZschen Theorie berechnete.

Indessen sind die Verhältnisse bei der Druckverbreiterung in Wahrheit viel komplizierter als es in der ursprünglichen Theorie von H. A. LORENTZ angenommen wird. So würde nach der klassischen Theorie, wie LENZ¹⁾ hervorgehoben hat, auch bei Zusammenstößen zwischen Oszillatoren und anderen Atomen, die zu keiner Energieänderung der ersteren Anlaß geben, durch die zeitlich veränderlichen Wechselwirkungskräfte die Bewegung der Oszillatoren im Sinne einer Verbreiterung der von ihnen emittierten Strahlung beeinflußt werden können. Auch zeigen die Beobachtungen²⁾ unter Umständen eine von der Natur des Zusatzgases abhängige Unsymmetrie der Linienverbreiterung, die durch die bisherigen Theorien nicht gedeutet wird. HOLTSMARK³⁾ hat versucht, die Druckverbreiterung einfach als Starkeffekt aufzufassen, der von den zwischenmolekularen Feldern herrührt. Seinen Berechnungen kommt jedoch jedenfalls nur eine beschränkte Gültigkeit zu, da es kaum berechtigt erscheint, diese zwischenmolekularen Felder als homogen und vor allem als zeitlich unveränderlich zu betrachten. Die besonderen Verhältnisse bei der Wechselwirkung gleichartiger Atome behandelt L. MENSING⁴⁾.

14. Quantelung der Hohlraumstrahlung nach der Methode der Eigenschwingungen. Die den bisherigen Betrachtungen zugrunde liegende Darstellung der Quantentheorie kann insofern als eine dualistische bezeichnet werden, als die Eigenschaften der Systeme in den stationären Zuständen, auf die sich das erste Grundpostulat der Quantentheorie bezieht, auf der einen Seite und die vom zweiten Grundpostulat ins Auge gefaßten Ausstrahlungsprozesse auf der anderen Seite in der Theorie gesondert betrachtet werden. Es gibt jedoch noch eine andere, beim jetzigen Stand der Theorie allerdings weniger allgemeine Betrachtungsweise, bei welcher die Ausstrahlungsvorgänge zur Wechselwirkung zweier Atomsysteme bei einem Zusammenstoß in Analogie gebracht werden und die von BOHR⁵⁾ als Kopplungsprinzip bezeichnet wurde. Es erscheint von diesem Standpunkt aus das zweite Grundpostulat der Quantenprozesse und die Frequenzbedingung wenigstens bis zu einem gewissen Grade als eine Folge des Umstandes, daß sich zwei Systeme nach ihrer Wechselwirkung wieder in statio-

¹⁾ O. STERN u. M. VOLMER, Phys. ZS. Bd. 20, S. 183. 1919; N. BOHR, H. A. KRAMERS u. J. C. SLATER, ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 69. 1924; W. LENZ, ebenda Bd. 25, S. 299. 1924.

²⁾ C. FÜCHTBAUER u. G. JOOS, Phys. ZS. Bd. 23, S. 73. 1922.

³⁾ P. HOLTSMARK, Ann. d. Phys. Bd. 58, S. 577. 1919.

⁴⁾ L. MENSING, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 681. 1925.

⁵⁾ N. BOHR, G. d. Q., III. Kap., § 2. An dieser Stelle werden zugleich die hiermit zusammenhängenden prinzipiellen Fragen diskutiert.

nären Zuständen befinden müssen (deren Vorhandensein vom ersten Grundpostulat verlangt wird). Diese Betrachtungsweise möge an dieser Stelle besprochen werden, da sie zugleich das Verhältnis von Wellentheorie und Quantentheorie, von dem in den folgenden Abschnitten noch ausführlicher die Rede sein wird, von einer neuen Seite zeigt.

Ebenso wie die bisher besprochene Darstellung der Quantentheorie sich eng an die EINSTEINSche Ableitung des PLANCKSchen Wärmestrahlungsgesetzes (Ziff. 2) anschließt, stützt sich die hier zu erläuternde Betrachtungsweise auf die durch RAYLEIGH¹⁾ und JEANS²⁾ begründete Methode, das Wärmestrahlungsgesetz mittels Benutzung der Eigenschwingungen eines Hohlraumes theoretisch zu ermitteln. Man kann gemäß der MAXWELLSchen Theorie das allgemeinste, in einem evakuierten Hohlraum mit vollkommen reflektierenden Wänden mögliche elektromagnetische Feld als Summe von monochromatischen, stehenden Wellen darstellen, deren Form und deren Werte der Schwingungszahl nur von der Größe und Gestalt des Hohlraumes abhängen, während ihre Amplituden und Phasen je nach den Anfangsbedingungen beliebige Werte haben können. Diese sog. Eigenschwingungen bilden eine unendliche Reihe und sind entsprechend den drei Raumdimensionen durch die Werte von drei ganzen Zahlen charakterisiert. Besonders einfach gestalten sich die Verhältnisse bei einem würfelförmigen Hohlraum. Hier kann jede stehende Eigenschwingung als durch Reflexion einer fortschreitenden ebenen Welle an den sechs Würfelflächen entstanden gedacht werden. Die Richtungskosinusse $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ dieser Welle mit drei von einer Ecke ausgehenden Würfelkanten sowie die Wellenlänge λ müssen hierbei jedoch den Bedingungen genügen

$$\alpha_1 l = s_1 \frac{\lambda}{2}, \quad \alpha_2 l = s_2 \frac{\lambda}{2}, \quad \alpha_3 l = s_3 \frac{\lambda}{2}, \quad (106)$$

worin s_1, s_2, s_3 drei ganze Zahlen und l die Kantenlänge des Würfels bedeuten. Diese Bedingungen drücken aus, daß zwischen je zwei zueinander parallelen spiegelnden Würfelflächen gerade eine ganze Zahl von Wellenknoten Platz finden müssen. Zu jedem Wertetripel s_1, s_2, s_3 gehören dabei noch zwei Eigenschwingungen, die sich durch die Richtung ihrer Polarisationssebene unterscheiden.

Für den Wert $\nu_{s_1, s_2, s_3} = \frac{c}{\lambda}$ der Schwingungszahl dieser beiden Eigenschwingungen des Würfels folgt durch Quadrieren und Addieren der drei angeschriebenen Relationen:

$$\nu_{s_1, s_2, s_3}^2 = \frac{c^2}{4l^2} (s_1^2 + s_2^2 + s_3^2). \quad (107)$$

Von besonderem Interesse ist nun der Fall so großer Werte der Zahlen s_1, s_2, s_3 , daß die zugehörige Wellenlänge λ sehr klein ist gegenüber den Gefäßdimensionen. In diesem Fall folgt aus (107) durch eine einfache geometrische Betrachtung für die Anzahl $N(\nu, \nu + d\nu)$ der Eigenschwingungen in einem Spektralintervall $(\nu, \nu + d\nu)$, in welchem zwar $d\nu$ klein gegenüber ν , aber doch so groß ist, daß es bereits sehr viele Eigenschwingungen umfaßt, der Wert

$$N(\nu, \nu + d\nu) = V \frac{8\pi\nu^2}{c^2} d\nu, \quad (108)$$

worin $V = l^3$ das Volumen des Hohlraumes bedeutet³⁾. Dieser asymptotisch

¹⁾ LORD RAYLEIGH, Phil. Mag. Bd. 49, S. 539. 1900.

²⁾ J. H. JEANS, Phil. Mag. Bd. 10, S. 91. 1905.

³⁾ Vgl. z. B. M. PLANCK, Theorie der Wärmestrahlung, Abschnitt 5. 4. Aufl. Leipzig 1921.

für $\lambda^3 \ll V$ gültige Ausdruck für die Anzahl der Eigenschwingungen im betrachteten Spektralintervall ist überdies nicht an die Würfelform des Hohlraumes gebunden¹⁾. Haben alle Eigenschwingungen dieses Spektralintervalls im Mittel die gleiche Energie E_ν , so folgt demnach für die Energie $\varrho_\nu d\nu$ pro Volumeneinheit

$$\varrho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^2} E_\nu. \quad (109)$$

Man kann nun für thermodynamisch-statistische Betrachtungen jede Eigenschwingung des Hohlraumes als analog einem harmonischen Oszillator ansehen, wobei die magnetische Energie der Eigenschwingung die Rolle der kinetischen, die elektrische die der potentiellen Energie des Oszillators übernimmt. Nach der klassischen Theorie gilt ferner der allgemeine Gleichverteilungssatz, gemäß welchem die zu jedem Freiheitsgrad eines Systems gehörige mittlere kinetische Energie im Wärmegleichgewicht $\frac{1}{2} kT$ beträgt, wenn k die BOLTZMANNsche Konstante und T die absolute Temperatur bedeutet. Die mittlere Gesamtenergie eines linearen Oszillators, folglich auch die mittlere Energie E_ν einer Eigenschwingung des Hohlraumes, würde daher wegen der Gleichheit der Mittelwerte der kinetischen (magnetischen) und potentiellen (elektrischen) Energie doppelt so groß sein, also kT betragen:

$$\bar{E}_\nu = kT, \quad (110a)$$

was auf Grund von (109) zur RAYLEIGH-JEANSschen Strahlungsformel

$$\varrho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT \quad (111a)$$

der klassischen Theorie führt (s. Ziff. 2).

An dieser Stelle sei erwähnt, daß EHRENFEST²⁾ diese Methode zur Ableitung des auch in der Quantentheorie gültig bleibenden WIENSchen Verschiebungsgesetzes verwendet hat, indem er die Energieänderung der einzelnen Eigenschwingungen bei adiabatischer Kompression des Hohlraumes betrachtete. Aus der klassisch berechneten, von den einzelnen Eigenschwingungen gegen ihren Strahlungsdruck geleisteten Arbeit kann gefolgert werden, daß der Quotient $\frac{E_\nu}{\nu}$ bei einer solchen Kompression unverändert bleibt:

$$\frac{E'_{\nu'}}{\nu'} = \frac{E_\nu}{\nu}, \quad (112)$$

woraus sich mittels weiterer thermodynamischer Betrachtungen das WIENSche Verschiebungsgesetz

$$\varrho_\nu = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

ergibt. Der Gesichtspunkt, daß diese Überlegungen auch in der Quantentheorie gültig bleiben müssen, führte EHRENFEST sodann allgemein zum Adiabatenprinzip (Ziff. 7) und zur adiabatischen Invarianz der statistischen Gewichte (Ziff. 8).

Daß mittels der Methode der Eigenschwingungen auch das PLANCKsche Strahlungsgesetz hergeleitet werden kann, hat zuerst DEBYE³⁾ gezeigt. Analog

¹⁾ S. hierzu H. WEYL, Crelles Journ. Bd. 141, S. 163. 1912; R. COURANT, Math. ZS. Bd. 7, S. 1. 1920.

²⁾ P. EHRENFEST, Phys. ZS. Bd. 7, S. 528. 1906; Ann. d. Phys. Bd. 36, S. 91. 1911.

³⁾ P. DEBYE, Ann. d. Phys. Bd. 33, S. 1427. 1910.

zum PLANCKSchen Oszillator macht DEBYE den Ansatz, daß die Energie jeder Eigenschwingung der Frequenz ν nur solche Werte haben kann, die ein ganzzahliges Vielfaches von $h\nu$ sind und daß diesen verschiedenen Energiewerten die gleiche a-priori-Wahrscheinlichkeit zukommt. Für die mittlere Energie \bar{E}_ν einer Eigenschwingung der Frequenz ν im Wärmegleichgewicht folgt dann analog zu (51)

$$\bar{E}_\nu = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n h \nu e^{-\frac{n h \nu}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n h \nu}{kT}}} = \frac{h \nu}{e^{\frac{h \nu}{kT}} - 1}, \quad (110b)$$

also zufolge (109) die PLANCKSche Strahlungsformel [vgl. (18)]

$$\rho_\nu = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h \nu}{kT}} - 1}. \quad (111b)$$

Es kann somit, wie RUBINOWICZ¹⁾ betont hat, die Strahlung in einem evakuierten, von vollkommen spiegelnden Flächen begrenzten Hohlraum als ein gequanteltes mehrfach periodisches System aufgefaßt werden, das bestimmter stationärer Zustände fähig ist. Jede der unendlich vielen Eigenschwingungen des Hohlraumes bildet einen mechanischen Freiheitsgrad des Systems und ist durch eine Quantenzahl n_{s_1, s_2, s_3} charakterisiert. Betrachtet man nun die Emissions- und Absorptionsprozesse eines in den Hohlraum hineingebrachten Atoms von diesem Standpunkt aus, so erscheinen sie als durch die Wechselwirkung der beiden gequantelten Systeme, Strahlungshohlraum und Atom, bedingte Quantensprünge dieser Systeme. Bei einem solchen Prozeß muß ebenso wie bei einem Zusammenstoß zweier Atome die Gesamtenergie erhalten bleiben und beide Systeme müssen sich vor wie nach dem Prozeß in gequantelten Zuständen befinden. Macht man überdies die von diesem Standpunkt aus allerdings noch nicht gerechtfertigte Zusatzannahme, daß bei einem solchen Wechselwirkungsprozeß zwischen Atom und Strahlung jeweils nur eine Eigenschwingung und nur mit einem Quant $h\nu$ beteiligt ist, so gelangt man zur Frequenzbedingung (I), die hier somit als analog der Existenz von Zustandsbedingungen erscheint. RUBINOWICZ²⁾ und BOHR³⁾ haben auch die Frage der Polarisation der emittierten Strahlung von diesem „Koppelungsstandpunkt“ aus diskutiert. Wenn somit auch dieser Standpunkt vorläufig noch nicht ohne besondere Zusatzannahmen durchführbar ist und ihm auch wegen des Verzichtes der Betrachtung der freien Ausbreitung der Strahlung im Raume nur ein beschränkter Anwendungsbereich zukommt, so ist er doch von großer prinzipieller Bedeutung, da er die engen physikalischen Beziehungen zwischen den beiden Grundpostulaten der Quantentheorie deutlich macht.

Die oben erwähnte Ableitung des PLANCKSchen Strahlungsgesetzes beruht wesentlich auf der Wellentheorie des Lichtes, insofern der dieser Theorie entlehnte Begriff der Eigenschwingungen des Strahlungshohlraumes benutzt wird. In neuerer Zeit haben jedoch BOSE und EINSTEIN⁴⁾ versucht, diesen Teil der Herleitung des PLANCKSchen Gesetzes durch eine auf der Lichtquantenvorstellung

¹⁾ A. RUBINOWICZ, Phys. ZS. Bd. 18, S. 96. 1917; vgl. auch W. WILSON, Phil. Mag. Bd. 29, S. 795. 1915.

²⁾ A. RUBINOWICZ, ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 343. 1921.

³⁾ N. BOHR, ZS. f. Phys. Bd. 6, S. 1. 1921.

⁴⁾ S. N. BOSE und A. EINSTEIN, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 178. 1924; ebenda Bd. 27, S. 384. 1924.

fußende Betrachtung zu ersetzen. In diesem Zusammenhang möge hier kurz darauf hingewiesen werden, wie die Bedingungen (106) für die in einem würfelförmigen Hohlraum mit vollkommen spiegelnden Wänden stationär möglichen Frequenzen $\nu_{s_1, s_2, s_3} = \frac{c}{\lambda}$ und Richtungskosinusse $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ auch vom Standpunkt der Lichtquanten aus begründet werden können. Die Frequenzen ν gehen dabei nur in der Form der Energie $h\nu$ und des Impulses $\frac{h\nu}{c}$ eines Lichtquants ein.

Man denke sich zunächst den Fall eines Massenpunktes, der an den Seitenflächen eines Würfels vollkommen elastisch reflektiert wird, während er sich in seinem Innern kräftefrei bewegt. Wir haben es dann offenbar mit einem Periodizitätssystem von drei Freiheitsgraden zu tun und können die Bedingungen (II) zur Festlegung der stationären Zustände des Systems anwenden. Werden die Koordinaten x, y, z parallel den von einem Eckpunkt ausgehenden Würfelkanten gewählt und sind $p_x = m\dot{x}$, $p_y = m\dot{y}$, $p_z = m\dot{z}$ die Impulskomponenten des Massenpunktes in diesen Richtungen, so nehmen diese Bedingungen die Form an

$$\oint p_x dx = s_1 h, \quad \oint p_y dy = s_2 h, \quad \oint p_z dz = s_3 h,$$

worin s_1, s_2, s_3 die drei Quantenzahlen des Systems sind und im ersten Integral vom Wert $x = 0$ bis zur Reflexion an der gegenüberliegenden Fläche $x = l$, wo p_x sein Vorzeichen umkehrt, und wieder zurück zum Wert $x = 0$ zu integrieren ist (und analog bei den beiden folgenden Integralen). Da die absolute Größe der Impulskomponenten während der Bewegung hier konstant ist, folgt

$$|p_x| 2l = s_1 h, \quad |p_y| 2l = s_2 h, \quad |p_z| 2l = s_3 h \quad (112)$$

und mit Einführung der (positiv gewählten) Richtungskosinusse $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ der Bewegungsrichtung (die bei der Reflexion des Massenpunktes an den Würfelwänden nur ihr Vorzeichen ändern) gemäß $p_x = m v \cdot \alpha_1, \dots$, worin v die absolute Größe der Geschwindigkeit des Massenpunktes bedeutet, folgt demnach

$$\alpha_1 l = s_1 \frac{h}{2mv}, \quad \alpha_2 l = s_2 \frac{h}{2mv}, \quad \alpha_3 l = s_3 \frac{h}{2mv}; \quad (113)$$

schließlich ergibt sich durch Quadrieren und Addieren dieser Relationen für die Energie des Massenpunktes in den stationären Zuständen

$$E_{s_1, s_2, s_3} = \frac{h^2}{8ml^2} (s_1^2 + s_2^2 + s_3^2). \quad (114)$$

Nun betrachten wir statt des Massenpunktes ein Lichtquant, das sich in dem würfelförmigen Hohlraum geradlinig und gleichförmig mit der Lichtgeschwindigkeit c bewegt und an den Wänden desselben vollkommen reflektiert wird. Auch auf diesen Fall können wir die Bedingungen (112) zur Festlegung der stationären Zustände des Systems anwenden, haben jedoch zu beachten, daß beim Lichtquant der Zusammenhang zwischen Impuls, Energie und Geschwindigkeit ein anderer ist als beim langsam bewegten Massenpunkt. Wir haben in (112) einzusetzen

$$p_x = \frac{h\nu}{c} \alpha_1, \quad p_y = \frac{h\nu}{c} \alpha_2, \quad p_z = \frac{h\nu}{c} \alpha_3$$

und erhalten hieraus mit Rücksicht auf $\lambda = \frac{c}{\nu}$

$$\frac{h}{\lambda} 2l \alpha_1 = s_1 h, \quad \frac{h}{\lambda} 2l \alpha_2 = s_2 h, \quad \frac{h}{\lambda} 2l \alpha_3 = s_3 h, \quad (106a)$$

was mit der wellentheoretischen Bedingung (106) für die Eigenschwingungen des Winkels übereinstimmt. Ebenso ist die inhaltlich mit (107) überein-

stimmende, aus (106a) durch Quadrieren und Addieren folgende Relation

$$E_{s_1, s_2, s_3}^2 = (h \nu_{s_1, s_2, s_3})^2 = \frac{h^2 c^2}{4 l^2} (s_1^2 + s_2^2 + s_3^2) \quad (107a)$$

als Analogon zur Gleichung (114) für die stationären Energiewerte des im Würfel bewegenden Massenpunktes anzusehen. Von einer möglichen Verallgemeinerung dieser Betrachtung auf andere Fälle wird in der folgenden Ziffer die Rede sein.

Wie bei jedem nicht entarteten Periodizitätssystem führt auch hier die Festlegung der stationären Zustände gemäß den Bedingungen (II) zu einer Einteilung des Phasenraumes in gleich große Zellen, die in unserem Fall eines Systems von 3 Freiheitsgraden das Volumen h^3 besitzen. In unserem Fall umfaßt die durch die Nummern s_1, s_2, s_3 gekennzeichnete Zelle, was die räumlichen Koordinaten betrifft, das ganze Volumen $V = l^3$ des Hohlraumes, während sie sich hinsichtlich der Impulskordinaten p_x, p_y, p_z auf die acht spiegelbildlich gelegenen, d. h. sich nur durch die Vorzeichen der Impulskordinaten unterscheidenden Bereiche

$$s_1 \frac{h}{2l} \leq |p_x| \leq (s_1 + 1) \frac{h}{2l}, \quad \dots$$

erstreckt. Es sei noch bemerkt, daß es für die Berechnung der thermodynamischen Funktionen (freie Energie, Entropie) der Hohlraumstrahlung nicht auf die hier angenommene spezielle Gestalt der Zellen des Phasenraumes eines Lichtquants, sondern nur auf ihre Größe h^3 ankommt. Es müssen jedoch, um den Anschluß an die klassische Theorie zu erreichen, entsprechend den beiden Polarisationsrichtungen der Eigenschwingungen, jedem Wertetripel s_1, s_2, s_3 zwei Zellen zugeordnet werden, was sich vom rein quantentheoretischen Standpunkt aus nicht einwandfrei rechtfertigen läßt.

Von diesem Standpunkt aus wird demnach nicht wie oben jeder Eigenschwingung des Hohlraumes eine Quantenzahl zugeordnet, sondern jedes im Hohlraum vorhandene Lichtquant erhält drei Quantenzahlen s_1, s_2, s_3 . Die Bestimmung der thermodynamischen Funktionen der Hohlraumstrahlung auf Grund der allgemeinen Prinzipien der statischen Wärmetheorie erscheint dann analog derjenigen beim idealen Gas, indem die Lichtquanten die Rolle der Gasmoleküle übernehmen. Bei der Durchführung dieser Betrachtung stößt man jedoch auf eine eigentümliche Schwierigkeit. Unter der Annahme, daß die im Hohlraum vorhandenen Lichtquanten statistisch unabhängig voneinander sind, würde sich zunächst das WIENSche Strahlungsgesetz

$$Q_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

an Stelle des PLANCKSchen Strahlungsgesetzes ergeben. Man muß auf die von BOTHE¹⁾ eingeführte, in Ziff. 5 besprochene Hypothese der Mehrfachquanten zurückgreifen, wenn man auf dem eingeschlagenen Wege zu einer Herleitung der PLANCKSchen Strahlungsformel gelangen will. Gemäß dieser Hypothese sind in einer Zelle „Einfach-“, „Doppel-“, . . . „ n fach-Quanten“ zu unterscheiden, deren Häufigkeiten sich im Wärmegleichgewicht wie

$$e^{-\frac{h\nu}{kT}} : e^{-\frac{2h\nu}{kT}} : \dots : e^{-\frac{nh\nu}{kT}} : \dots$$

verhalten. Dies hat zur Folge, daß in den Endformeln an Stelle von $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ der Ausdruck

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

¹⁾ W. BOTHE, ZS. f. Phys. Bd. 20, S. 145. 1923; Bd. 23, S. 214. 1924.

tritt, wie es die PLANCKSche Strahlungsformel verlangt. Auf die von BOSE¹⁾ gefundene interessante statistische Formulierung der in der Annahme der Mehrfachquanten zum Ausdruck kommenden statistischen Abhängigkeit der Lichtquanten voneinander sowie auf die EINSTEINSche Theorie der Gasentartung²⁾, die auf der Annahme einer analogen statistischen Abhängigkeit des Verhaltens der Gasmoleküle beruht, wird in Bd. IX dieses Handbuchs näher eingegangen.

15. Allgemeines über das Verhältnis von Wellentheorie und Quantentheorie. Die Erhaltungssätze von Energie und Impuls in der Quantentheorie.

Der Gegensatz zwischen der klassischen und der quantentheoretischen Beschreibung der Strahlungsvorgänge kommt wohl am deutlichsten zum Ausdruck in den beiden Vorstellungen der vollständig gerichteten Ausstrahlung, die durch Betrachtung des Umsatzes von Energie und Bewegungsgröße auf der einen Seite bei den Elementarprozessen gewonnen wurde, und der der Kugelwelle auf der anderen Seite, welche für die Beschreibung der Kohärenzeigenschaften der Strahlung, wie sie in den Interferenzerscheinungen zur Geltung kommt, als die allein geeignete erscheint. Wir sehen jedoch denselben Gegensatz z. B. auch bei der in Ziff. 13 besprochenen Frage der theoretischen Deutung der natürlichen Linienbreite sowie bei der Beschreibung der Resonanzstrahlung der Atome. Nach der klassischen Theorie würden unabhängig von den Einzelheiten des Atommechanismus jedenfalls alle Atome mit einer zur Intensität der auffallenden Strahlung proportionalen Stärke ausstrahlen, und ferner würde die Schwächung des einfallenden Wellenzuges durch seine Interferenz mit den von den Atomen ausgehenden Kugelwellen zustande kommen. Gemäß den Vorstellungen der Quantentheorie (s. Ziff. 2) erfolgt dagegen die Schwächung des einfallenden Wellenzuges durch Aufnahme von Energiequanten $h\nu$ durch die Atome, und die zerstreute Strahlung geht von wenigen angeregten Atomen aus, deren Anzahl im Gleichgewichtszustand proportional ist der Intensität der einfallenden Strahlung. Man sieht hieraus, daß, ganz abgesehen von der Vorstellung der gerichteten Emissionsprozesse, bereits die im ersten Grundpostulat der Quantentheorie formulierte Existenz der stationären Zustände in einem gewissen Gegensatz zur klassisch-wellentheoretischen Beschreibung der Strahlungsphänomene steht.

Andererseits hat die große Klasse derjenigen optischen Phänomene (Reflexion, Dispersion, Interferenz, Beugung), die zur Aufstellung der Undulationstheorie geführt haben, in der heutigen Quantentheorie, die wesentlich mit den Begriffen der stationären Zustände und der Übergangsprozesse operiert, noch keinen naturgemäßen Platz gefunden. Wir wollen versuchen, die Schwierigkeiten, denen man hier begegnet, etwas näher zu analysieren. Zunächst ist zu beachten, daß, wie von verschiedenen Seiten hervorgehoben wurde, alle Wahrnehmungen und physikalischen Wirkungen der Strahlung letzten Endes auf die Feststellungen der durch sie hervorgerufenen Übergangsprozesse (z. B. lichtelektrische Effekte in einer Ionisationskammer oder Abscheidung eines Ag-Kornes in einer photographischen Platte) hinauslaufen. Es handelt sich also darum, passende begriffliche Mittel zu finden, um das raumzeitliche Vorkommen dieser Übergangsprozesse in einfacher Weise überschauen zu können. Betrachten wir nun als Beispiel eine punktförmige, monochromatische Lichtquelle, die einem Beugungsgitter (dessen Auflösungsvermögen der Einfachheit halber als unendlich groß angenommen werde) gegenübersteht. Nach der Wellentheorie wird dann das durch das Gitter abgebeugte Licht nur an ganz bestimmte Stellen gelangen können, die einem Gangunterschied von einer ganzen Zahl von Wellen des von den einzelnen Strichen des Gitters ausgehenden Lichtes entsprechen.

¹⁾ S. N. BOSE, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 178. 1924; ebenda Bd. 27, S. 384. 1924.

²⁾ A. EINSTEIN, Berl. Ber. 1924, S. 261 und 1925, S. 3 und 18.

Wir können auf Grund der vorliegenden Erfahrung annehmen, daß dieses Ergebnis der Wellentheorie der Wirklichkeit entspricht, und zwar, was für derartige Phänomene typisch ist, auch für beliebig schwache Intensitäten der einfallenden Strahlung, also auch für ein einziges leuchtendes Atom. Quantentheoretisch stellt sich nun dieser Vorgang so dar, daß erst im leuchtenden Atom ein Emissionsprozeß stattfindet, sodann (nach der betreffenden Ausbreitungszeit des Lichtes) an einer Stelle des Beugungsgitters ein mit einem beobachtbaren Rückstoß verbundener Streuprozeß stattfindet und endlich an der angegebenen Stelle ein Absorptionsprozeß erfolgt. Daß das Licht hinter dem Gitter nur an eine bestimmte (wellentheoretisch berechenbare) Stelle gelangen kann, hängt diesem Standpunkt zufolge von dem bloßen Vorhandensein der übrigen Atome des Beugungsgitters ab (an denen keineswegs vorher Streuprozesse stattgefunden zu haben brauchen, da die Anzahl der pro Zeiteinheit das Beugungsgitter treffenden Quanten durch Schwächung der Lichtintensität beliebig klein gewählt werden kann). Würde man also so radikal vorgehen, daß man auf die Einführung eines dem klassischen Wellenfelde entsprechenden Zwischenbegriffes gänzlich verzichtet und nur die sich in Lichtquanten fortpflanzende Energie und Bewegungsgröße der Strahlung als real ansieht, so müßte das Verhalten dieser Lichtquanten in jedem Zeitmoment von den Lagen aller überhaupt existierenden Atome (falls diese von der Zeit abhängen, kämen die entsprechend der Ausbreitungszeit des Lichtes retardierten Orte in Betracht) mitbestimmt sein¹⁾. In dieser Verbindung möge auch auf die Resultate von DUANE²⁾, COMPTON³⁾ sowie EPSTEIN und EHRENFEST⁴⁾ hingewiesen werden, wonach diese Abhängigkeit des Verhaltens eines Lichtquants von allen Atomen im Falle des Beugungsgitters auf eine Form gebracht werden kann, die der Festlegung der stationären Zustände eines mehrfach periodischen Systems analog ist. Die den Gangunterschied der Lichtwege bestimmenden Gleichungen der Wellentheorie nehmen nämlich nach Multiplikation mit dem Wirkungsquantum h in diesem speziellen Fall eine den Zustandsbedingungen dieser Systeme analoge Form an, wie wir dies in der vorigen Ziffer auch bei den Eigenschwingungen des Hohlraumes gesehen haben. Indessen scheint uns diese Möglichkeit zunächst zu sehr auf spezielle Fälle zugeschnitten zu sein, um ihr eine tiefere Bedeutung zusprechen zu können⁵⁾. Wir möchten vielmehr aus dem Ergebnis unserer Betrachtung schließen, daß der extreme Lichtquantenstandpunkt, der dem Strahlungsfeld jede Realität abspricht, ein zwar prinzipiell erlaubter, aber kaum ein naturgemäßer ist⁶⁾.

Dies scheint auch aus der Betrachtung des Grenzüberganges von den zeitlich veränderlichen zu den statischen Feldern klar hervorzugehen, der vom extremen Lichtquantenstandpunkt aus unübersteigbare Schwierigkeiten darbietet, während es ja bekanntlich gerade eine wesentliche Errungenschaft der

¹⁾ Es ist dies zuerst von A. SMEKAL (Wiener Anz. 1922, Nr. 10, S. 79) klar hervorgehoben worden. — Diejenigen auf der Lichtquantenvorstellung basierenden Theorien der optischen Phänomene, die ihrer Unabhängigkeit von der Lichtintensität widersprechen, sollen hier nicht besprochen werden.

²⁾ W. DUANE, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 9, S. 159. 1923.

³⁾ A. H. COMPTON, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 9, S. 359. 1923.

⁴⁾ P. S. EPSTEIN u. P. EHRENFEST, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 10, S. 133. 1924.

⁵⁾ Den umgekehrten Weg hat L. DE BROGLIE (Ann. de phys. Bd. 3, S. 22. 1925) zu beschreiten versucht. Indem er jedem bewegten Massenpunkt ein von der elektromagnetischen Strahlung verschiedenes Wellenfeld zuordnet, kann er die Zustandsbedingungen der Periodizitätssysteme, wenigstens in einem gewissen Umfang, als Relationen auffassen, welche die Anzahl der bei einem Umlauf der Teilchen des Systems emittierten Wellen dieses Feldes bestimmen.

⁶⁾ Vgl. hierzu auch H. A. LORENTZ, Phys. ZS. Bd. 11, S. 349. 1910.

MAXWELLSchen Theorie war, daß in ihr die statischen Felder und die elektromagnetischen Wellen auf Grund derselben allgemeinen Prinzipien behandelt werden. Damit hängt auch zusammen, daß bei Auftreten von Interferenzerscheinungen im allgemeinsten Sinne, also z. B. auch beim Durchgang des Lichtes durch dispergierende Medien, es durchaus nicht immer in befriedigender Weise möglich ist, bestimmte Bahnen von Korpuskeln zu definieren, längs deren sich Energie und Impuls der Strahlung fortpflanzen. Denn die Linien des POYN-TINGSchen Vektors, längs deren sich gemäß der klassischen Theorie die Strahlungsenergie fortpflanzt, sind in solchen Fällen im allgemeinen (insbesondere in gegenüber der Wellenlänge des Lichtes kleinen Distanzen von den emittierenden oder streuenden Zentren) keine geradlinigen, können also wegen der Erhaltung des Impulses als Bahnen der Lichtquanten nicht in Frage kommen. Es scheint demnach auf die Bewegung der Lichtquanten die klassische Kinematik (und erst recht der klassisch-dynamische Kraftbegriff) im allgemeinen nicht anwendbar zu sein, ähnlich wie wir dies für die Bewegung der Elektronen im Atom bereits verschiedentlich hervorgehoben haben. Wir möchten sogar glauben, daß hierin ein inniger Zusammenhang des Strahlungsproblems mit dem Problem der Aufstellung einer allgemeineren, auch für die komplizierteren Atome gültigen „Quantenmechanik“ zum Ausdruck kommt.

Angesichts dieser fundamentalen Schwierigkeiten der Quantentheorie der Strahlung haben BOHR, KRAMERS und SLATER¹⁾ versucht, die Beschreibung der Strahlung selbst vollständig und in allen Einzelheiten ohne die Lichtquantenvorstellung mit Hilfe des klassisch-wellentheoretischen Feldbegriffes durchzuführen und die Abweichungen von der klassischen Theorie allein in die Art der Wirksamkeit dieses „virtuellen“ (weil eben nicht klassisch wirkenden) Feldes an den Orten der Atome zu verlegen. Die Möglichkeit der Vereinbarkeit einer solchen Beschreibung mit den Grundpostulaten der Quantentheorie erreichen diese Verfasser dadurch, daß sie die Gesetze der Erhaltung von Energie und Bewegungsgröße nur als statistische Gesetze ansehen und demnach auf die einzelnen Elementarprozesse, abgesehen von speziellen Sonderfällen wie die FRANCK-HERTZschen Elektronenstoßversuche, nicht anwenden. Es erscheinen hierbei die mit einer diskontinuierlichen Änderung der Eigenschaften der Atome verbundenen Übergangsprozesse nur als eine statistische Begleiterscheinung der kontinuierlichen Emission bzw. Zerstreuung von Kugelwellen durch die Atome. So wird im Anschluß an einen Vorschlag von SLATER²⁾ angenommen, daß nach erfolgter Anregung eines Atoms sofort die Emission von Kugelwellen aller derjenigen Frequenzen einsetzt, die gemäß der Frequenzbedingung den verschiedenen vom betreffenden Anregungszustand aus möglichen spontanen Übergangsprozessen entsprechen. Gemäß der ursprünglichen Fassung der Theorie von BOHR, KRAMERS und SLATER sollte ferner die Strahlung der betreffenden Frequenzen in dem Momente aufhören, in dem das Atom von dem betreffenden Anregungszustand in einen anderen übergeht. Um dem Comptoneffekt Rechnung zu tragen, mußte weiter zugelassen werden, daß die Geschwindigkeit (und daher auch der Ort) der Mittelpunkte der emittierten Kugelwellen von der Geschwindigkeit (und Ort) des zugehörigen Atoms im allgemeinen verschieden sein kann, sowie daß die erstere ihre Richtung diskontinuierlich verändert, jedesmal wenn das Atom bzw. freie Elektron als Begleiterscheinung der Streuung der Strahlung einen Rückstoß erfährt (vgl. Ziff. 4).

Schon diese Vorstellung, daß die Zeitmomente der Übergangsprozesse sich in dem sonst klassischen Strahlungsfeld in Form einer diskontinuierlichen

¹⁾ N. BOHR, H. A. KRAMERS u. J. C. SLATER, ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 69. 1924.

²⁾ J. C. SLATER, Nature Bd. 113, S. 307. 1924.

Veränderung der Wellenzüge bemerkbar machen sollen, führt bei der näheren Durchführung der Vorstellungen von BOHR, KRAMERS und SLATER zu großen Schwierigkeiten, da andererseits der klassische Feldbegriff solchen Diskontinuitäten fremd gegenübersteht. Diese Schwierigkeiten betreffen erstens die Beschreibung der Strahlung beim Comptoneffekt, wovon schon in Ziff. 4, S. 22, die Rede war, und ferner die Darstellung der mit der Resonanzstrahlung verknüpften Erscheinungen und namentlich den Zusammenhang der Streuung von Strahlung und der Resonanz, wenn die Frequenz der einfallenden Strahlung allmählich an die Stelle der Absorptionslinie heranrückt. Diese Fragen werden in Ziff. 17 ausführlich besprochen werden, und es werden dort Argumente für die Auffassung beigebracht werden, daß mit den Begriffen der klassischen Wellentheorie eine Beschreibung der von einem einzelnen Atom ausgehenden Strahlung in jedem Zeitmoment in diesen Fällen nicht in befriedigender Weise durchführbar ist.

Diejenige Konsequenz der Theorie von BOHR, KRAMERS und SLATER, die neuerdings zu deren direkter experimenteller Widerlegung geführt hat und auch großen Bedenken theoretischer Art ausgesetzt ist, betrifft jedoch das raumzeitliche Vorkommen der durch die Strahlung vermittelten Übergangsprozesse an verschiedenen Atomen. Diese Folgerung liegt tief im Wesen der von BOHR, KRAMERS und SLATER vertretenen Auffassung und ergibt sich direkt aus der Annahme der nur statistischen Gültigkeit des Energiesatzes. Man denke sich zunächst von einer Anzahl von gleichartigen Atomen im selben Anregungszustand, der etwa durch Elektronenstoß hergestellt werde, Kugelwellen emittiert, die in einem umgebenden Medium vollständig absorbiert werden mögen. Die Zeitmomente der durch diese Wellen in den Atomen des absorbierenden Mediums ausgelösten Übergangsprozesse, etwa lichtelektrischen Effekte, werden dann statistisch unabhängig sein müssen von den Zeitmomenten der die Emission begleitenden spontanen Quantensprünge. Es lassen sich daher gemäß den zugrunde gelegten Vorstellungen die die Emission und die die Absorption der Strahlung begleitenden Quantensprünge nicht paarweise einander so zuordnen, daß einem bestimmten Sprung der ersten Art (Anregung durch Elektronenstoß) ein bestimmter Sprung der zweiten Art (Photoeffekt) entspricht. Es wird vorkommen können, daß nach einem anregenden Stoß mehrere Photoelektronen ausgelöst werden oder daß trotz der bereits vollständigen Absorption der emittierten Welle durch ihre Interferenz mit den von den Atomen des Mediums ausgehenden Sekundärwellen kein Photoeffekt erfolgt. Nur im Mittel muß einem anregenden Stoß ein (die Absorption der Strahlung begleitender) Photoeffekt in den Atomen des umgebenden Mediums entsprechen. Es wird daher die Energie der Atome bzw. Elektronen unter dem Einfluß der Strahlung Schwankungen aufweisen, und zwar ergibt sich für statistische Unabhängigkeit der Zeitmomente der durch die Strahlung bewirkten Quantenprozesse ein linear mit der Zeit anwachsendes mittleres Schwankungsquadrat der materiellen Energie. Entsprechendes gilt für die Translationsenergie, welche auf die Atome bei den die Streuung der Strahlung begleitenden Rückstoßprozessen übertragen wird. Auch Zusammenstöße zwischen den Atomen, die so beschaffen sind, daß für den einzelnen Stoß die Erhaltungssätze nicht gültig sind, würden ein derartiges Anwachsen der Energieschwankungen mit der Zeit zur Folge haben. Dies widerspricht jedoch den allgemeinen Grundlagen der statistischen Wärmetheorie, da die in der gewöhnlichen Weise definierte Temperatur eines Systems dann ebenfalls mit der Zeit anwachsende Schwankungen erleiden müßte. Die einzige stationäre statistische Verteilung einer Gesamtheit gleichartiger Systeme wäre dann diejenige, bei der die Anzahl der Systeme in einem Element des Phasen-

raumes (bzw. in einem stationären Zustand) dem Volumen dieses Elementes (bzw. dem statistischen Gewicht dieses Zustandes) proportional ist, ohne daß noch ein die Energie und Temperatur im Exponenten enthaltender, der MAXWELL-BOLTZMANNschen Verteilung (6) entsprechender Faktor hinzutreten könnte. Man kann zwar nicht behaupten, daß dieses Ergebnis der Erfahrung bereits direkt widerspricht, da die Zeiten, in denen die betreffenden Energie- und Temperaturschwankungen praktisch bemerkbar würden, außerordentlich groß sind¹⁾. Man wird aber doch so allgemeine theoretische Prinzipien wie die der statistischen Wärmetheorie zugrunde liegenden nicht eher aufgeben wollen, als bis direkte Erfahrungstatsachen dazu zwingen. Auch hat sich die Energie- und Impulsbilanz beim einzelnen Elementarprozeß in allen Fällen, wo sie einer direkten experimentellen Prüfung fähig ist, z. B. bei Stoßvorgängen, stets als erfüllt erwiesen.

Unabhängig von diesen theoretischen Einwänden gegen die von BOHR, KRAMERS und SLATER angenommene, bloß statistische Gültigkeit der Erhaltungssätze ist es kürzlich GEIGER und BOTHE²⁾ gelungen, die Frage nach statistischer Unabhängigkeit oder Koppelung der Zeitmomente der durch die Strahlung vermittelten Übergangsprozesse in verschiedenen Atomen im Sinne des Vorhandenseins einer Koppelung endgültig experimentell zu entscheiden. Und zwar zeigen dies GEIGER und BOTHE im Falle des Comptoneffektes, indem sie mit Hilfe von Spitzenzählern systematische Koinzidenzen der Zeitmomente der durch die primäre Röntgenstrahlung ausgelösten Rückstoßelektronen (im „e-Zähler“ nachgewiesen) einerseits und der durch die zugehörige Streustrahlung ausgelösten Sekundärelektronen (im „h ν -Zähler“) andererseits feststellen. Solche Koinzidenzen müssen offenbar vorhanden sein, wenn sowohl die Auslösung der erstgenannten Rückstoßelektronen als auch die der Sekundärelektronen je durch dasselbe Lichtquant mit der Energie $h\nu$ und dem Impuls $\frac{h\nu}{c}$ bewirkt wird,

während nach BOHR, KRAMERS und SLATER solche Koinzidenzen nicht auftreten dürften. Neuerdings haben auch COMPTON und SIMON³⁾ Versuche mit einem ähnlichen Ziel angestellt, die eine noch weitergehende Bestätigung des Vorhandenseins einer Koppelung ergaben. In diesen Versuchen werden nach der WILSONschen Nebelmethode durch stereoskopische Aufnahmen die Anfangspunkte und Richtungen der primären Bahnen der Rückstoßelektronen und der durch die Streustrahlung gleichzeitig ausgelösten Sekundärelektronen gemessen; es konnte nachgewiesen werden, daß einem bestimmten Winkel ϑ_e der Richtung der Rückstoßelektronen mit der der Primärstrahlung auch ein bestimmter Winkel ϑ der Verbindungslinie zwischen den Anfangspunkten der Primär- und Sekundärbahn mit der Richtung der Primärstrahlung entspricht. Diese Verbindungslinie stellt offenbar die Bewegungsrichtung des die Auslösung der Rückstoß- und Sekundärelektronen vermittelnden Lichtquanten dar, und in der Tat ist der Zusammenhang der beiden Winkel ϑ_e und ϑ von der Art, wie er aus der Anwendung der Erhaltungssätze auf dem einzelnen Streuprozeß sich ergibt [in den Gleichungen (24a) bis (24c) enthalten].

Diese Resultate zeigen deutlich den physikalischen Sinn der Vorstellung von Lichtquanten, denen wir keine geringere Realität zusprechen möchten als den Elektronen. Sie zeigen ferner die tiefe physikalische Berechtigung der

¹⁾ Vgl. hierzu E. SCHRÖDINGER, Naturwissensch. Bd. 12, S. 720. 1924.

²⁾ H. GEIGER u. W. BOTHE, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 639. 1925. Die Versuchsanordnung ist bereits in ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 44. 1924, angegeben.

³⁾ A. H. COMPTON, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 303. 1925; A. H. COMPTON u. A. W. SIMON, Phys. Rev. Bd. 26, S. 289. 1925.

Anwendung der Erhaltungssätze von Energie und Impuls auf einen einzelnen quantenhaften Elementarprozeß. Daher können wir wohl den Versuch, den klassischen Feldbegriff zur Beschreibung der Strahlung selbst vollständig beizubehalten, als gescheitert ansehen. Es scheinen nicht so sehr die Begriffe von Energie und Impuls, sondern vielmehr der klassische Kraft- und Bewegungsbegriff sowie der klassische Begriff des elektromagnetischen Feldes einer tiefgehenden Modifikation zu bedürfen. Ein ähnlicher Standpunkt wird jetzt auch von BOHR¹⁾ vertreten, der das Versagen der klassischen raumzeitlichen Bilder bei der Beschreibung der Atomvorgänge besonders hervorhob. Um so größer erscheinen aber nunmehr die Schwierigkeiten, die der Aufstellung einer befriedigenden Theorie der Strahlungsphänomene entgegenstehen, die zugleich von allen Seiten der beobachteten Phänomene Rechenschaft gibt. Um die Gesetze des raumzeitlichen Vorkommens der Übergangsprozesse, auf deren Beobachtung letzten Endes alle unsere Wahrnehmungen der Strahlung beruhen, übersichtlich darstellen zu können, wird es jedenfalls notwendig sein, über die Vorstellung der Lichtquanten hinausgehend noch einen neuen, verallgemeinerten Begriff des elektromagnetischen Feldes aufzufinden. Dieser wird keineswegs mit dem klassischen Feldbegriff identisch sein können, wird aber den Anschluß an die klassische Theorie im Grenzfall statischer Felder herzustellen haben. Andererseits wird er aber auch mit den durch die Frequenzbedingung beherrschten, diskontinuierlichen Übergangsprozessen in einem naturgemäßen Zusammenhang stehen müssen.

16. Quantentheorie und Dispersionsphänomene. Bekanntlich sind die Dispersionserscheinungen ein Gebiet, auf dem sich die klassische Theorie besonders gut bewährt hat. Gemäß dieser Theorie ist die Änderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in den ponderablen Medien bedingt durch die als Folge des Mitschwingens der Elektronen im Atom eintretende Emission von mit der einfallenden Strahlung kohärenten und mit ihr interferierenden Kugelwellen durch die Atome. Es ergibt dies zunächst eine Beziehung zwischen der bei bestimmter angreifender elektrischer Feldstärke \mathcal{E} (die in dichten Medien von der mittleren Feldstärke verschieden ist) entstehenden Polarisierung

$$p = \alpha \mathcal{E} \quad (115)$$

eines Atoms, und dem Brechungsindex n des Mediums. Diese Beziehung lautet

$$\frac{1}{N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \alpha. \quad (116)$$

Die auf der linken Seite stehende Größe, in der N die Zahl der Moleküle pro Volumeinheit bedeutet, heißt Refraktionsgröße (sie wird oft auch auf das Mol statt auf das Einzelmolekül bezogen), während die auf der rechten Seite stehende, durch (115) definierte Größe als Verschieblichkeit der Elektronen im Atom bezeichnet werden kann. (Wir nehmen hier zunächst der Einfachheit halber p parallel zu \mathcal{E} an.) Weiter konnte auch die Größe α in ihrer Abhängigkeit von der Schwingungszahl ν der einfallenden Welle in einem großen Umfang durch die Annahme dargestellt werden, daß sich in jedem Atom eine gewisse Zahl von klassisch schwingenden Oszillatoren befinden, deren Schwingungszahlen ν_i mit denen der Absorptionslinien eines derartigen Atoms übereinstimmen, indem die spektralen Gebiete der anomalen Dispersion, wie durch zahlreiche Versuche erwiesen ist, mit denen der Absorption zusammenfallen.

¹⁾ N. BOHR, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 142. 1925; vgl. besonders die Nachschrift, wo u. a. verschiedene Stoßvorgänge unter der Annahme der Gültigkeit der Erhaltungssätze beim Einzelprozeß diskutiert sind.

Besteht ein solcher quasielastischer Oszillator aus einem Teilchen mit der Ladung e und der Masse m , so genügt sein elektrisches Moment p der Gleichung

$$\ddot{p} + (2\pi\nu_0)^2 p + \gamma \dot{p} = \frac{e^2}{m} \mathfrak{E}, \quad (117)$$

worin ν_0 die Eigenfrequenz und γ die Dämpfungskonstante bedeuten. Für $\mathfrak{E} = E e^{\alpha i \nu t}$ folgt daraus p als der reelle Teil von $\alpha \mathfrak{E}$, wenn für α die komplexe Größe

$$\alpha = \frac{e^2/m}{4\pi^2(\nu_0^2 - \nu^2) + i 2\pi\nu\gamma} \quad (118)$$

gesetzt wird. Auf die Bedeutung und Größe der Dämpfungskonstante γ kommen wir noch zurück. Jedoch sei schon hier hervorgehoben, daß der imaginäre Teil des Nenners eine Phasenverzögerung des elektrischen Momentes des Oszillators gegenüber der einfallenden Welle in sich schließt, und daß dieses Dämpfungsglied, da γ im allgemeinen sehr klein ist gegenüber ν und ν_0 , vernachlässigt werden kann, wenn ν nicht sehr nahe an einer Absorptionsstelle ν_0 liegt.

Schließen wir diesen Fall zunächst aus, so hat sich in der Tat gezeigt, daß die gemäß (116) aus den beobachteten Werten des Brechungsquotienten n entnommenen Werte von α in der Form dargestellt werden konnten

$$\alpha = \sum_i \frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{f_i}{\nu_i^2 - \nu^2}, \quad (119)$$

worin über die verschiedenen Absorptionsfrequenzen ν_i zu summieren ist. Wie DRUDE gezeigt hat, erhält man die richtige Größenordnung der Zähler in der Formel (119), wenn man für e und m im Falle ultraroter Eigenschwingungen von Molekülen und festen Stoffen Ladung und Masse der betreffenden Atomionen, bei im optischen Gebiet liegenden Eigenschwingungen, mit denen wir uns im folgenden allein beschäftigen wollen, Ladung und Masse eines Elektrons einsetzt. Es mußte dann jedoch, um mit den Beobachtungen im Einklang zu bleiben, wie in (119) zum Ausdruck gebracht ist, für jede Eigenschwingung im Zähler ein Faktor f_i hinzugefügt werden, den man früher im Sinne der klassischen Theorie als Zahl der Dispersionselektronen pro Atom aufgefaßt hat, den wir aber abweichend von der einfachen klassischen Modellvorstellung als „Stärke“ des betreffenden Oszillators bezeichnen wollen.

Was den Gültigkeitsbereich der Formel (119) betrifft, so erstreckt er sich jedenfalls, namentlich bei Gasen, über ein großes Frequenzintervall. Jedoch ist zu betonen, daß das kontinuierliche Absorptionsgebiet hinter der Seriengrenze, welches einatomige Gase aufweisen und das von einer Ionisation der betreffenden Atome begleitet ist (Ziff. 1), in der Formel (119) zunächst noch nicht berücksichtigt ist. Auf die Notwendigkeit, dieses Spektrum bei der Darstellung des Dispersionsverlaufes solcher Gase im sichtbaren Spektralgebiet mit heranzuziehen, haben kürzlich HERZFELD und WOLF¹⁾ hingewiesen, indem sie zeigten, daß hierbei in (119) auch solche Frequenzen ν_i verwendet werden müssen, die größer sind als die der Grenze der gewöhnlichen Absorptionsserie. Es möge jedoch bemerkt werden, daß außerdem auch noch solche weiter im Ultravioletten liegende Absorptionslinien in Frage kommen können, die dem gleichzeitigen Übergang von zwei Elektronen des Atoms in angeregte Zustände entsprechen. Ob im Gebiet des kontinuierlichen Absorptionsspektrums selbst der Dispersionsverlauf noch durch eine Formel vom Typus (119) mit kontinuierlich verteilten

¹⁾ K. F. HERZFELD u. K. L. WOLF, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 71 u. 567. 1925.

Größen f_i und ν_i dargestellt werden kann, ist übrigens noch nicht bekannt und bedarf einer besonderen experimentellen Prüfung.

Eine auch nur einigermaßen so abgeschlossene Deutung der Dispersionserscheinungen wie die auf der klassischen Theorie basierende, läßt sich heute vom Standpunkt der Quantentheorie aus noch nicht geben. Erstens beruht der Zusammenhang (116) zwischen Brechungsindex n und Verschieblichkeit α der Atome bei der klassischen Beschreibung wesentlich auf der Kohärenz der von den Atomen ausgehenden Kugelwellen mit der einfallenden Strahlung und einer quantentheoretischen Deutung dieser Vorgänge stehen daher alle im vorigen Abschnitt diskutierten Schwierigkeiten entgegen, die das Problem des gleichzeitigen Erfassens der Interferenzerscheinungen und der in der Lichtquantenvorstellung zusammengefaßten, den Austausch von Energie und Impuls bei den Elementarprozessen betreffenden Erfahrungstatsachen in sich birgt¹⁾. Zweitens aber gibt auch die Deutung der Art der Abhängigkeit der Verschieblichkeit α von der Frequenz ν der einfallenden Strahlung und insbesondere ihr starkes Anwachsen und ihre Vorzeichenumkehr (anomale Dispersion) in der Nähe der Stellen ν_i der Absorptionslinien vom Standpunkt der Atommodelle aus zunächst zu Schwierigkeiten Anlaß. Denn die Anwendung der Mechanik auf diese Modelle würde als Resonanzstellen des Mitschwingens der Elektronen im Atom diejenigen ergeben, wo die Frequenz ν der einfallenden Welle mit den Umlauffrequenzen der Teilchen des Systems im betrachteten stationären Zustand übereinstimmen. Diese sind jedoch im allgemeinen gänzlich verschieden von den gemäß der Frequenzbedingung (I) durch den Energieunterschied des betrachteten stationären Zustandes von höher angeregten Zuständen bestimmten Schwingungszahlen ν_i der Absorptionslinien des Atoms. Die Beobachtungen lassen indessen keinen Zweifel darüber, daß allein die letzteren als Stellen der anomalen Dispersion in Frage kommen können. Aus diesem Grunde sind bereits BOHR²⁾ sowie EPSTEIN³⁾ zu dem Schlusse gekommen, daß die Einwirkung eines zeitlich veränderlichen Kraftfeldes auf ein Atomsystem auch nicht annähernd mittels der klassischen Mechanik berechnet werden kann. Darüber hinausgehend ist es jedoch neuerdings KRAMERS⁴⁾ sowie KRAMERS und HEISENBERG⁵⁾ gelungen, zunächst im speziellen Fall der Dispersionserscheinungen in Anlehnung an die Erfahrung bestimmte Ansätze für die Abänderung der klassischen Mechanik aufzufinden. Wenn auch die Frage nach der Verallgemeinerung dieser Ansätze für andere Fälle, namentlich für die Wechselwirkung der Elektronen im Atom, zu der ein wichtiger Beitrag von M. BORN⁶⁾ gegeben wurde, noch keineswegs als abgeklärt angesehen werden kann, so scheint man hier jedenfalls am Beginn einer sehr bedeutungsvollen Entwicklung der Atomphysik zu stehen. Diese zielt darauf ab, den aus den bisherigen Atommodellen sich ergebenden Werten der Umlauffrequenzen der Teilchen im Atom in den verschiedenen stationären Zuständen — und damit in einem gewissen Umfang auch der Vorstellung bestimmter Bahnen dieser Teilchen in einem stationären Zustand — die physikalische Realität überhaupt abzusprechen und eine solche auch in dynamischer

¹⁾ Die Versuche von G. WENTZEL (ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 193. 1924), K. F. HERZFELD (ebenda Bd. 23, S. 341. 1924) und L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER (ebenda Bd. 30, S. 253. 1924 u. Bd. 32, S. 678. 1925), die Ausbreitung des Lichtes in dispergierenden Medien vom reinen Lichtquantenstandpunkt aus zu behandeln, können vorläufig wohl noch kaum als befriedigend angesehen werden.

²⁾ N. BOHR, Abhandl. über Atombau, Abh. X, S. 139; vgl. auch G. d. Q., III. Kap., I, § 3.

³⁾ P. S. EPSTEIN, ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 92. 1922.

⁴⁾ H. A. KRAMERS, Nature Bd. 113, S. 673. 1924; Bd. 114, S. 310. 1924.

⁵⁾ H. A. KRAMERS u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 681. 1925.

⁶⁾ M. BORN, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 379. 1924.

Hinsicht nur den durch die Frequenzbedingung energetisch bestimmten Perioden des bei den Übergangsprozessen emittierten und absorbierten Lichtes zuzuerkennen.

Um nun die wichtigsten, die Dispersionsphänomene betreffenden Ergebnisse dieser Theorien darstellen zu können, gehen wir aus vom Resultat der Berechnung der Einwirkung eines zeitlich veränderlichen Feldes der Frequenz ν auf ein Periodizitätssystem auf Grund der klassischen Mechanik (vgl. hierzu ds. Handb. Bd. V). Das System werde zunächst als nicht entartet vorausgesetzt; auf die Komplikationen, die von der willkürlichen Orientierung des Atoms im Raume herrühren, kommen wir erst in Ziff. 18 zu sprechen. Ist dann das elektrische Moment des Atoms bei Abwesenheit von äußerer Strahlung (bei Verwendung der in Ziff. 9 eingeführten komplexen Vektorschreibweise) gegeben durch

$$\mathfrak{P}(t) = \frac{1}{2} \sum_{\tau_1 \dots \tau_s = -\infty}^{+\infty} \mathfrak{C}_{\tau_1 \dots \tau_s} e^{2\pi i(\tau_1 \omega_1 + \dots + \tau_s \omega_s)}$$

mit

$$\omega_r = \omega_r t + \delta_r, \quad \mathfrak{C}_{-\tau} = \overline{\mathfrak{C}_\tau}$$

[überstreichen = konjugierter Wert], so lassen sich die der Stärke $\mathfrak{C}(t) = \underline{\mathbf{R}} \mathfrak{C} e^{2\pi i \nu}$ ($\underline{\mathbf{R}}$ = reeller Teil) der einfallenden monochromatischen Strahlung proportionalen Teile des elektrischen Momentes in der Form schreiben

$$\mathfrak{M}(t) = \underline{\mathbf{R}} \sum_{\tau_1^0 \dots \tau_s^0} \sum_{\tau_1 \dots \tau_s} \frac{1}{4} \left[\tau' \frac{\partial}{\partial J} \mathfrak{C}_\tau \cdot \frac{(\mathfrak{C} \mathfrak{C}')}{\omega' + \nu} - \mathfrak{C}_\tau \cdot \tau \frac{\partial}{\partial J} \frac{(\mathfrak{C} \mathfrak{C}')}{\omega' + \nu} \right] e^{2\pi i[(\omega_0 + \nu)t + \delta]}. \quad (120)$$

Hierin ist über alle positiven und negativen τ zu summieren. Weiter ist gesetzt

$$\omega = \tau_1 \omega_1 + \dots + \tau_s \omega_s, \quad \omega' = \tau'_1 \omega_1 \dots + \tau'_s \omega_s$$

$$\tau_r^0 = \tau_r + \tau'_r, \quad \omega_0 = \omega + \omega',$$

$$\left(\tau \frac{\partial}{\partial J} \right) = \tau_1 \frac{\partial}{\partial J_1} + \dots + \tau_s \frac{\partial}{\partial J_s}, \quad \left(\tau' \frac{\partial}{\partial J} \right) = \tau'_1 \frac{\partial}{\partial J_1} + \dots + \tau'_s \frac{\partial}{\partial J_s}.$$

Dabei ist angenommen, daß die Frequenz ν der einfallenden Strahlung mit keiner der Frequenzen ν der ungestörten Bewegung zusammenfällt. Der Phasenfaktor $e^{2\pi i \delta_0}$ ist allen einzelnen Posten der Summe gemeinsam, so daß in diesen keine weiteren Phasenkonstanten enthalten sind. Für $\tau_1^0 = \dots = \tau_s^0 = 0$, also $\omega_0 = 0$, ist überdies auch $\delta_0 = 0$.

Das gestörte elektrische Moment enthält demnach teilweise Kombinationschwingungen mit Frequenzen, die von der Frequenz ν der einfallenden Strahlung verschieden sind. Diejenigen Frequenzen der gestörten Bewegung, die mit ν übereinstimmen, wollen wir jedoch zunächst gesondert herausgreifen. Man erhält sie im Fall $\omega_0 = 0$, das ist $\tau_r^0 = 0$, $\tau_r = -\tau'_r$, zu

$$\mathfrak{M}_\nu(t) = \underline{\mathbf{R}} \sum_{\tau_r = -\infty}^{+\infty} \frac{1}{4} \tau \frac{\partial}{\partial J} \left\{ \frac{\mathfrak{C}_\tau (\mathfrak{C} \overline{\mathfrak{C}_\tau})}{\omega - \nu} \right\} e^{2\pi i \nu t}$$

und bei Zusammenfassung von Gliedern mit entgegengesetzt gleichen Werten von τ :

$$\mathfrak{M}_\nu(t) = \underline{\mathbf{R}} \sum \frac{1}{4} \tau \frac{\partial}{\partial J} \left\{ \frac{\overline{\mathfrak{C}_\tau} (\mathfrak{C} \mathfrak{C}_\tau)}{\omega - \nu} + \frac{\mathfrak{C}_\tau (\mathfrak{C} \overline{\mathfrak{C}_\tau})}{\omega + \nu} \right\} e^{2\pi i \nu t}, \quad (121)$$

worin über alle Wertesysteme $\tau_1 \dots \tau_s$ zu summieren ist, die mindestens ein positives τ_r enthalten¹⁾.

¹⁾ Die Formel (121) für den kohärenten Teil der klassischen Streustrahlung eines bedingt periodischen Systems ist im wesentlichen bereits von EPSTEIN hergeleitet worden (ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 92. 1922). Bezüglich der Schreibweise schließt sich die Darstellung des Textes an die Arbeit von KRAMERS und HEISENBERG (ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 621. 1925) an.

Um nun zu den entsprechenden quantentheoretischen Ausdrücken zu gelangen, ordnen wir mit KRAMERS und HEISENBERG jedem spontanen Übergangsprozeß von einem Zustand P nach einem Zustand Q einen komplexen Amplitudenvektor a_{PQ} zu, welcher Intensität und Polarisation der bei diesem Übergangsprozeß emittierten Strahlungsformel zusammenfaßt. Seine Bedeutung ist die, daß die von vielen Atomen im Zustand P in der Zeiteinheit spontan emittierte Strahlung der Frequenz ν_{PQ} dieselbe ist, wie wenn pro Atom ein elektrisches Moment

$$p(t) = a_{PQ} e^{2\pi i \nu_{PQ} t}$$

vorhanden wäre. Demnach hängt gemäß Gleichung (58) die Übergangswahrscheinlichkeit A_{PQ} mit a_{PQ} zusammen gemäß

$$A_{PQ} h \nu_{PQ} = \frac{(2\pi \nu_{PQ})^4}{3c^3} |a_{PQ}|^2, \quad (122)$$

und es muß im Grenzfall großer Quantenzahlen a_{PQ} mit der korrespondierenden klassischen Amplitude $\mathfrak{C}_{\tau, \dots, \tau}$ übereinstimmen. Es ist hierin $h\nu = E_P - E_Q$ durch die Frequenzbestimmung bedingt. Daher ist es zweckmäßig, formal festzusetzen, daß $\nu_{QP} = -\nu_{PQ}$ und $h\nu_{PQ} = E_P - E_Q$ sein soll. Analog ist es zu verstehen, wenn wir die von den Atomen gestreute Strahlung auch quantentheoretisch durch ein elektrisches Moment \mathfrak{M} charakterisieren. Es soll damit keine Aussage über die Möglichkeit einer wellentheoretischen Beschreibung der Vorgänge an einem einzelnen Atom verbunden sein und nur das mittlere Verhalten vieler Atome formal übersichtlich beschrieben werden. Die Häufigkeit der elementaren Streuprozesse wird hierbei mit \mathfrak{M} in analoger Weise zusammenhängen wie die der spontanen Prozesse mit a_{PQ} .

Nun fassen wir zunächst denjenigen Teil der Streustrahlung ins Auge, der dieselbe Frequenz ν hat wie die einfallende Strahlung und der gemäß der klassischen Theorie durch (121) gegeben und mit der einfallenden Strahlung kohärent ist. Um hieraus den entsprechenden quantentheoretischen Ausdruck herzuleiten, verfahren KRAMERS und HEISENBERG folgendermaßen. Sie ersetzen erstens überall die klassischen Frequenzen ω durch die energetisch bestimmten quantentheoretischen Frequenzen ν_{PQ} , was nach dem zu Beginn dieses Abschnittes Gesagten durch die Erfahrung unmittelbar gefordert wird. Nun entsteht aber gemäß (44a) die quantentheoretische Frequenz ν_{PQ} aus der klassischen Frequenz

$$\omega = \sum_r \tau_r \omega_r = \left(\tau \frac{\partial}{\partial J} \right) E$$

durch Übergang vom Differentialquotienten zum Differenzenquotienten, da ja $\Delta J_{rP} = J_{rP} - J_{rQ} = (n_{rP} - n_{rQ}) h = \tau_r h$ ist und

$$\nu_{PQ} = \frac{1}{h} (E_P - E_Q).$$

Dadurch wird es nahegelegt, jeden Differentialquotienten $\left(\tau \frac{\partial}{\partial J} \right)$ einer klassischen Größe durch den entsprechenden Differenzenquotient zu ersetzen. Ferner ersetzen KRAMERS und HEISENBERG die klassischen Amplituden \mathfrak{C}_τ naturgemäß durch die quantentheoretischen a_{PQ} . Da sich diese Größen auf Übergangsprozesse beziehen, wird man an Stelle der Operation $\tau \frac{\partial}{\partial J}$ in diesem Fall speziell die Differenz der auf die beiden Übergangsprozesse QP und PR bezüglichen Größen zu nehmen haben, wenn P der betrachtete Zustand, Q ein Zustand

höherer Energie ($E_Q > E_P$) und R ein Zustand kleinerer Energie ($E_R < E_P$) ist. Der erste Posten des Differenzenquotienten wird sich daher auf die von P aus möglichen Absorptionsübergänge PQ , der zweite auf die von P aus möglichen Emissionsübergänge PR beziehen. Demnach ergibt sich die endgültige Form des quantentheoretischen Vektors $\mathfrak{M}_P(\nu)$ im Zustand P , soweit er sich auf diejenige Streustrahlung bezieht, deren Frequenz mit der der einfallenden Strahlung übereinstimmt zu

$$\mathfrak{M}_P(\nu) = \left. \begin{aligned} & \mathbf{R} \sum_{Q(E_Q > E_P)} \frac{1}{4\hbar} \left[\frac{a_{QP}(\mathfrak{C} \bar{a}_{QP})}{\nu_{QP} - \nu} + \frac{\bar{a}_{QP}(\mathfrak{C} a_{QP})}{\nu_{QP} + \nu} \right] \\ & - \mathbf{R} \sum_{R(E_R < E_P)} \frac{1}{4\hbar} \left[\frac{a_{PR}(\mathfrak{C} \bar{a}_{PR})}{\nu_{PR} - \nu} + \frac{\bar{a}_{PR}(\mathfrak{C} a_{PR})}{\nu_{PR} + \nu} \right] e^{2\pi i \nu t}. \end{aligned} \right\} \quad (123)$$

Um die Bedeutung dieses Resultates zu erkennen, spezialisieren wir es auf den Fall, daß die bei den spontanen Übergangsprozessen emittierte Strahlung entweder linear oder zirkular polarisiert ist, wie er in einem äußeren axialsymmetrischen Kraftfeld realisiert ist. Dieser sowie der aus ihm in einer in Ziffer 18 näher besprochenen Weise durch Grenzübergang hervorgehende Fall der Abwesenheit eines äußeren Kraftfeldes kommt auch für den Vergleich mit den Erfahrungsergebnissen hauptsächlich in Frage. Wir können dann die einfallende, durch \mathfrak{C} gekennzeichnete Welle in eine zur Achsenrichtung des Feldes parallel polarisierte und je eine in der Ebene senkrecht zu dieser Richtung links- bzw. rechtszirkulare polarisierte Schwingung zerlegt denken. Zu der Streustrahlung, die durch jede dieser polarisierten Komponenten der einfallenden Strahlung hervorgerufen wird, geben nun nach (123) jeweils nur die Übergangsprozesse mit gleichpolarisierter Strahlung einen nicht verschwindenden Beitrag, da andernfalls $(\mathfrak{C} a) = 0$ ist. Fassen wir zuerst die linear polarisierte Strahlung ins Auge, so können wir \mathfrak{C} und a_{QP} , a_{PR} reell und zueinander (sowie zur Feldachse) parallel annehmen (π -Komponenten). Dann ergibt (123)

$$\mathfrak{M}_P(\nu) = \alpha_P \mathfrak{C}$$

mit

$$\alpha_P = \sum_{Q(E_Q > E_P)} \frac{1}{2\hbar} \frac{|a_{QP}|^2 \nu_{QP}}{\nu_{QP}^2 - \nu^2} - \sum_{R(E_R < E_P)} \frac{1}{2\hbar} \frac{|a_{PR}|^2 \nu_{PR}}{\nu_{PR}^2 - \nu^2}, \quad (124)$$

wenn wir die beiden Posten in den einzelnen Summen von (123) zusammenziehen. Genau derselbe Ausdruck gilt auch bei Annahme einer in der Ebene senkrecht zur Feldrichtung links oder rechts zirkular polarisierten einfallenden Strahlung, wenn wir verabreden, daß nur solche Zustände Q und R berücksichtigt werden sollen, für welche die bei den Übergangsprozessen QP und PR emittierte Strahlung dieselbe Polarisation aufweist wie die einfallende Welle. [Es ist dann nämlich $\mathfrak{C}_x = i \mathfrak{C}_y$, $a_x = i a_y$, $\mathfrak{M}_x = i \mathfrak{M}_y$ bzw. $\mathfrak{C}_x = -i \mathfrak{C}_y$, $a_x = -i a_y$, $\mathfrak{M}_x = -i \mathfrak{M}_y$ und $|a|^2 = 2|a_x|^2 = 2|a_y|^2$, $(\mathfrak{C} \bar{a}) = \mathfrak{C}_x a_x - \mathfrak{C}_y a_y = 2\mathfrak{C}_x a_x = -2\mathfrak{C}_y a_y$.] Nun schreiben wir (124) in Anlehnung an (119) in der Form

$$\alpha_P = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \left[\sum_{Q(E_Q > E_P)} \frac{f_{QP}}{\nu_{QP}^2 - \nu^2} - \sum_{R(E_R < E_P)} \frac{f_{PR}}{\nu_{PR}^2 - \nu^2} \right] \quad (125)$$

und führen die durch Gleichung (66) bestimmte klassische Dämpfungskonstante

$$\gamma_0 = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{3c^3 m} \quad (66)$$

eines linearen Oszillators der Frequenz ν ein. Durch Vergleichung von (125)

und (124) ergibt sich dann mit Rücksicht auf (122) der folgende einfache Zusammenhang zwischen den die „Stärke“ der einzelnen Oszillatoren ausdrückenden Dispersionskonstanten f mit den Werten A der spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten: es gilt für jeden Übergangsprozeß PQ die einfache Relation

$$A_{PQ} = \gamma_0 f_{PQ}. \quad (126)$$

Dieser wichtige Zusammenhang ist zuerst von LADENBURG¹⁾ aufgedeckt worden auf Grund von Betrachtungen über die Beziehung zwischen Dispersion und Absorption, auf die wir weiter unten noch zu sprechen kommen werden. Die von diesem Verfasser aufgestellte Dispersionsformel deckt sich völlig mit (125) im Falle, daß der betrachtete stationäre Zustand P mit dem Normalzustand oder mit einem metastabilen Zustand zusammenfällt, von dem aus keine mit Emission verknüpften Sprünge nach Zuständen kleinerer Energie vorkommen können, so daß die in der zweiten Summe in (125) zusammengefaßten negativen Terme fortfallen. Dieser Fall ist zwar bisher allein der Beobachtung zugänglich gewesen, jedoch steht die zuerst von KRAMERS vorgenommene Hinzunahme der negativen Terme in (125) in einem engen Zusammenhang mit EINSTEINS negativer Absorption (induzierten Emissionsprozessen) und ist überdies notwendig, um Übereinstimmung mit der klassischen Theorie im Grenzfall großer Quantenzahlen zu erzielen. Dies zeigt sich besonders deutlich im Fall des PLANCKSchen Oszillators, wo von jedem Zustand mit der Quantenzahl n aus ein Emissionsübergang nach dem Zustand $n - 1$ und ein Absorptionsübergang nach dem Zustand $n + 1$ möglich sind, beide mit derselben Frequenz $\nu_{RP} = \nu_{PQ} = \nu_0$, die mit der Eigenfrequenz des Oszillators übereinstimmt. Hier ergibt die Formel (125) einfach

$$\alpha_n = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{f_n^{n+1} - f_n^n}{\nu_0^2 - \nu^2}.$$

Weiter gilt hier jedoch gemäß (68) einfach $f_{n-1}^n = n$, $f_n^{n+1} = n + 1$, so daß man für die Dispersion des PLANCKSchen Oszillators in allen seinen Zuständen denselben Wert

$$\alpha_n = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2}$$

wie für den klassischen Oszillator erhält. Bei alleiniger Berücksichtigung des positiven Termes f_n^{n+1} wäre dagegen der (zum mindestens im Grenzfall großer Quantenzahlen) sicherlich nicht richtige Faktor $n + 1$ hinzugetreten.

Wie neuerdings von THOMAS²⁾ und KUHN³⁾ betont worden ist, muß für den Grenzfall ganz kurzer Wellen, wo alle Eigenfrequenzen ν_i des Systems klein sind gegenüber der Frequenz ν der einfallenden Strahlung, jedenfalls wieder genau die klassische Mechanik gelten, die im Fall eines Kernatoms zur THOMSONSchen Formel für die Strahlung freier Elektronen führt. Wegen der oben erwähnten Unsicherheit der Darstellung des Dispersionsverlaufes im Gebiet des kontinuierlichen Absorptionsspektrums wollen wir uns jedoch hier darauf beschränken, diesen Gesichtspunkt auf den Fall des Oszillators und Rotators anzuwenden, bei welchen Systemen aus energetischen Gründen eine mit Ionisation verbundene Absorption nicht in Frage kommt. Bedeuten in (119) sowie im Ausdruck (66) für die Dämpfungskonstante e und m Ladung und Masse des

¹⁾ R. LADENBURG, ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 451. 1921; s. ferner R. LADENBURG u. F. REICHE, Naturwissensch. Bd. 11, S. 584. 1923.

²⁾ W. THOMAS, Naturwissensch. Bd. 13, S. 627. 1925, F. REICHE u. W. THOMAS, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 510. 1925.

³⁾ W. KUHN, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 408. 1925.

schwingenden bzw. umlaufenden Teilchens und denken wir uns beim Rotator praktisch die ganze Masse in den Endpunkten der rotierenden Stange konzentriert, so führt hier diese Forderung für den Grenzfall kurzer Wellen gemäß (119) zu der Relation

$$f_n^{n+1} - f_{n-1}^n = 1,$$

die zufolge (126) eine entsprechende Relation für die Übergangswahrscheinlichkeiten zur Folge hat. Für den untersten Zustand $n = 0$ ist der zweite negative Term fortzulassen. Für den Oszillator genügt der Ansatz (68) für die Übergangswahrscheinlichkeiten von selbst dieser Relation. Für den Rotator haben wir in Ziff. 10 einen Ansatz für die Übergangswahrscheinlichkeiten gemacht. Dieser beruhte auf der in (72) formulierten Annahme, daß die quantentheoretische Amplitude a des elektrischen Momentes [vgl. (122)] hier einfach mit der klassischen Amplitude übereinstimmt, da letztere hier vom Energieinhalt des Systems unabhängig ist. Wie eine einfache Rechnung auf Grund von (66), (126) und (72) zeigt, ist die Relation $f_n^{n+1} - f_{n-1}^n = 1$ hier gleichbedeutend mit

$$\frac{4\pi^2 J}{h} \left[v_n^{n+1} - v_{n-1}^n \right] = 1, \quad \text{bezw. für } n = 0 \quad \frac{4\pi^2 J}{h} v_0^1 = 1,$$

wenn J das Trägheitsmoment des Rotators bedeutet. Dies ist nur bei dem aus der halbzahligen Quantelung folgenden Ausdruck (74') allgemein erfüllt, während bei ganzzahliger Quantelung die zugrunde gelegte Annahme (72) für den untersten Zustand im Widerspruch mit der geforderten Relation

$v_0^1 = \frac{h}{4\pi^2 J}$ treten würde. Da es kaum naturgemäß wäre, die Annahme (72) zu verlassen, scheint uns hierin ein Argument für die halbzahlige Quantelung des Rotators zu liegen.

Nun gehen wir dazu über, mit KRAMERS und HEISENBERG denjenigen Teil des klassischen Ausdruckes (120) für das elektrische Moment des Systems quantentheoretisch zu interpretieren, der sich auf die Streustrahlung mit einer von der Frequenz der einfallenden Welle verschiedenen Frequenz bezieht. Dieser Teil der Streustrahlung entspricht quantentheoretisch Prozessen, auf deren Möglichkeit zuerst von SMEKAL¹⁾ aufmerksam gemacht worden ist und die einen Sonderfall der allgemein von EINSTEIN und EHRENFEST in Betracht gezogenen Prozesse darstellen [vgl. Ziff. 15]. Befindet sich ein Atomsystem in einem Zustand P und trifft ein Quant $h\nu$ auf dasselbe, so kann es vorkommen, daß das Atom hierdurch in einen höher angeregten Zustand R gehoben wird, während der übrigbleibende Energiebetrag in Form eines modifizierten und gestreuten Quants $h\nu'$ in Erscheinung tritt. Hierbei wird, ähnlich wie beim Compton-Effekt, das Atom einen Rückstoß erleiden, der aus der Anwendung des Impulssatzes auf den in Rede stehenden Elementarprozeß berechenbar ist. Vernachlässigen wir jedoch hier und im folgenden die hierdurch bedingte Dopplerkorrektion, was im optischen Spektralgebiet wegen der großen Atommasse sicher zulässig ist, so können wir schreiben

$$h\nu + E_P = h\nu' + E_Q$$

oder mit Einführung der spontanen Emissionsfrequenz

$$h\nu_{QP} = E_Q - E_P, \quad \nu' = \nu - \nu_{QP}. \quad (127)$$

Voraussetzung für die Möglichkeit des Auftretens eines solchen Streuprozesses ist offenbar

$$\nu > \nu_{QP} \quad (127a)$$

¹⁾ A. SMEKAL, Naturwissensch. Bd. 11, S. 873. 1923.

Genau analog kann es vorkommen, daß das Atom bei Auftreffen des Quants $h\nu$ vom Zustand P aus in einen Zustand Q kleinerer Energie übergeht und der Energieüberschuß $E_P - E_Q$ sich mit dem ursprünglichen Quant $h\nu$ zu einem neuen Quant $h\nu'$ vereinigt, so daß

$$\nu' = \nu + \nu_{PQ}. \quad (128)$$

Endlich kann noch der besonders von KRAMERS und HEISENBERG hervorgehobene Fall eintreten, daß das Atom bei Auftreffen des Quants $h\nu$ in einen Zustand kleinerer Energie übergeht, während neben einem Streuquant $h\nu'$ mit einer modifizierten Frequenz ein Doppelquant ($h\nu, h\nu'$) mit der ursprünglichen Frequenz ν austritt (vgl. die analogen Verhältnisse im Fall der Streuung durch ein freies Elektron, wenn höhere Potenzen der Strahlungsdichte berücksichtigt werden, in Ziff. 5). Es gilt dann offenbar

$$\nu' = \nu_{PQ} - \nu. \quad (129)$$

Voraussetzung für das Auftreten dieses Prozesses ist offenbar

$$\nu < \nu_{PQ}. \quad (129a)$$

Die Häufigkeit der Prozesse, bei denen die Streustrahlung eine von der Frequenz der auffallenden Strahlung verschiedene Frequenz besitzt und die wir Streuprozesse zweiter Art nennen wollen, ist wie die der gewöhnlichen Prozesse in erster Näherung der spektralen Strahlungsdichte ϱ_ν proportional.

Die Häufigkeit aller dieser Streuprozesse eines im Zustand P befindlichen Atoms fassen KRAMERS und HEISENBERG in folgende allgemeine Formel für das quantentheoretische Moment \mathfrak{M}_P zusammen, die aus der klassischen Formel (120) ebenso hervorgeht, wie für den speziellen Fall $\nu' = \nu$ der Ausdruck (123) aus dem klassischen Ausdruck (121) entsteht:

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_P(t) = & \underline{R} \sum_R \sum_{Q(E_Q < E_P + h\nu)} \frac{1}{4\hbar} \left\{ \frac{a_{QR}(\mathfrak{G}a_{RP})}{\nu_{RP} + \nu} - \frac{a_{RP}(\mathfrak{G}a_{RQ})}{\nu_{RQ} + \nu} \right\} e^{2\pi i[(\nu_{QP} + \nu)t + \delta_{PQ}]} \\ & + \sum_R \sum_{Q(E_Q < E_P - h\nu)} \frac{1}{4\hbar} \left\{ \frac{a_{PR}(\mathfrak{G}a_{RQ})}{\nu_{RQ} + \nu} - \frac{a_{PQ}(\mathfrak{G}a_{RP})}{\nu_{PR} + \nu} \right\} e^{2\pi i[(\nu_{PQ} + \nu)t + \delta_{QP}]} . \quad (130) \end{aligned}$$

Dabei sind die früher getroffenen Festsetzungen $\nu_{RP} = -\nu_{PR}$, $a_{RP} = \bar{a}_{PR}$ zu beachten. Aus der Art der Herleitung der Formel geht unmittelbar hervor, daß sie im Grenzfall großer Quantenzahlen in die klassische Formel übergeht. Eben das Auftreten der betreffenden Frequenzen in der Streustrahlung gemäß der klassischen Theorie in diesem Grenzfall scheint die Annahme des tatsächlichen Vorkommens der Streuprozesse zweiter Art, obwohl dieses bis jetzt erfahrungsgemäß noch nicht festgestellt werden konnte, notwendig zu machen.

Daß die Annahme solcher Prozesse eine natürliche ist, scheint auch daraus hervorzugehen, daß für den Fall der nahen Übereinstimmung der Frequenz ν der auffallenden Strahlung mit einer Absorptionsfrequenz ν_{RP} des Atoms die durch diese Prozesse entstehende Streustrahlung der Frequenz $\nu - \nu_{QP}$ in das wohlbekannte, in Ziff. 1 besprochene STRUTTSche Fluoreszenzphänomen übergeht. In diesem Fall versagt die Formel (130), da einer der in ihr auftretenden Nenner verschwindet. Soviel aber dürfen wir als richtig annehmen, daß hier die gestreute Strahlung der Frequenz $\nu - \nu_{QP} \approx \nu_{RP} - \nu_{QP} = \nu_{RQ}$ sehr stark wird. In der Tat erscheint diese ja bei quantentheoretischer Beschreibung des Vorganges einfach als Folge der spontanen Übergangsprozesse der durch Absorption aus dem Zustand P in den Zustand R gebrachten Atome. Während bei den ins Auge gefaßten Streuprozessen zweiter Art die Atome sonst direkt vom Zustand P nach dem Zustand Q übergeführt werden, geschieht dies bei

naher Übereinstimmung der Frequenz ν der auffallenden Strahlung mit einer Absorptionsfrequenz ν_{RP} auf dem Umweg über den höher angeregten Zustand R . Es gilt hier offenbar Ähnliches, wie es in Ziff. 5 über den Zusammenhang der gewöhnlichen Streuprozesse und der Absorptionsprozesse ausgeführt wurde.

Es sei noch bemerkt, daß wir hier nur diejenigen Prozesse berücksichtigt haben, deren Häufigkeit in erster Näherung der ersten Potenz der Strahlungsdichte proportional ist. Eine Ausdehnung der klassischen Berechnung auf höhere Näherungen führt jedoch zur Annahme von Streuprozessen höherer Ordnung, deren Häufigkeit höheren Potenzen der Strahlungsdichte proportional ist. So muß in Analogie zum Ergebnis der hier nicht näher ausgeführten klassischen Berechnung angenommen werden, daß die bei gleichzeitiger Einstrahlung von Wellen der Schwingungszahlen ν und ν' von Atomen im Zustand P gestreute Strahlung auch die Frequenzen $\nu_{PQ} \pm \nu \pm \nu'$ enthalten, deren Aussendung von einer Überführung der Atome in den Zustand Q begleitet sein wird. Es läßt sich überdies ein Zusammenhang dieser Streuprozesse mit dem in Ziff. 1 beschriebenen FÜCHTBAUERSCHEN Anregungsversuch angeben, der dem eben erwähnten Zusammenhang der Streustrahlung der Frequenz $\nu - \nu_{QP}$ mit dem STRUTTSCHEN Versuch vollkommen analog ist.

Wir wollen nun noch den Fall der Einwirkung eines statischen, homogenen elektrischen Feldes auf ein Atom in Verbindung mit den von KRAMERS und HEISENBERG entwickelten Dispersionsformeln betrachten. Dieser kann als Grenzfall der von KRAMERS und HEISENBERG untersuchten Einwirkung einer monochromatischen Strahlung auf ein Atom angesehen werden, wenn man deren Frequenz ν nach Null konvergieren läßt. In Anbetracht des analogen Verhaltens der klassischen Formeln wollen wir allgemein annehmen, daß die KRAMERS-HEISENBERGSCHEN Ausdrücke für das induzierte Moment \mathfrak{M} auch in diesem Fall noch richtig bleiben. Damit das Ausgangssystem nicht entartet ist, wollen wir zunächst ein achsensymmetrisches Kraftfeld als vorhanden annehmen, und die einfallende Strahlung sei parallel der Achse dieses Kraftfeldes polarisiert. Dann erhält man aus der durch (124) bestimmten Streustrahlung mit der gleichen Frequenz wie die einfallende Strahlung ein zeitlich konstantes elektrisches Moment von der Größe

$$\mathfrak{M} = \alpha_P \mathfrak{C} \quad \text{mit} \quad \alpha_P = \sum_{Q(E_Q > E_P)} \frac{1}{2\hbar} \frac{|a_{QP}|^2}{\nu_{QP}} - \sum_{R(E_R < E_P)} \frac{1}{2\hbar} \frac{|a_{PR}|^2}{\nu_{PR}}. \quad (124')$$

In gleicher Weise hätte man natürlich an die Formel (125) anknüpfen können. Dabei sind unter P, Q, R in dem äußeren Kraftfeld richtungsgequantelte Zustände zu verstehen und es sind gemäß unseren Annahmen nur solche Übergangsprozesse in Betracht zu ziehen, die π -Komponenten entsprechen. Für die Energieänderung des Atoms im Felde folgt einfach

$$\Delta E_P = -\frac{1}{2} (\mathfrak{M}_P \mathfrak{C}) = -\frac{1}{2} \alpha_P \mathfrak{C}^2. \quad (124'')$$

Die potentielle Energie des Atoms im Felde ist nämlich gegeben durch $-\mathfrak{M} \mathfrak{C}$, und da \mathfrak{M} proportional zu \mathfrak{C} ist, folgt durch eine einfache Adiabasiebetrachtung das Auftreten des Faktors $\frac{1}{2}$ für die totale Energieänderung des Atoms. (Vgl. ds. Handb. Bd. V.)

Wenn wir nun an zweiter Stelle das den Streuprozessen zweiter Art entsprechende durch (130) gegebene elektrische Moment im Grenzfall $\nu = 0$ betrachten, so ergibt dies die Ausstrahlung einer Frequenz ν_{PQ} , die als Summe oder Differenz zweier im Spektrum bei Abwesenheit des äußeren elektrischen Feldes emittierten Frequenzen dargestellt werden kann:

$$\nu_{PQ} = \nu_{PR} + \nu_{RQ} \quad \text{bzw.} \quad \nu_{PQ} = \nu_{RP} - \nu_{RQ} \quad \text{bzw.} \quad \nu_{PQ} = \nu_{PR} - \nu_{RQ}.$$

Wenn die diesen Frequenzen entsprechende Strahlung bei Abwesenheit des äußeren Feldes noch nicht vorhanden war, so erscheint das Auftreten dieser „Kombinationslinien“ im Feld mit einer zum Quadrat der Feldstärke proportionalen Intensität als Durchbrechung von Auswahlregeln, die bei Abwesenheit des Feldes gelten. Die Intensität dieser Kombinationslinien ist dann gemäß (130), wo $\nu = 0$ zu setzen ist, bestimmt durch

$$\mathfrak{M}(\nu_{PQ}) = \frac{1}{2\hbar} \sum_R \left\{ \frac{a_{QR}(\mathfrak{E} a_{RP})}{\nu_{RP}} + \frac{a_{RP}(\mathfrak{E} a_{RQ})}{\nu_{RQ}} \right\} e^{2\pi i(\nu_{PQ}t + \delta)}. \quad (130'')$$

Von der ganzen Summe ist hierin der reelle Teil zu nehmen.

In dieser Form gilt dieser Ausdruck übrigens auch dann, wenn \mathfrak{E} eine von der Achse des ursprünglich vorhandenen Feldes verschiedene Richtung hat. Ferner ist (124') in (130'') als Spezialfall enthalten, der sich ergibt, wenn man im letzteren Ausdruck den Zustand Q mit dem Zustand P zusammenfallen läßt.

Man kann überdies diese Betrachtungen noch von der Voraussetzung befreien, daß ursprünglich bereits ein vom elektrischen Feld \mathfrak{E} verschiedenes achsensymmetrisches Feld vorhanden war. Es muß vielmehr bloß vorausgesetzt werden, daß bei Abwesenheit jedes äußeren Kraftfeldes im Atom, abgesehen von dessen willkürlicher Orientierung im Raum, keine weitere Entartung vorliegt. Ist nämlich das äußere Feld \mathfrak{E} der Symmetrieachse des vorhin angenommenen Feldes parallel, so wird der Bewegungstypus der säkularen Störung, die überlagerte Präzession um die Feldachse, durch das elektrische Feld nicht verändert. (Wir kommen auf diesen zuerst von HEISENBERG in anderem Zusammenhang entwickelten Stabilitätsgesichtspunkt noch in Ziff. 18 zurück.) Man kann daher hier einfach die Größen α auf die verschiedenen polarisierten Starkeffekt-komponenten beziehen. Die Formeln (124'), (124'') enthalten dann einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante des Atoms und der Energieänderung der Terme beim Starkeffekt einerseits mit den Übergangswahrscheinlichkeiten der π -Komponenten des Starkeffektes andererseits. Analog enthält die Formel (130'') einen Zusammenhang der Intensitäten der im elektrischen Feld neu erscheinenden Linien mit der Intensität der verschiedenen polarisierten Komponenten, in welche die bereits ursprünglich vorhandenen Linien im Felde aufgespalten werden.

17. Nähere Diskussion der Verhältnisse innerhalb einer Absorptionslinie.

Die im vorigen Abschnitt angedeuteten Überlegungen über die Verknüpfung zwischen den Streuprozessen höherer Ordnung und den Anregungsversuchen von STRUTT und FÜCHTBAUER führen dazu, den Zusammenhang zwischen Dispersion und Absorption im allgemeinen näher zu betrachten. Hier begegnen wir schon im einfachsten Fall der Resonanz — wo vom angeregten Zustand aus nur ein einziger, zum Ausgangszustand zurückführender spontaner Emissionsprozeß möglich ist — den bereits in Ziffer 15 hervorgehobenen grundsätzlichen Schwierigkeiten bei der quantentheoretischen Beschreibung derjenigen Phänomene, die mit den Kohärenzeigenschaften der Strahlung zusammenhängen. Wir beginnen damit, die klassische Beschreibung des Resonanzvorganges zu formulieren, um ihr hernach die quantentheoretische Beschreibung gegenüberzustellen, soweit eine solche beim jetzigen Stand unseres Wissens überhaupt gegeben werden kann. Da wir es hier mit dem Fall zu tun haben, wo die Frequenz der einfallenden Strahlung sehr nahe übereinstimmt mit der Absorptionsfrequenz des Systems, müssen wir hier bei der klassischen Beschreibung des Vorganges die Dämpfung des Oszillators wesentlich berücksichtigen, wie dies bereits in den Gleichungen (117) und (118) geschehen ist. Indem wir im Hinblick auf die spätere Anwendung, unserem klassischen Oszillator einen Wert

von e^2/m geben, der um einen unbestimmt bleibenden Faktor f größer ist als der des Elektrons, und auch den Wert seiner Dämpfungskonstante γ zunächst noch offenlassen, schreiben wir für das elektrische Moment des Oszillators unter dem Einfluß einer monochromatischen einfallenden Strahlung der Frequenz ν

$$\mathfrak{p} = \frac{f \cdot e^2/m}{4 \pi^2 (\nu_0^2 - \nu^2) + i 2 \pi \nu \gamma} \mathfrak{E}.$$

Wir wollen nun voraussetzen, daß keinerlei Zusammenstöße zwischen den Atomen oder Druckeffekte vorhanden sein sollen, so daß die ganze dem einfallenden Wellenzug entzogene Energie in der nach allen Richtungen zerstreuten Strahlung wiedererscheint. Diese energetische Bedingung gestattet nun, die Größe der Dämpfungskonstante γ zu berechnen. Die der einfallenden Welle pro Zeiteinheit entzogene Energie E_a ist nämlich gleich der am Oszillator geleisteten Arbeit ($\dot{\mathfrak{p}} \mathfrak{E}$),

während die pro Zeiteinheit zerstreute Energie E_s nach (54) $\frac{2}{3 c^2} \ddot{\mathfrak{p}}^2$ beträgt.

Berücksichtigt man, daß $\dot{\mathfrak{p}} = 2 \pi i \nu \mathfrak{p}$, $\ddot{\mathfrak{p}} = -(2 \pi \nu)^2 \mathfrak{p}$ gilt und daß vor der Produktbildung der reelle Teil der betreffenden Größen genommen werden muß, so folgt

$$E_a = (\dot{\mathfrak{p}} \mathfrak{E}) = \frac{e^2/m f \nu^2 \gamma}{4 \pi^2 (\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \gamma^2} \overline{\mathfrak{E}^2} \approx \frac{e^2/m f \gamma}{16 \pi^2 (\nu_0 - \nu)^2 + \gamma^2} \overline{\mathfrak{E}^2}. \quad (131a)$$

$$E_s = \frac{2}{3 c^3} \ddot{\mathfrak{p}}^2 = \frac{e^2/m f^2 \nu^2 \gamma_0}{4 \pi^2 (\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \gamma^2} \overline{\mathfrak{E}^2} \approx \frac{e^2/m f^2 \gamma_0}{16 \pi^2 (\nu_0 - \nu)^2 + \gamma^2} \overline{\mathfrak{E}^2}. \quad (131b)$$

Hierin bedeutet γ_0 wieder die durch (66) gegebene Konstante, der Querstrich über \mathfrak{E}^2 bedeutet Mittelung über eine Schwingungsperiode. Die an zweiter Stelle stehenden Ausdrücke sind dadurch erhalten, daß im Nenner $\nu_0 + \nu$ durch $2 \nu_0$, $\nu^2 \gamma^2$ durch $\nu_0^2 \gamma^2$ ersetzt wurde, was in der Nähe der Absorptionslinie ($\nu_0 - \nu \ll \nu_0$) berechtigt ist. Die Forderung $E_a = E_s$ verlangt nun

$$\gamma = f \gamma_0,$$

also

$$\mathfrak{p} = \frac{f e^2/m}{4 \pi^2 (\nu_0^2 - \nu^2) + i 2 \pi \nu f \gamma_0} \mathfrak{E}. \quad (132)$$

Wir berechnen nun weiter die gesamte zerstreute Energie, indem wir (131a) über viele Partialwellen der einfallenden Strahlung mit allen möglichen Schwingungszahlen in der Nähe der Absorptionsfrequenz ν_0 integrieren. Infolge des Nenners werden von selbst nur solche Wellen beträchtlich zerstreut, deren ν in der Nähe von ν_0 liegt, so daß man die Integration auch von $-\infty$ bis $+\infty$ erstrecken und bei isotroper einfallender Strahlung (sowohl für die lineare als auch für die links- oder rechtszirkulare Schwingungskomponente derselben) $\overline{\mathfrak{E}^2}$ gleichsetzen kann $\frac{4 \pi}{3} \varrho_\nu d\nu$, wenn ϱ_ν die spektrale Energiedichte der einfallenden

Strahlung bedeutet. Man erhält dann (sowohl bei einer linearen, als auch bei einer links- oder rechtszirkularen Eigenschwingung) für die im ganzen zerstreute Energie den Ausdruck

$$\overline{E_s} = \frac{\pi e^2}{3 m} f \varrho_\nu. \quad (133)$$

Wie sich andererseits die Verhältnisse gemäß der Quantentheorie gestalten, wurde bereits in Ziff. 5, Gleichung (38) und (39), ausführlich besprochen. Es wird im Fall der Resonanz im Mittel ein bestimmter Bruchteil N_2/N der vor-

handenen Atome in den angeregten Zustand versetzt, der bei Vernachlässigung der Wirkung der nach EINSTEIN von der Strahlung induzierten Emissionsprozesse sich zufolge der Gleichung

$$N B_2^1 Q_\nu = N_2 A_1^2$$

mit Rücksicht auf (17) zu

$$\frac{N_2}{N} = \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} Q_\nu$$

bestimmt. (Die statistischen Gewichte setzen wir hier gleich 1, da das System in der oben entwickelten Dispersionstheorie als nicht entartet angenommen wurde.) Während nach der klassischen Theorie bei Resonanz jedes Atom mit einer zur Intensität der einfallenden Strahlung proportionalen Stärke strahlt, geht bei rein quantentheoretischer Beschreibung des Vorganges die Energie der zerstreuten Strahlung von wenigen angeregten Atomen aus; deren Anzahl ist proportional der Intensität der einfallenden Strahlung, während ihre Ausstrahlung spontan erfolgt mit einer von der Stärke der einfallenden Strahlung unabhängigen Intensität. Die von einem angeregten Atom pro Zeiteinheit zerstreute Energie ist nämlich gleich

$$A_1^2 h \nu.$$

Im Mittel über alle Atome wird jedoch pro Atom der Betrag

$$E_s = \frac{N_2}{N} A_1^2 h \nu = \frac{c^3}{8\pi \nu^2} A_1^2 Q_\nu \quad (134)$$

ausgestrahlt und diesen kann man nun nach LADENBURG mit dem klassischen Betrag (133) der zerstreuten Energie vergleichen. Indem LADENBURG [in Anknüpfung an frühere Überlegungen von STERN und VOLMER¹⁾] forderte, daß dieselben Oszillatoren, welche den richtigen Wert der Dispersion des betrachteten Gases liefern, zugleich auch, wenigstens im Mittel, den richtigen Wert der Schwächung des einfallenden Wellenzuges im Fall der Resonanz ergeben sollten, gelangte er dazu, die Ausdrücke (133) und (134) für die zerstreute Strahlung einander gleichzusetzen. Es folgt hieraus der Zusammenhang (126)

$$A = f \gamma_0$$

zwischen den Übergangswahrscheinlichkeiten und Dispersionskonstanten, den wir früher im Anschluß an KRAMERS auf andere Weise gewonnen haben.

Wir wollen uns nun noch von der Voraussetzung befreien, daß vom angeregten Zustand aus nur ein einziger, nach dem Ausgangszustand zurückführender Übergang möglich ist. Im allgemeineren Fall ist zu berücksichtigen, daß die zerstreute Strahlung nur teilweise dieselbe Frequenz besitzt wie die einfallende. Es muß in der Nähe der Absorptionslinie die gesamte Schwächung ($\beta \mathcal{E}$) der einfallenden Welle sich zu dem Teil der zerstreuten Strahlung, der dieselbe Frequenz ν wie die einfallende Strahlung bewirkt, hier offenbar verhalten wie die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit $A_n = \frac{1}{\tau_n} = \sum_m A_m^n$ des angeregten Zustandes [die in (104) eingeführt wurde] zur Übergangswahrscheinlichkeit A_1^n nach dem Normalzustand. Daher folgt hier aus (131a) und (131b)

$$\gamma = f \gamma_0 \frac{A_n}{A_1^n},$$

¹⁾ O. STERN und M. VOLMER, Phys. ZS. Bd. 20, S. 183. 1919.

also gilt gemäß (126) für die Dämpfungskonstante $\gamma = A_n$, so daß hier (132) die Form annimmt

$$p_{\nu_{n_1}} = \frac{f_{n_1} e^2/m}{4\pi^2(\nu_0^2 - \nu^2) + i2\pi\nu \cdot A_n} \mathcal{E}. \quad (132')$$

Auch für die Strahlung von anderer Frequenz, die den übrigen vom Zustand n aus möglichen Übergangsprozessen entspricht, kann eine entsprechende Darstellung gegeben werden, indem man in die allgemeine Formel (130) von KRAMERS und HEISENBERG in den Nenner das betreffende zusätzliche Dämpfungsglied einfügt. Wie die Durchrechnung zeigt, erhält man dann in der Absorptionslinie selbst Übereinstimmung mit dem Resultat der direkten quantentheoretischen Berechnung, was den Mittelwert der Intensität der von vielen Atomen ausgehenden Strahlung betrifft. Es sei noch bemerkt, daß auch die Berücksichtigung der hier vernachlässigten EINSTEINSchen induzierten Emission in einer solchen Darstellung der Strahlungsphänomene keine grundsätzlichen Schwierigkeiten bereiten dürfte. Zu diesem Zweck müßten jedoch wesentlich diejenigen klassischen Streueffekte herangezogen werden, die höheren Potenzen der Strahlungsdichte proportional sind.

Der Standpunkt, den wir hier eingenommen haben, schließt an die älteren Überlegungen von STERN und VOLMER sowie von LADENBURG an und steht in einem engen Zusammenhang mit der in Ziff. 13 hinsichtlich der natürlichen Breite der Spektrallinien vertretenen Auffassung. Gemäß diesem Standpunkt müssen wir bei einer wellentheoretischen Beschreibung der Resonanzstrahlung auf eine Berücksichtigung der verschiedenen stationären Zustände des Atoms (Normalzustand und angeregter Zustand) grundsätzlich verzichten, und es ist daher eine solche Beschreibung nur für die Kennzeichnung der Mittelwerte der von vielen Atomen ausgehenden Strahlung geeignet. Die Möglichkeit einer strengen Unterscheidung zwischen der von den Atomen im Normalzustand und der von den angeregten Atomen ausgehenden Strahlung müssen wir überdies auch vom rein quantentheoretischen Standpunkt aus leugnen, da wir es, wie in Ziff. 5 dargelegt wurde, jedenfalls mit einem kontinuierlichen Übergang zwischen Streuprozessen und aufeinanderfolgenden Absorptions- und Emissionsprozessen zu tun haben. Theoretisch scheint demnach die Sachlage jetzt die zu sein, daß einerseits die wellentheoretische Beschreibung sich nur auf Mittelwerte bezieht und in keinem natürlichen Zusammenhang mit der Tatsache steht, daß mit dem Übergang der Atome in den angeregten Zustand ein diskontinuierlicher Wechsel in ihren physikalischen Eigenschaften eintritt. Andererseits gibt eine quantentheoretische Beschreibung des Vorganges die Kohärenzeigenschaften der Strahlung nicht wieder und begegnet den Schwierigkeiten, die in Ziffer 15 ausführlich besprochen wurden.

Was die empirischen Kenntnisse über die Resonanzstrahlung anlangt, so wäre es von der größten Wichtigkeit nachzuprüfen, ob auch die Kohärenz der Resonanzstrahlung mit der einfallenden Strahlung, die von ihrer Beschreibung durch Ersatzoszillatoren gemäß (132) gefordert wird, den Tatsachen entspricht. Die in (132) enthaltenen Aussagen über die Form und Breite der Absorptionslinie (bei Fehlen von Druck- und Dopplerbreite), die bei gegebenem Wert der Dispersionskonstante f völlig bestimmte sind, wurden durch neuere Untersuchungen von MINKOWSKI¹⁾ bestätigt.

Zum Schlusse mögen noch einige Versuche kurz besprochen werden, (abweichend von dem hier vertretenen Standpunkt) eine wellentheoretische Beschreibung der Fluoreszenzstrahlung durchzuführen, in der ein verschiedenes

¹⁾ R. MINKOWSKI, Naturwissensch. Bd. 13, S. 1091. 1925.

Verhalten der Atome im Normalzustand und der Atome im angeregten Zustand angenommen wird. Zu diesen Versuchen gab die bereits in Ziffer 15 besprochene und durch die dort angeführten neueren Versuchsergebnisse nunmehr widerlegte Theorie von BOHR, KRAMERS und SLATER Anlaß. Die ursprüngliche Fassung dieser Theorie wurde von BECKER¹⁾ genauer durchgeführt und führte bei der Beschreibung der Resonanzstrahlung zu Resultaten, die kaum als befriedigend angesehen werden können. Es wurde nämlich in dieser Theorie eine Unterscheidung zwischen einem Teil der Resonanzstrahlung, der von den unangeregten Atomen ausgeht und einem anderen von den angeregten Atomen ausgehenden Teil der Strahlung angenommen, während für eine solche Einteilung der Resonanzstrahlung in zwei Teile von derselben Größenordnung erfahrungsgemäß gar keine Anhaltspunkte vorliegen. Diese Annahme führte auch zu dem merkwürdigen Ergebnis, daß bei Fehlen von Druckverbreiterung die gesamte Schwächung des einfallenden Wellenzuges sich nicht gemäß (134) durch den Wert des EINSTEINSCHEN Wahrscheinlichkeitskoeffizienten bestimmen, sondern wesentlich größer sein sollte. Gegen dieses Ergebnis wandten sich sowohl VAN VLECK²⁾ als auch SLATER³⁾, und der letztgenannte Verfasser hat in einer neueren Arbeit eine ins Einzelne gehende Theorie der Strahlungsvorgänge aufzustellen versucht, in der zugleich die wellentheoretische Beschreibung der Ausbreitung der Strahlung im Raum und die von der Quantentheorie geforderten verschiedenen stationären Zustände der Atome verwendet werden. Obwohl diese neuere Theorie von SLATER dem angegebenen Einwand gegen die ursprüngliche Fassung der Theorie von BOHR, KRAMERS und SLATER nicht ausgesetzt ist, so haften doch auch ihr schwerwiegende Mängel an, die von der Annahme diskontinuierlicher Unterbrechungen der klassischen Wellenzüge in den Zeitmomenten der Übergangsprozesse herrühren. SLATER beschreibt nämlich die Strahlung als erzeugt von diskontinuierlich unterbrochenen, zwischen zwei Unterbrechungen aber ungedämpften Oszillatorschwingungen. Eine solche Annahme erscheint jedoch als willkürlich, während die hier befürwortete Beschreibung der natürlichen Breite mittels klassisch gedämpfter Oszillatoren namentlich im Falle der Emission, wie in Ziff. 13 dargelegt wurde, in einer natürlichen Verbindung mit dem exponentiellen Abklingen der Anzahl der angeregten Atome zu stehen scheint. Aus der SLATERSCHEN Annahme folgt überdies bei gegebenem Wert der Übergangswahrscheinlichkeit (oder der Dispersionskonstante) eine doppelt so große natürliche Linienbreite (in Emission wie in Absorption) als aus dem Ausdruck (132), der in engerer Anlehnung an die klassische Theorie gewonnen war. Dies steht jedoch mit den erwähnten Versuchsergebnissen von MINKOWSKI in Widerspruch.

Überhaupt dürften sich die Erfahrungsergebnisse wohl kaum durch eine andere wellentheoretische Beschreibung deuten lassen als durch eine solche, in welche die Zeitmomente der Übergangsprozesse in keiner Weise eingehen. Umgekehrt scheint eine naturgemäße Berücksichtigung der Quantenprozesse ein Verlassen der klassischen wellentheoretischen Beschreibung der Strahlung selbst erforderlich zu machen. Wenn somit auch eine wellentheoretische Beschreibung der Strahlungsvorgänge wie die hier befürwortete den tatsächlich vorhandenen Kohärenzeigenschaften der Strahlung in vielen Fällen angemessen zu sein scheint, so kann sie andererseits der Natur der Sache nach doch nur als eine provisorische angesehen werden und uns der Lösung des Strahlungsproblems nicht näherbringen.

¹⁾ R. BECKER, ZS. f. Phys. Bd. 27, S. 173. 1924.

²⁾ J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. Bd. 25, S. 242. 1925.

³⁾ J. C. SLATER, Phys. Rev. Bd. 25, S. 395. 1925.

18. Stabilitätsrelationen für die Dispersionserscheinungen in äußeren Kraftfeldern. Polarisation der Resonanzstrahlung. Unsere bisherige Darstellung der optischen Phänomene durch „Ersatzoszillatoren“, deren Eigenschaften durch die Frequenzen der vom betrachteten Atomsystem emittierten Spektrallinien und die Werte der zugehörigen spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten vollkommen bestimmt sind, gilt nur für ein nicht entartetes System. Während ein solches durch ein in einem äußeren axialsymmetrischen Kraftfeld befindliches Atom im allgemeinen realisiert ist, ist die Voraussetzung des Fehlens einer Entartung bei Abwesenheit eines solchen Kraftfeldes wegen der willkürlichen Orientierung des Atoms im Raume nicht erfüllt. Wenn man nun versucht, die optischen Phänomene im letzteren Fall aus denen bei Anwesenheit des äußeren Kraftfeldes durch Grenzübergang zu erhalten, so begegnet man zunächst der Schwierigkeit, daß ohne Einführung weiterer Voraussetzungen dieser Grenzübergang gar nicht zu eindeutig bestimmten Resultaten führen würde, indem z. B. die Polarisation des von Atomen mit gleichmäßiger Verteilung über alle quantenmäßig erlaubten Orientierungen ausgehenden Streulichtes bei bestimmter Anregung sich auch in einem beliebig schwachen äußeren Kraftfeld als wesentlich abhängig vom Winkel zwischen der Achse dieses Feldes und der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes ergeben könnte. Es würde dann das Einschalten eines noch so kleinen äußeren Feldes bei gleichbleibender Anregung eine endliche Änderung der Beschaffenheit der von den Atomen ausgehenden Strahlung bewirken. Wir wollen nun solche Vorkommnisse allgemein ausschließen und aus dieser Forderung Stabilitätsrelationen zwischen den Übergangswahrscheinlichkeiten der in einem äußeren Kraftfeld auftretenden polarisierten Komponenten ableiten. Wir werden uns dabei teilweise auf die in Ziff. 12 gegebene Darstellung für die Werte dieser Übergangswahrscheinlichkeiten und speziell für ein äußeres Magnetfeld auf die in Ziff. 11 formulierte Symmetrie und Äquidistanz der Energiewerte in einem solchen Feld stützen.

Zunächst wollen wir den Fall betrachten, daß die Frequenz ν der einfallenden Strahlung von der der Absorptionslinien weit verschieden ist. Was zunächst den Brechungsquotienten des betreffenden einatomigen Dampfes anlangt, so werden wir gemäß unserer Stabilitätsforderung annehmen müssen, daß bei gleichmäßiger Verteilung der Atome über die verschiedenen quantenmäßig erlaubten Orientierungen dessen Unterschiede für parallel der Feldrichtung linear (π) oder in der Ebene senkrecht zur Feldrichtung links- (σ_+) oder rechtszirkular (σ_-) polarisierte einfallende Strahlung zugleich mit der Intensität des äußeren Kraftfeldes allmählich verschwinden. Das in dieser Forderung enthaltene Fehlen einer endlichen Doppelbrechung in beliebig schwachen Feldstärken ist deshalb theoretisch nicht selbstverständlich, weil man daran denken könnte, daß die Richtungsquantelung grundsätzlich mit einer solchen Doppelbrechung verknüpft sein könnte. Diese Fragestellung ist in der Tat mit ein Anlaß zu dem in Ziff. 11 besprochenen STERN-GERLACHSchen Versuch zum Zwecke des direkten Nachweises der Richtungsquantelung gewesen¹⁾. Erfahrungsgemäß ist jedoch das Fehlen einer derartigen endlichen Doppelbrechung mit Sicherheit festgestellt. Gemäß unserer Darstellung durch Oszillatoren drückt sich nun zufolge (119) die Gleichheit der Brechungsindizes für π -, σ_+ - und σ_- -Polarisation der einfallenden Strahlung im Grenzfall verschwindender Stärke des äußeren Feldes einfach dadurch aus, daß die Summe der Oszillatorstärken f für alle σ_+ - oder σ_- - oder π -Komponenten, die zur gleichen feldlosen Linie gehören, gleich sein muß. Das heißt also, wenn wir gemäß (126) statt der Oszil-

¹⁾ O. STERN, ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 249. 1922.

latorstärken f die Übergangswahrscheinlichkeiten einführen, daß die Relationen gelten

$$\sum A_{\sigma+} = \sum A^{-\sigma} = \sum A_{\pi}, \quad (97)$$

die mit der früher aus der Forderung der Unpolarisiertheit des gesamten Zeemanlichtes bei natürlicher Anregung abgeleiteten Bedingung (97) der spektroskopischen Stabilität identisch ist. Das tatsächliche Fehlen einer Doppelbrechung der betrachteten Art bildet somit eine von besonderen Anregungsbedingungen unabhängige Stütze für die Richtigkeit dieser Relation.

Wollen wir in (119) der Feldstärke proportionale Terme beibehalten, so muß erstens der Unterschied der Frequenz ν_i der verschiedenen polarisierten Komponenten im Feld berücksichtigt werden, was zu den üblichen Formeln für die Drehung der Polarisationssebene im Magnetfeld (Faradayeffekt) und die Doppelbrechung im elektrischen Feld (Kerreffekt) führt¹⁾. Zweitens aber ist zu beachten, daß die Anzahl der Atome in den verschiedenen richtungsgequantelten Zuständen bei Anwesenheit des äußeren Feldes infolge des MAXWELL-BOLTZMANNschen Verteilungsgesetzes nicht mehr genau gleich ist, was für die genannten Effekte zusätzliche Beträge ergibt, die ebenfalls der Feldstärke proportional, aber zugleich umgekehrt proportional der absoluten Temperatur sind, analog dem CURIESchen Gesetz beim Paramagnetismus. Nachdem im Fall des Kerreffektes bereits LANGEVIN²⁾ das Vorhandensein solcher Terme nachgewiesen hat, ist auf die entsprechenden Glieder beim Faradayeffekt erst neuerdings von LADENBURG³⁾ aufmerksam gemacht worden.

Wenn wir nun die gesamte Streustrahlung der Atome ins Auge fassen, so müssen wir berücksichtigen, daß sie neben einem Anteil mit derselben Frequenz ν wie die einfallende Strahlung infolge der Streuprozesse zweiter Art auch noch inkohärente Anteile mit modifizierten Frequenzen und von der der einfallenden Strahlung verschiedener Polarisation enthalten wird. Für diese ergeben sich aus der allgemeinen Formel (130) für Atome in einem Zustand mit einem bestimmten Wert m der die Impulskomponente parallel zum Feld festlegenden Quantenzahl folgende Möglichkeiten: Bei π -Einstrahlung Übergänge nach den Zuständen mit den m -Werten $m - 1$ bzw. $m + 1$, verbunden mit Streustrahlung der Frequenz $\nu + o_{m-1}^m$ (Polarisation σ_+) und $\nu + o_{m+1}^m$ (Polarisation σ_-); bei σ_{\pm} -Einstrahlung Übergänge nach $m \pm 1$ bzw. $m \pm 2$ mit gestreuter Frequenz $\nu + o_{m\pm 1}^m$ (Polarisation π) bzw. $\nu + o_{m\pm 2}^m$ (Polarisation σ_{\mp}). Hierbei ist gesetzt $h o_{m'}^m = E_{m'} - E_{m''}$, wenn E_m die Energieänderungen im Feld bedeuten. [In einem Magnetfeld ist also gemäß (89) z. B. $o_{m-1}^m = g o_H$, $o_{m+1}^m = -g o_H$, $o_{m-2}^m = 2g o_H$, wenn g den Aufspaltungsfaktor und o_H die Larmorfrequenz (91) bedeutet.] Die angegebenen, durch die einfallende Strahlung hervorgerufenen Übergangsprozesse sind solche, bei denen nur die Orientierung der Atome zum Feld (bei unbeeinflusster innerer Konfiguration) verändert wird. Klassisch entspricht diesen Prozessen eine Änderung der Richtung der Atomachsen infolge des auf die Atome durch die Strahlung ausgeübten Drehmomentes. Ist m im betrachteten feldlosen Zustand des Atoms nur des Wertes $m = 0$ fähig (also $j = 0$), so entfällt offenbar die Möglichkeit zu den betrachteten Streuprozessen zweiter Art, und die Verhältnisse werden wesentlich einfacher.

Betrachtet man erstens die Einstrahlung einer parallel dem Feld linear polarisierten Welle und sodann die Einstrahlung einer in der Ebene senkrecht zum Feld linear polarisierten Welle, so kann gemäß (130) in beiden Fällen die In-

¹⁾ Auf den Zusammenhang des Kerreffektes mit dem Starkeffekt hat K. F. HERZFELD (Ann. d. Phys. Bd. 69, S. 369. 1922) besonders hingewiesen.

²⁾ P. LANGEVIN, Le Radium Bd. 7, S. 249. 1910.

³⁾ R. LADENBURG, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 898. 1925.

tensität und Polarisation der Streustrahlung berechnet werden. Verlangt man nun, daß die Intensität der linear polarisierten Komponenten der Streustrahlung parallel bzw. senkrecht zum elektrischen Vektor des einfallenden Lichtes im Grenzfall verschwindenden Feldes von der Richtung dieses Feldes unabhängig sein soll, so erhält man im Endresultat als Stabilitätsbedingungen für Intensität und Polarisation der Streustrahlung die beiden Relationen

$$\sum_m \frac{1}{2} (A_m^{m+1} + A_m^{m-1})^2 + \sum_m \frac{1}{2} (A_m^{m+1} A_{m+2}^{m+1} + A_m^{m-1} A_{m-2}^{m-1}) = \sum_m (A_m^m)^2,$$

$$\sum_m \frac{1}{2} (A_m^{m+1} - A_m^{m-1})^2 + \sum_m \frac{1}{2} (A_m^{m+1} A_{m+2}^{m+1} + A_m^{m-1} A_{m-2}^{m-1}) = \sum_m A_m^m (A_{m+1}^m + A_{m-1}^m).$$

Man kann leicht zeigen, daß ihre Summe bereits in den beiden früher abgeleiteten Bedingungen (98) und (97) enthalten ist, ihre Differenz

$$\sum_m A_m^{m+1} A_m^{m-1} = \frac{1}{2} \sum_m A_m^m (A_m^m - A_{m+1}^m - A_{m-1}^m) \quad (135)$$

ergibt aber eine neue, in den beiden Relationen (97) und (98) noch nicht enthaltene Bedingung, der die Übergangswahrscheinlichkeiten der polarisierten Komponenten in einem äußeren axialsymmetrischen Kraftfeld genügen müssen. Die Rechnung zeigt, daß sie für die Werte (101) dieser Übergangswahrscheinlichkeiten von HÖNL und KRONIG identisch erfüllt ist¹⁾.

Nun gehen wir zum Fall der Resonanz über, wo die Frequenz ν der einfallenden Strahlung mit der der Absorptionslinie zusammenfällt. Dabei setzen wir stets das Fehlen von Zusammenstößen zwischen den Atomen während der mittleren Lebensdauer der angeregten Zustände sowie etwaiger anderer vom Druck abhängiger Effekte voraus. Falls ein äußeres Magnetfeld von solcher Stärke vorhanden ist, daß die von ihm hervorgerufene Zeemanaufspaltung, wenn auch noch nicht beobachtbar, so doch groß ist gegenüber der natürlichen Breite der ursprünglichen Spektrallinie, haben alle Zeemankomponenten bereits so weit verschiedene Frequenzen, daß Phasenbeziehungen und Interferenzen zwischen ihnen nicht stattfinden können. Wie JOOS²⁾ und PRINGSHEIM³⁾ gezeigt haben, lassen sich in diesem Fall die Beobachtungsergebnisse, wie sie für Na und Hg vorliegen⁴⁾, bereits durch elementare quantentheoretische Überlegungen als Folge des Zeemaneffektes erklären. Man hat dabei die früher angegebenen Schemata, Abb. 2c ($j = 1 \rightarrow j = 0$) für Hg und Abb. 2a) und 2b) ($j = \frac{1}{2} \rightarrow j = \frac{1}{2}$) und ($j = \frac{3}{2} \rightarrow j = \frac{1}{2}$), für die beiden D-Linien D_1 und D_2 des Na zu verwenden. Die einfallende Strahlung ist zu zerlegen in Komponenten, die parallel zum Feld linear und in der Ebene senkrecht zum Feld rechts- und linkszirkular polarisiert sind, so daß jede dieser Komponenten bloß die zugehörigen $\Delta m = 0$ oder $\Delta m = +1$ oder $\Delta m = -1$ entsprechenden Übergangsprozesse induzieren kann. Wesentlich ist jedoch, daß die Atome von einem Anregungszustand mit einem bestimmten m -Wert aus im allgemeinen nach verschiedenen quantenmäßigen Orientierungen des unangeregten Zustandes zurückfallen können, wobei verschieden polarisierte, aus dem Schema abzulesende Komponenten emittiert werden, deren Intensitäten sich wie die zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten verhalten.

¹⁾ Eine direkte mechanische Berechnung der Wirkungen der einfallenden Strahlung bei Abwesenheit äußerer Kraftfelder mit besonderer Berücksichtigung der dem Quadrat der Stärke des Lichtfeldes proportionalen säkularen Störungen ist von L. NORDHEIM (ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 729. 1925) durchgeführt.

²⁾ G. JOOS, Phys. ZS. Bd. 25, S. 130. 1924.

³⁾ P. PRINGSHEIM, Naturwissensch. Bd. 12, S. 247. 1924; ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 324. 1924.

⁴⁾ R. W. WOOD u. A. ELLET, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 103, S. 396. 1923; Phys. Rev. Bd. 24, S. 243. 1924; E. GAVIOLA u. P. PRINGSHEIM, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 367. 1924.

Besonders einfach liegen die Verhältnisse bei Hg, weil hier der Grundzustand einfach ist und von jedem der drei richtungsgequantelten Anregungszustände $m = -1, 0, +1$ nur eine einzige Zeemankomponente (nach $m = 0$) ausgeht. Ist das Magnetfeld H parallel dem Vektor E des linear polarisierten einfallenden Lichtes, so wird nur die π -Komponente angeregt und vom angeregten Zustand $m = 0$ aus kann auch nur die π -Komponente emittiert werden. Das Resonanzlicht ist vollständig (100%) polarisiert parallel zum einfallenden Licht. Steht das Magnetfeld H jedoch bei ebenfalls linearer Polarisation des einfallenden Lichtes senkrecht auf dessen elektrischem Vektor E , so werden beide σ -Komponenten (die nach $m = +1$ und $m = -1$) führen, gleich stark angeregt und reemittiert. Die Strahlung wird daher zwar keine π -Komponente, aber auch keine Vorzugsrichtung der Polarisation in der durch E und H gelegten Ebene aufweisen, da wir hier hinreichende Aufspaltung der beiden σ -Komponenten voraussetzen. Das Verhalten der Polarisation bei allmählichem Verschwinden dieser Aufspaltung werden wir später besprechen.

Wir wollen nun noch die Diskussion für die beiden D -Linien des Na im Fall linear polarisierter einfallender Strahlung mit E parallel zu H durchführen, in welchem Fall nur die π -Komponenten absorbiert werden. Denken wir uns ferner die Beobachtungsrichtung senkrecht zum Felde gewählt, so gelangt von den wieder ausgestrahlten σ -Komponenten nur die Hälfte ihrer Gesamtintensität zur Beobachtung. Dann wird bei der Linie D_1 nach dem Schema der Abb. 2 a, vom angeregten Zustand $m = \frac{1}{2}$ außer der π -Komponente noch eine bei transversaler Beobachtung ebenso starke σ -Komponente ausgehen und ebenso vom angeregten Zustand $m = -\frac{1}{2}$. Die gesamte beobachtete Strahlung wird daher unpolarisiert sein (im Gegensatz zum Fall des Hg). Bei der D_2 -Linie verhält sich die effektive Intensität (halbe Gesamtintensität) der vom Anregungszustand $m = \frac{1}{2}$ ausgehenden σ -Komponente zur Intensität der vom gleichen Zustand ausgehenden π -Komponente nach Schema 2 b wie $\frac{1}{2} : 2 = 1 : 4$. Definiert man als Polarisationsgrad $\frac{J_{\parallel H} - J_{\perp H}}{J_{\parallel H} + J_{\perp H}}$, so wird dieser hier also $\frac{3}{5}$ oder 60%. Daß im letzteren Fall die beobachtete Polarisation geringer ist als die berechnete, dürfte wohl auf Störungen sekundärer Art zurückzuführen sein. Für die Diskussion der übrigen Fälle bei den D -Linien sei auf die genannten Arbeiten von JOOS und PRINGSHEIM verwiesen.

Im Gegensatz zum Fall der Polarisation der Resonanzstrahlung im äußeren Magnetfeld, wo sich keine Besonderheiten ergeben haben, führten die zitierten Beobachtungen von WOOD und ELLET für den Fall der Abwesenheit des äußeren Feldes zu einem vom Standpunkt der Quantentheorie aus zunächst sehr überraschenden Resultat. Wir wollen zunächst die infolge des Fehlens der Streuprozesse zweiter Art einfacheren Verhältnisse beim Hg besprechen. Es war hier für die Experimente wesentlich, daß der Einfluß schwacher Magnetfelder, wie des Erdfeldes, ausgeschaltet wurde, da solche, wie oben gezeigt wurde, wenn sie auf dem elektrischen Vektor E des einfallenden linear polarisierten Lichtes senkrecht stehen, eine Zerstörung der Polarisation der zerstreuten Strahlung zur Folge haben. Nachdem auf diesen Umstand besonders geachtet wurde, ergab sich jedoch bei Hg bei Fehlen eines äußeren Feldes nahezu vollständige Polarisation der Resonanzstrahlung. Dies ist deshalb unerwartet, weil die betreffende Linie des Hg einem Sprung mit $\Delta j = 1$ entspricht und zu einem solchen Übergangsprozeß nach der in Ziff. 11 dargelegten Schlußweise von RUBINOWICZ die Emission einer zirkular polarisierten Strahlung gehören sollte. Die Beobachtungen zwingen uns demnach, den einfachen klassischen Zusammenhang zwischen auf die Strahlung übertragenem Drehimpuls und Polari-

sation der Strahlung aufzugeben, sobald Übergangsprozesse mit ihrer Richtung nach verschiedenen Änderungen des Drehimpulses des Atoms, aber mit derselben Frequenz der zugehörigen Strahlung möglich sind. Es ist hier eine gewisse Analogie mit dem Verhältnis der gerichteten Ausstrahlungsprozesse zu der klassischen Kugelwelle vorhanden. Sowie trotz der Übertragung von linearem Impuls auf die Strahlung, um deren Kohärenzeigenschaften wiederzugeben, wellentheoretisch nur die Kugelwelle zur Beschreibung des Emissionsvorganges in Betracht kommen kann, so kann auch die Resonanzstrahlung beim Hg bei linear polarisierter Einstrahlung trotz Übertragung von Drehimpuls auf die Strahlung bei den Einzelprozessen wellentheoretisch nicht anders beschrieben werden, als daß von jedem einzelnen Atom eine linear polarisierte Welle ausgeht. Nur für die mittlere Impulsbilanz von vielen Atomen bleibt der klassische Zusammenhang mit den Eigenschaften des Strahlungsfeldes bestehen. Es scheint diese Frage eng mit dem allgemeinen Problem der quantentheoretischen Beschreibung der Strahlungsvorgänge zusammenzuhängen.

Während sich so vom Standpunkt der reinen Quantentheorie aus Schwierigkeiten tiefliegender Art ergeben¹⁾, kann eine einfache Beschreibung der Beobachtungen gegeben werden mittels der im vorigen Abschnitt besprochenen Darstellung durch klassische Ersatzoszillatoren, bei der auf ein Eingehen auf die Übergangsprozesse und das Auftreten des angeregten Quantenzustandes der Atome der Natur der Sache nach verzichtet werden muß. Die Eigenfrequenzen dieser Oszillatoren fallen mit denen der Absorptionslinien zusammen und ihre Dämpfungskonstante und „Stärke“ sind durch die zu diesen Linien gehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten vollständig bestimmt. Zu jeder polarisierten Komponente gehört hierbei ein derartiger Oszillator, der nur auf Schwingungen der betreffenden Polarisationsart anspricht. Ferner kann auch den oben erwähnten Streuprozessen zweiter Art und dem Umstand, daß von einem Anregungszustand mit bestimmtem m -Wert aus im allgemeinen mehrere, zu verschiedenen polarisierten Komponenten gehörige Übergangsprozesse gehören, formal Rechnung getragen werden. Man muß hierbei von der HEISENBERG-KRAMERSschen Formel (130) Gebrauch machen, jedoch für den Fall der Einstrahlung mit einer Frequenz in der Nähe der Absorptionslinie ein Dämpfungsglied von derselben Größe wie in (132') in den Nennern hinzufügen. Zufolge der Relation (98) ist dieses Dämpfungsgebiet überdies für alle quantenmäßigen Orientierungen des angeregten Zustandes dasselbe. Es würde hier zu weit führen, näher auf diese Darstellung des allgemeinen Falles einzugehen, und wir werden nur die auf diese Weise sich ergebenden Resultate teilweise angeben.

Zunächst wollen wir jedoch beim Hg den Übergang von verschwindendem Feld zu einem so starken Feld, daß dessen Zeemanaufspaltung groß wird gegenüber der natürlichen Breite der Resonanzlinie (Größenordnung einige Gauß), kurz besprechen. Zufolge Abb. 2c haben wir hier einfach drei von verschiedenen Orientierungen des angeregten Zustandes ausgehende und zum einfachen Normalzustand führende Übergänge gleicher Stärke. Da infolgedessen der π - und je ein σ -Oszillator gleich stark sind, können wir diese zu einem einzigen isotropen Oszillator zusammenfassen. Dieses Modell steht im Einklang mit der

¹⁾ Vom Standpunkt der Theorie von BOHR, KRAMERS und SLATER aus wurden diese Schwierigkeiten von N. BOHR (Naturwissensch. Bd. 12, S. 1115. 1924) diskutiert, wo auf die Entartung des Systems im betrachteten Fall besonderer Nachdruck gelegt wurde. Man vgl. hierzu jedoch auch die weiter unten im Text gegebene Diskussion der Polarisation der Resonanzstrahlung im nichtentarteten Falle des Vorhandenseins eines äußeren elektrischen Feldes.

besprochenen vollständigen Polarisation des Resonanzlichtes bei Abwesenheit eines äußeren Feldes und bei linear polarisierter Einstrahlung. Es verlangt ferner, daß auch bei zirkularer oder elliptischer Polarisation des einfallenden Lichtes stets auch die gleiche Polarisation im Resonanzlicht vorhanden ist, was durch die Beobachtungen bestätigt wird. In einem äußeren Magnetfeld werden nun zufolge (89) und der Frequenzbedingung die beiden σ -Komponenten um $+g o_H$ und $-g o_H$ gegen die Ausgangslage verschoben [$o_H =$ Larmorfrequenz, vgl. (91), $g =$ Aufspaltungsfaktor des angeregten Zustandes], während die π -Komponente unverändert bleibt. Im Fall der Quecksilberlinie $\lambda = 2536 \text{ \AA}$, die zur Beobachtung verwendet wurde, ist hierbei der g -Wert gleich $\frac{3}{2}$. Wird nun linear polarisiert mit $E \perp H$ eingestrahlt und parallel zu H beobachtet, so werden bei wachsender Feldstärke die beiden links- und rechtszirkular polarisierten σ -Komponenten infolge der Verstimmung ihrer Frequenz gegeneinander, die nach (132) zugleich eine Änderung der relativen Stärke der Beiträge dieser beiden Komponenten zur Streustrahlung zur Folge hat, sich nicht mehr zu einer parallel E schwingenden linearen Schwingung zusammensetzen. Wie ELDRIDGE¹⁾ zuerst hervorgehoben hat, folgt aus dem zugrunde gelegten klassischen Modell des isotropen Oszillators für den Polarisationsgrad $\frac{J_{\parallel E} - J_{\perp E}}{J_{\parallel E} + J_{\perp E}}$ bei Beobachtung parallel H der Ausdruck

$$\frac{J_{\parallel E} - J_{\perp E}}{J_{\parallel E} + J_{\perp E}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{4\pi g o_H}{A}\right)^2}, \quad (136)$$

wenn wir die Verschiebung einer σ -Komponente gegen die feldlose Lage mit $g o_H$, die Dämpfungskonstante der Oszillatoren mit der reziproken Lebensdauer A des angeregten Zustandes identifizieren. Für $H = 0$, also $o_H = 0$ ist $J_{\perp E} = 0$ (vollständige Polarisation), für $H = \infty$, also $o_H = \infty$, ist $J_{\perp E} = J_{\parallel E}$ (unpolarisierte Strahlung). Es sei noch bemerkt, daß ELDRIDGE zur Ableitung dieses Resultates die freien gedämpften Schwingungen des Oszillators herangezogen hat, daß man aber für eine einfallende Strahlung mit einer im Bereich der natürlichen Breite der Resonanzlinie gleichmäßigen spektralen Energieverteilung bei Betrachtung der erzwungenen Schwingungen gemäß (132) zu dem gleichen Resultat gelangt²⁾ Ferner ergibt sich als Folge der Larmordrehung der Atome eine Drehung der Lage des Hauptschnittes in der auf H senkrecht stehenden Ebene im selben Sinne wie die Larmordrehung, und zwar um einen Winkel α gegen den Vektor E , der durch die Gleichung

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{4\pi(g o_H)}{A} \quad (137)$$

bestimmt ist. Dabei ist der Hauptschnitt folgendermaßen definiert. Denkt man sich für jede Richtung in der Ebene senkrecht auf H die Intensität der zugehörigen linear polarisierten Komponente gemessen, so ist der Hauptschnitt die Richtung maximaler Intensität dieser Komponente. Naturgemäß wird bei zunehmender Depolarisation der Strahlung der Hauptschnitt nur mehr ungenau ermittelbar.

¹⁾ J. A. ELDRIDGE, Phys. Rev. Bd. 24, S. 234. 1924.

²⁾ Beobachtungen hierüber finden sich in der oben Anm. 4, S. 103 zitierten Arbeit von WOOD u. ELLET, die jedoch die Versuchsergebnisse durch empirische Formeln von anderem Bau darstellen. Ferner sei hier auf ein interessantes Experiment von E. FERMI u. F. RASSETTI (ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 246. 1925) hingewiesen, gemäß welchem in einem magnetischen Wechselfeld die depolarisierende Wirkung des Feldes verschwindet, wenn dessen Frequenz die der Larmordrehung übersteigt. Ein solches Verhalten würde das klassische Oszillatormodell erwarten lassen.

Gemäß der Formel (137) sollte für $o_H \gg A$ $\alpha = 45^\circ$ werden, dieser Grenzwert kann praktisch jedoch nicht ganz erreicht werden.

Im Gegensatz zur früheren Formel (136) behält die Größe (137) für die Drehung der Polarisationssebene auch im allgemeinen Fall, z. B. bei Na, wie eine nähere Diskussion zeigt, ihre theoretische Gültigkeit bei, falls überhaupt von einem m -Wert des unangeregten Zustandes zwei σ -Komponenten ausgehen, wie z. B. bei der D_2 -Linie des Na. (Geht von jedem m -Wert des unangeregten Zustandes nur eine σ -Komponente aus, wie bei der D_1 -Linie, so ist die Strahlung offenbar stets unpolarisiert.) Es ist hierbei in die Formel (137) der g -Wert des angeregten Zustandes einzusetzen. Dieser Effekt der Drehung der Polarisationssebene der Resonanzstrahlung durch das Feld wurde von HANLE¹⁾ bei Hg, von ELLETT²⁾ bei Na beobachtet, nachdem er unabhängig von der Arbeit des erstgenannten Verfassers auch von ELDRIDGE auf Grund theoretischer Überlegungen vorausgesetzt worden war³⁾. Die Formel (137) ist mit den Messungsergebnissen im Einklang, zu einer quantitativen Prüfung derselben ist jedoch die Versuchsgenauigkeit nicht groß genug. Die Werte für die Lebensdauer $1/A$ des angeregten Zustandes, die sich aus der beobachteten Drehung der Polarisationssebene ergeben, sind für Hg $1/A \sim 10^{-7}$ sec für den angeregten Zustand der D_2 -Linie des Na (er wird mit $2 p_2$ bezeichnet, vgl. Ziff. 35), $1/A \sim 10^{-8}$ sec in guter Übereinstimmung mit auf andere Weise gewonnenen Werten.

Von BOHR⁴⁾ und von HANLE selbst ist die in Rede stehende Drehung der Polarisationssebene der Resonanzstrahlung im Magnetfeld quantentheoretisch mit dem allmählichen Verschwinden der Richtungsquantelung in Verbindung gebracht worden, das infolge der Unschärfe der stationären Zustände (vgl. Ziff. 13) eintritt, sobald der Betrag der Larmordrehung unter den der natürlichen Breite der Ausgangslinie herabsinkt. Eine solche Betrachtungsweise ist jedoch dem Einwand ausgesetzt, daß bei gleichzeitigem Vorhandensein eines äußeren elektrischen Feldes dasselbe Phänomen voraussichtlich auch in Fällen eintreten kann, wo an dem Vorhandensein einer Richtungsquantelung nicht gezweifelt werden kann. Wie in Ziff. 11 dargelegt wurde, hat ein elektrisches Feld die Eigenschaft, daß Orientierungen mit zueinander entgegengesetzten Richtungen, die sich nur durch das Vorzeichen von m unterscheiden, im äußeren Feld dieselbe Energie zukommt. Im Fall der Resonanzlinie des Hg werden also die angeregten Zustände mit $m = +1$ und $m = -1$ die gleiche Energie, der Zustand mit $m = 0$ eine von dieser verschiedene Energie aufweisen, so daß die links- und die rechtszirkuläre σ -Komponente dieselbe Frequenz, die π -Komponente aber eine von dieser verschiedene Frequenz (Starkeffektaufspaltung) erhalten wird. In unserem Ersatzoszillatormodell bleibt deshalb die Isotropie in der Ebene senkrecht zum Feld bestehen, während die Eigenfrequenz in der Richtung parallel zum Feld verstimmt wird. Strahlt man nun mit linear polarisiertem Licht ein, so wird eine teilweise Depolarisation durch das äußere elektrische Feld F eintreten, wenn dieses mit dem elektrischen Vektor E des einfallenden Lichtes einen von 0° und 90° verschiedenen Winkel bildet, da dann sowohl die π - wie die σ -Komponente angeregt werden. Steht jedoch F senkrecht auf E , so wird nur die σ -Komponente angeregt, und eine Depolarisation wird nicht eintreten, da keine wesentlichen Änderungen gegenüber dem feldfreien Fall eingetreten sind, indem ja die links- und rechtszirkuläre Komponente ihre gemeinsame Frequenz behalten.

¹⁾ W. HANLE, ZS. f. Phys. Bd. 30, S. 93. 1924.

²⁾ A. ELLETT, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 10, S. 427. 1925.

³⁾ J. A. ELDRIDGE, Phys. Rev. Bd. 24, S. 234. 1924.

⁴⁾ N. BOHR, I. c., Anm. 1, S. 105.

Die Starkeffektaufspaltung der π - und der σ -Komponente kann dabei in dem betreffenden Feld F bereits eine beliebig große sein, so daß man es mit scharf getrennten angeregten Zuständen und daher mit Richtungsquantelung zu tun hat. Schaltet man nun parallel zu F ein Magnetfeld H , so werden die links- und rechtszirkulare σ -Komponente voneinander getrennt, und die zu erwartende Erscheinung bei Beobachtung parallel H wird ganz dieselbe sein, wie wenn das die Richtungsquantelung des angeregten Zustandes bewirkende Feld F nicht vorhanden wäre¹⁾.

Bezüglich des Polarisationsgrades der Resonanzstrahlung in komplizierteren Fällen, wie dem des Na bei Abwesenheit aller äußeren Kraftfelder, sei hier noch auf einen wichtigen theoretischen Gesichtspunkt von HEISENBERG²⁾ hingewiesen. Gemäß diesem soll dieser Polarisationsgrad der Resonanzstrahlung bei Einstrahlung mit linear polarisiertem Licht bei Abwesenheit jedes äußeren Feldes derselbe sein wie im Falle der zum Lichtvektor der einfallenden Strahlung parallelen Lage der Feldrichtung. Ebenso soll bei zirkular polarisierter Einstrahlung bei Abwesenheit des Feldes der Polarisationsgrad der Resonanzstrahlung derselbe sein wie in einem Magnetfeld, das senkrecht steht auf der Schwingungsebene des einfallenden Lichtes. Diese von HEISENBERG in Analogie zur klassischen Theorie aufgestellte Stabilitätsforderung ist auch in der obenerwähnten Darstellung des Resonanzphänomens durch Ersatzoszillatoren enthalten. In der Tat wird ja in den genannten Fällen von jeder bestimmten Orientierung des unangeregten Atoms aus nur eine einzige (π - bzw. σ -) Komponente absorbiert, so daß hier bei verschwindendem Feld eine Möglichkeit zu einer Interferenz verschiedener Komponenten nicht eintritt. Man sollte deshalb nach den früher angegebenen Zahlenwerten bei linear polarisierter Einstrahlung bei der D_1 -Linie des Na keine Polarisation, bei der D_2 -Linie 60% Polarisation erwarten. Ob im letzteren Fall die noch bestehende Diskrepanz mit den Beobachtungen auf störende Einflüsse sekundärer Art zurückgeführt werden kann, wird durch genauere Versuche noch zu entscheiden sein. Es sei noch hervorgehoben, daß der geringere Polarisationsgrad bei Atomen mit nicht verschwindendem j -Wert des Normalzustandes auch bei der Streustrahlung abseits der Absorptionsfrequenz zu erwarten ist und mit den Streuprozessen zweiter Art, die mit einer bloßen Änderung der Orientierung des Atoms verknüpft sind, aufs engste zusammenhängt. Eine entsprechende Verringerung des Polarisationsgrades der Streustrahlung wäre bei anisotropen Atomen qualitativ auch nach der klassischen Theorie zu erwarten.

II. Theorie des Spektrums von Atomen mit einem einzigen Elektron.

19. Anwendung der Mechanik auf das Zweikörperproblem. Wie in Ziff. 1 des vorigen Abschnitts bei der Besprechung der empirischen Grundlagen des RUTHERFORDSchen Kernatommodells hervorgehoben wurde, müssen wir annehmen, daß ein neutrales Wasserstoffatom aus einem positiven Kern besteht, um den sich ein einziges Elektron bewegt, und zwar in einem mittleren Abstand,

¹⁾ Anm. bei der Korrektur: In einer inzwischen veröffentlichten Arbeit von W. HANLE, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 346. 1925, werden Versuche mitgeteilt, die entgegen der im Text begründeten theoretischen Erwartung im Sinne einer Inkohärenz der beiden gleichfrequenten σ -Komponenten des Starkeffektes der Hg-Linie 2536 Å gedeutet werden. Es bleibt indessen erst abzuwarten, ob diese Deutung sich bei genauerer Durchführung der Versuche aufrechterhalten lassen wird.

²⁾ W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 617. 1925.

der groß ist gegenüber den Dimensionen des Kernes. Wir wollen deshalb zunächst, als Grundlage für die folgenden quantentheoretischen Überlegungen, die Mechanik eines solchen Atoms unter der Voraussetzung der Gültigkeit des COULOMBSchen Gesetzes für die Anziehungskraft zwischen Kern und Atom und unter Vernachlässigung der klassischen Ausstrahlung kurz entwickeln. Die Verhältnisse sind dann völlig analog denen des aus der Theorie des Planetensystems wohlbekannten Zweikörperproblems.

Wir setzen allgemein E und M für Ladung und Masse des Kernes, $-e$ und m für Ladung und Masse des Elektrons und beschreiben deren Lage durch die Radienvektoren \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 , die vom Schwerpunkt nach dem Kern bzw. dem Elektron gezogen sind. Diese lassen sich gemäß der Definition des Schwerpunktes

$$M \mathbf{r}_1 + m \mathbf{r}_2 = 0$$

durch den vom Kern zum Elektron führenden Radiusvektor

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$$

der relativen Bahn ausdrücken

$$\mathbf{r}_1 = -\frac{m}{m+M} \mathbf{r}, \quad \mathbf{r}_2 = \frac{M}{m+M} \mathbf{r}.$$

Hieraus ergibt sich weiter für die kinetische Energie des Systems als Funktion der Relativgeschwindigkeit $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ ($\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}}$, $\mathbf{v}_1 = \dot{\mathbf{r}}_1$, $\mathbf{v}_2 = \dot{\mathbf{r}}_2$) von Kern und Elektron

$$E_{\text{kin}} = \frac{M}{2} \mathbf{v}_1^2 + \frac{m}{2} \mathbf{v}_2^2 = \frac{\mu}{2} \mathbf{v}^2,$$

worin die effektive Masse μ gegeben ist durch

$$\mu = \frac{mM}{m+M} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}. \quad (1)$$

Wenn M sehr viel größer ist als m , wie es beim Kernatom der Fall ist, stimmt μ nahezu mit m überein.

Da die Kräfte zwischen Kern und Elektron die Richtung der Verbindungslinie dieser Teilchen haben, ist der gesamte Drehimpuls des Systems konstant

$$M [\mathbf{r}_1 \mathbf{v}_1] + m [\mathbf{r}_2 \mathbf{v}_2] \equiv \mu [\mathbf{r} \mathbf{v}] = \mathfrak{P}.$$

Da somit \mathbf{r} auf einer festen Richtung \mathfrak{P} senkrecht steht, folgt unmittelbar, daß die Bahn der Teilchen eben ist, wobei \mathfrak{P} die Richtung der Bahnnormalen besitzt.

Nun beschreiben wir die relative Bahn von Kern und Elektron durch Polarkoordinaten r , φ , die in der Bahnebene im positiven Umlaufssinn um den Vektor \mathfrak{P} , gezählt werden. Bilden wir dann den absoluten Betrag der den Drehimpulssatz ausdrückenden Vektorgleichung, so folgt

$$\mu r^2 \dot{\varphi} = P. \quad (2)$$

Da ferner bei COULOMBSchen Anziehungskräften die potentielle Energie zwischen Kern und Elektron

$$E_{\text{pot}} = -\frac{eE}{r}$$

beträgt, ergibt der Energiesatz die Relation

$$\frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) - \frac{eE}{r} = W. \quad (3)$$

Die Größe W der Energie ist hierin auf den Nullpunkt der in unendlich großem Abstand voneinander in Ruhe befindlichen Teilchen bezogen.

Zum Zwecke der Ermittlung der Bahnform eliminieren wir nun die Winkelgeschwindigkeit $\dot{\varphi}$ aus dem Energiesatz mit Hilfe des Drehimpulssatzes (2) und führen außerdem statt der Zeit den Winkel φ als unabhängige Variable ein gemäß $\dot{r} = \frac{dr}{d\varphi} \dot{\varphi} = \frac{dr}{d\varphi} \frac{P}{\mu r^2}$. Auf diese Weise folgt

$$\frac{1}{r^4} \left(\frac{dr}{d\varphi} \right)^2 = \frac{2W\mu}{P^2} + \frac{2eE\mu}{P^2} \frac{1}{r} - \frac{1}{r^2}. \quad (4)$$

Führen wir hierin den reziproken Radius $\varrho = \frac{1}{r}$ als Variable ein, so nimmt diese Gleichung die Form an

$$\left(\frac{d\varrho}{d\varphi} \right)^2 = \frac{2W\mu}{P^2} + \frac{2eE\mu}{P^2} \varrho - \varrho^2, \quad (4')$$

aus der man durch Differenzieren nach φ und Fortheben von $\frac{d\varrho}{d\varphi}$ die weitere Relation

$$\frac{d^2\varrho}{d\varphi^2} = \frac{eE\mu}{P^2} - \varrho$$

erhält; aus dieser folgt durch Integration unmittelbar

$$\varrho = \frac{eE\mu}{P^2} = C \cos(\varphi - \varphi_0).$$

Dies ist die Gleichung eines Kegelschnittes mit dem Ursprung (Kern) als Brennpunkt (erstes KEPLERSches Gesetz). Zählen wir φ vom Perihel (Minimum von r , Maximum von ϱ) als Nullpunkt, so wird $\varphi_0 = 0$ und C positiv. In diesem Bahnpunkt verschwindet jedenfalls $\frac{d\varrho}{d\varphi}$. Wäre nun W positiv, so würde $\frac{d\varrho}{d\varphi}$ für keinen zweiten positiven Wert von r verschwinden, da gemäß (4') $-\frac{2W\mu}{P^2}$ das Produkt der beiden Wurzeln der Gleichung $\left(\frac{d\varrho}{d\varphi} \right)^2 = 0$ darstellt. Also ist der Kegelschnitt in diesem Fall eine Hyperbel. Für $W = 0$ erhält man eine Parabel. Wir brauchen uns hier nur mit dem Fall der Ellipse, wo $W < 0$, zu beschäftigen.

Wir schreiben in diesem Fall

$$\varrho = \frac{1}{r} = \frac{1 + \varepsilon \cos \varphi}{\phi}, \quad (5)$$

wo ε die numerische Exzentrizität,

$$\phi = a(1 - \varepsilon^2), \quad (6)$$

den sog. Parameter (Wert von r für $\varphi = 0$, also halbe kürzeste Sehne durch den Brennpunkt) und a die große Halbachse der Ellipse bedeuten. Wir haben demnach

$$\varrho_{\min} = \frac{1}{r_{\max}} = \frac{1}{a(1 + \varepsilon)},$$

$$\varrho_{\max} = \frac{1}{r_{\min}} = \frac{1}{a(1 - \varepsilon)}.$$

Da andererseits nach (4') q_{\min} und q_{\max} die beiden Wurzeln der Gleichung

$$\frac{2W\mu}{P^2} + \frac{2eE\mu}{P^2}q - q^2 = 0$$

sind, muß auch gelten

$$q_{\min} + q_{\max} = \frac{2eE\mu}{P^2},$$

$$q_{\min}q_{\max} = -\frac{2W\mu}{P^2}.$$

Durch Vergleich folgt hieraus

$$P^2 = eE\mu p = eE\mu a(1 - \varepsilon^2) \quad (7)$$

$$W = -\frac{eE}{2a}. \quad (8)$$

Da die Bahn somit, falls sie überhaupt im Endlichen bleibt, stets eine geschlossene ist, ist das System entartet und einfach periodisch. Die hier beschriebene Bahn wird allgemein als Keplerellipse bezeichnet, da sie KEPLER bekanntlich im Planetensystem zuerst entdeckt hat. Bei gegebenem Wert der Energie W kann der Drehimpuls P gemäß (7) und (8) nicht größer sein als $eE\sqrt{\frac{\mu}{-2W}}$. Wird dieser Maximalbetrag erreicht, so ist ε gleich Null und wir haben es speziell mit einer Kreisbahn zu tun, für die r konstant bleibt.

Wir haben nun noch die Umlaufzahl ω der Bewegung zu ermitteln. Zu diesem Zwecke gehen wir aus vom Drehimpulssatz (2), der auch als Flächensatz aufgefaßt werden kann, indem $\frac{1}{2}r^2\dot{\varphi}$ die pro Zeiteinheit vom Radiusvektor überstrichene Fläche bedeutet. Ihre Konstanz bildet den Inhalt des zweiten KEPLERschen Gesetzes. Das Integral der Gleichung (2) über den ganzen Umlauf verknüpft nun die Fläche

$$F = a^2\sqrt{1 - \varepsilon^2}\pi$$

der Keplerellipse mit der Umlaufzahl (reziproke Umlaufperiode) ω , da offenbar $\frac{1}{2}r^2\dot{\varphi} = F\omega$ betragen muß. Dies ergibt nach (2)

$$\mu\omega 2a^2\sqrt{1 - \varepsilon^2}\pi = P,$$

und gemäß (7) folgt hieraus weiter

$$\omega^2 a^3 = \frac{eE}{4\pi^2\mu}. \quad (9)$$

Die Quadrate der Umlaufperioden sind den dritten Potenzen der großen Halbachsen proportional (drittes KEPLERsches Gesetz). Durch Elimination von a aus (8) und (9) ergibt sich der Zusammenhang zwischen Energie W und Umlaufzahl ω zu

$$\omega = \sqrt{\frac{2|W|^3}{\pi^2 e^2 E^2 \mu}}. \quad (10)$$

Den ganzen zeitlichen Ablauf der Bewegung erhält man durch Einführung der sog. „exzentrischen Anomalie“ u (im Gegensatz zur „wahren Anomalie“ φ). Man erhält diese folgendermaßen. Da der Abstand des Brennpunktes vom Mittelpunkt $a\varepsilon$ beträgt, kann die Gleichung der Ellipse bei Einführung cartesischer Koordinaten

$$X = r \cos \varphi, \quad Y = r \sin \varphi$$

auch geschrieben werden

$$\frac{(X + a\varepsilon)^2}{a^2} + \frac{Y^2}{a^2(1 - \varepsilon^2)} = 1.$$

Hierdurch wird es nahegelegt, einen Hilfswinkel u einzuführen durch die Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} X &= a(\cos u - \varepsilon). \\ Y &= a\sqrt{1 - \varepsilon^2} \sin u. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Dieser Winkel u stellt eben die genannte exzentrische Anomalie dar. Er läuft ebenso wie φ von 0 bis 2π bei jedem Bahnlauf. Für den Radiusvektor $r = \sqrt{X^2 + Y^2}$ ergibt sich aus (11)

$$r = a(1 - \varepsilon \cos u). \quad (12)$$

Das wesentliche ist nun, daß sich auch die Zeit t explizite durch u darstellen läßt. Es ist nämlich

$$r^2 \dot{\varphi} = (X \dot{Y} - Y \dot{X}) = a^2 \sqrt{1 - \varepsilon^2} (1 - \varepsilon \cos u) \dot{u}$$

also, da diese Größe konstant ist,

$$2\pi\omega(t - t_0) = u - \varepsilon \sin u. \quad (13)$$

Der Faktor $2\pi\omega$ auf der linken Seite rechtfertigt sich dadurch, daß der Unterschied des Wertes von $2\pi\omega t$ für $u = 2\pi$ und $u = 0$ offenbar 2π betragen muß. Die Gleichung (13) heißt die KEPLERSche Gleichung. Zusammen mit (11) leistet sie eine Parameterdarstellung der Keplerbewegung. Durch Differentiation von (13) nach der Zeit ergibt sich noch

$$2\pi\omega \frac{dt}{du} \doteq 1 - \varepsilon \cos u = \frac{a}{r}. \quad (13')$$

Sowohl die Gleichung (2) wie die Gleichung (13) kann benutzt werden, um den über einen Umlauf zu erstreckenden Mittelwert einer vorgegebenen Funktion $f(x, y)$ der relativen Koordinaten von Elektron und Kern zu berechnen. Und zwar folgt aus (2)

$$\bar{f} = \frac{\int_0^{2\pi} f r^2 d\varphi}{\int_0^{2\pi} r^2 d\varphi} = \frac{\int_0^{2\pi} f r^2 d\varphi}{2\pi a^2 \sqrt{1 - \varepsilon^2}}, \quad (14)$$

worin für r der Ausdruck (5) eingesetzt zu denken ist, während sich aus (33)

$$\bar{f} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f (1 - \varepsilon \cos u) du \quad (15)$$

ergibt¹⁾. Aus der letzteren Gleichung folgt insbesondere gemäß (11)

$$X = \frac{a}{2\pi} \int_0^{2\pi} f (\cos u - \varepsilon) (1 - \varepsilon \cos u) du = -\frac{3}{2} a \varepsilon. \quad (16)$$

Dieses Resultat bestimmt die Lage des elektrischen Zentrums der Keplerellipse; dieses halbiert demnach die Strecke Mittelpunkt—zweiter Brennpunkt. Ferner ergibt sich für den Mittelwert von $\frac{1}{r}$ gemäß (13') einfach

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{a}. \quad (17)$$

¹⁾ Zahlreiche für die Praxis nützliche Mittelwerte über die Keplerbewegung findet man in M. BORN, Vorlesungen über Atommechanik, Berlin 1925, § 22 berechnet.

Daraus folgt wegen

$$E_{\text{pot}} = -\frac{eE}{r}$$

mit Rücksicht auf (8)

$$\overline{E_{\text{pot}}} = 2W, \quad (18_1)$$

also wegen $E_{\text{min}} + E_{\text{pot}} = W$ auch

$$\overline{E_{\text{kin}}} = -W, \quad (18_2)$$

$$2\overline{E_{\text{kin}}} = -\overline{E_{\text{pot}}}. \quad (18_3)$$

Diese letztere Relation kann auch aus dem Virialsatz abgeleitet werden und erweist sich auch unter der allgemeineren Voraussetzung als gültig, daß beliebig viele Teilchen mit beliebigen Werten der Ladung und Masse vorhanden sind, die aufeinander nach dem COULOMBSchen Gesetz wirken. Dabei ist nur vorausgesetzt, daß die Bahn der Teilchen stets im Endlichen bleibt. Die Ableitung möge hier nur kurz angedeutet werden¹⁾. Wir gehen aus von den mechanischen Gleichungen

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathfrak{R}_i,$$

in denen \mathbf{r}_i den Radiusvektor zum i ten Teilchen (von irgendeinem festen Anfangspunkt aus gezählt) und \mathfrak{R}_i die totale, auf dieses Teilchen wirkende Kraft bedeutet. Nun machen wir davon Gebrauch, daß das sog. Virial, die Summe $\sum_i (\mathfrak{R}_i \mathbf{r}_i)$ bei COULOMBSchen Kräften mit der potentiellen Energie übereinstimmt, wenn diese auf unendlich großen Abstand aller Teilchen als Nullpunkt bezogen wird:

$$\sum_i (\mathbf{r}_i \mathfrak{R}_i) = E_{\text{pot}}.$$

Es ergibt sich dies aus einer einfachen geometrischen Überlegung. Indem man die entsprechende Summe auch auf der linken Seite der Bewegungsgleichung bildet und beachtet, daß

$$\sum_i m_i \mathbf{r}_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \sum_i m_i \frac{d}{dt} \left(\mathbf{r}_i \frac{d \mathbf{r}_i}{dt} \right) = \sum_i m_i \left(\frac{d \mathbf{r}_i}{dt} \right)^2,$$

erhält man daher

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_i m_i \mathbf{r}_i \frac{d \mathbf{r}_i}{dt} \right) - 2E_{\text{kin}} = E_{\text{pot}}.$$

Da bei der Mittelbildung der erste Term als zeitlicher Differentialquotient keinen Beitrag liefert, folgt hieraus unmittelbar die abzuleitende Gleichung (18).

Endlich sei noch erwähnt, daß aus der Parameterdarstellung (11), (12) und (13) für die Bewegung unschwer auch eine Fourierdarstellung des Radiusvektors sowie der Koordinaten als Funktion der Zeit hergeleitet werden kann, und zwar führt diese auf BESSELSche Funktionen²⁾. Mit Einführung der Winkelkoordinate

$$w = 2\pi\omega(t - t_0) \quad (19)$$

kann man schreiben:

$$\frac{r}{a} = 1 + \frac{\varepsilon^2}{2} + \sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{\varepsilon}{\tau} [J_{\tau+1}(\tau\varepsilon) - J_{\tau-1}(\tau\varepsilon)] \cos 2\pi\tau w, \quad (20_1)$$

$$\frac{X}{a} = -\frac{3}{2}\varepsilon + \sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{1}{\tau} [J_{\tau-1}(\tau\varepsilon) - J_{\tau+1}(\tau\varepsilon)] \cos 2\pi\tau w, \quad (20_2)$$

¹⁾ Vgl. A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien. 4. Aufl., Anhang Nr. 5.

²⁾ Vgl. z. B. C. L. CHARLIER, Mechanik des Himmels, Leipzig 1902, Bd. 1, Abschnitt 4; M. BORN, Vorlesungen über Atommechanik, S. 169.

$$\frac{Y}{a} = \sqrt{1 - \varepsilon^2} \sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{1}{\tau} [J_{\tau-1}(\tau\varepsilon) + J_{\tau+1}(\tau\varepsilon)] \sin 2\pi\tau w. \quad (20_3)$$

Hierin bedeutet $J_{\tau}(x)$ die BESSELSche Funktion der Ordnung τ vom Argument x , definiert durch

$$J_{\tau}(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \cos(\tau u - x \sin u) du.$$

20. Anwendung der Quantentheorie auf das Kernatom. Elementare Theorie der wasserstoffähnlichen Spektren. Wie zuerst BALMER¹⁾ entdeckt hat, gehorchen die Schwingungszahlen der Spektrallinien des Wasserstoffes außerordentlich einfachen Gesetzen, und zwar mit einer in der Physik sonst kaum erreichten Genauigkeit. BALMER fand nämlich für diese Schwingungszahlen die einfache Formel

$$\nu = R \left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2} \right), \quad (21)$$

worin n' und n'' ganze Zahlen sind und R eine universelle Konstante bezeichnet. Da RYDBERG zuerst das Vorkommen dieser selben Konstante in einer großen Zahl von Spektren gezeigt hat, wird sie jetzt allgemein die RYDBERGSche Konstante genannt. Wir haben die BALMERSche Formel bereits in moderner Form geschrieben, auch haben wir die Werte der Zahlen n' und n'' unbestimmt gelassen. BALMER war nur die den Werten $n'' = 2, n' = 3, 4, 5, \dots$ entsprechende Serie bekannt, später entdeckte LYMAN²⁾ die ultraviolette Serie $n'' = 1, n' = 2, 3, 4, \dots$ PASCHEN³⁾ fand die Linien $n'' = 3, n' = 4$ und 5 , nachdem diese von RITZ auf Grund seines Kombinationsprinzips vorausgesagt worden waren. Weitere Glieder dieser Serie sowie die beiden ersten Glieder der folgenden Serie $n'' = 4, n' = 5$ und 6 wurden in neuerer Zeit von BRACKETT⁴⁾ beobachtet. Aus der Formel geht hervor, daß die Linien einer Serie, die einem festen n'' und variablem n' entspricht, sich in der Nähe der Seriengrenze $\nu = \frac{R}{n''^2}$ häufen.

Während es trotz zahlreicher Bemühungen nicht möglich war, auf Grund eines klassisch-elektrodynamischen Modells zu einer naturgemäßen Erklärung der BALMERSchen Formel zu gelangen, gelang dies BOHR im Jahre 1913 durch Anwendung der Quantentheorie auf das RUTHERFORDSche Kernatom, das im besonderen im Falle des neutralen Wasserstoffatoms zu dem einfachen Modell eines positiven Kernes geführt hat, der von einem einzigen negativen Elektron umkreist wird⁵⁾. Die Anwendung der BOHRschen Frequenzbedingung

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

auf die Formel (21) für die Schwingungszahlen der Wasserstoffionen ergibt zunächst gemäß den allgemeinen Überlegungen von Ziffer 1 als Energiewerte der stationären Zustände des Wasserstoffatoms

$$E_n = - \frac{R\hbar}{n^2}. \quad (22)$$

¹⁾ J. J. BALMER, Ann. d. Phys. Bd. 25, S. 80. 1885.

²⁾ TH. LYMAN, Astrophys. Journ. Bd. 23, S. 181. 1906; Bd. 43, S. 89. 1916; vgl. auch R. A. MILLIKAN, ebenda Bd. 52, S. 47 u. 286. 1920; Bd. 53, S. 150. 1921.

³⁾ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 27, S. 537. 1908.

⁴⁾ F. S. BRACKETT, Astrophys. Journ. Bd. 56, S. 154. 1922.

⁵⁾ N. BOHR, Phil. Mag. Bd. 26, S. 1, 476 u. 857. 1913; Abhandl. über Atombau, Abh. I bis III.

Diese Energiewerte sind auf den Fall der vollständigen Loslösung des Elektrons vom Atom als Nullzustand bezogen. Der Zustand mit $n = 1$ weist die kleinste Energie auf und bildet somit den Normalzustand des Wasserstoffatoms. Die zu einer Serie gehörigen Linien werden demnach bei Übergangsprozessen mit gemeinsamem Endzustand emittiert; dieser ist bei der Lymanserie der Normalzustand mit $n = 1$, bei der Balmer Serie der nächst höhere Zustand mit $n = 2$ usw. Man nennt die Zustände mit $n = 1, 2, \dots$ vielfach auch „einquantig“, „zweiquantig“, . . . „ n quantig“.

Auch ohne nähere Vorstellungen über die Beschaffenheit dieser Zustände einzuführen, kann, wie BOHR¹⁾ gezeigt hat, aus der Betrachtung des Grenzfalles großer Quantenzahlen mit Hilfe des Korrespondenzprinzips ein theoretischer Ausdruck für den Wert der Rydbergkonstante hergeleitet werden. Wir erhalten nämlich einerseits aus (21), wenn n' und n'' groß sind gegenüber $n' - n''$:

$$\nu = R(n' - n'') \frac{n' + n''}{n'^2 n''^2} \approx \tau \frac{2R}{n^3}, \quad (21')$$

wenn $\tau = n' - n''$ gesetzt wird. Andererseits sind die nach der klassischen Elektrodynamik emittierten Frequenzen gleich der Umlaufzahl ω des Elektrons in seiner Keplerbahn und ihren ganzzahligen Vielfachen, wobei letztere den Oberschwingungen entstammen:

$$\nu_{kl} = \tau \omega.$$

Wir werden nun weiter verlangen, daß die klassische Beziehung (10) zwischen Energie und Frequenz ω der Grundschiwingung im Grenzfall großer Quantenzahlen auch für die quantentheoretischen Frequenzen zu Recht bestehen soll. Man erhält nun einerseits klassisch gemäß (10)

$$\frac{|W|^3}{\omega^2} = \frac{1}{2} \pi^2 e^2 E^2 \mu,$$

andererseits quantentheoretisch gemäß (21') und (22) für $\tau = 1$ und große n :

$$\frac{|W|^3}{\nu^2} = \frac{1}{2} R h^3.$$

In der Tat hat sich der Wert von n fortgehoben, so daß wir mit Rücksicht darauf, daß im Wasserstoffatom $E = e$ ist, den Ausdruck erhalten

$$R_H = \frac{2 \pi^2 e^4 \mu_H}{h^3}. \quad (22)$$

Durch den Index H haben wir angedeutet, daß hierin noch eine Abhängigkeit vom speziellen Modell des Wasserstoffs enthalten ist, und zwar in Form der durch (1) definierten mittleren Masse

$$\mu_H = \frac{m_0 M_H}{m_0 + M_H},$$

wenn m_0 die Masse des Elektrons, M_H die des Wasserstoffkernes bedeutet. Für einen unendlich schweren Kern erhält man die universelle Konstante

$$R_\infty = \frac{2 \pi^2 e^4 m_0}{h^3}, \quad (23)$$

für die Kernmasse M allgemein die wegen der Kleinheit des Verhältnisses m_0/M von R_∞ nur wenig verschiedene Konstante

$$R_M = R \frac{1}{1 + m_0/M}. \quad (24)$$

¹⁾ N. BOHR, Drei Aufsätze über Spektren und Atombau, 1. Aufsatz; Q. d. L., Teil II, § 1

Man kann somit diesen kleinen Unterschied als von der Mitbewegung des Kernes herrührend auffassen¹⁾.

Eine erste Voraussage der BOHRschen Theorie ergab sich hier sogleich für das vom ionisierten Helium emittierte Spektrum. Das Helium folgt im periodischen System auf den Wasserstoff, enthält demnach im neutralen Zustand zwei Elektronen. Das einfach ionisierte Helium ist daher dem Wasserstoffatom vollkommen ähnlich, nur ist die Kernladung hier eine doppelt so große. Durch dieselbe Betrachtung wie oben erkennt man, daß hier die Energiewerte der stationären Zustände

$$E_n = -\frac{4R_{\text{He}}\hbar}{n^2}, \quad (25)$$

die emittierten Frequenzen sonach

$$\nu = 4R_{\text{He}}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2}\right) \quad (26)$$

betragen müssen. Denn es tritt, wie oben gezeigt, im klassischen Ausdruck von $\frac{|W|^3}{\omega^2}$, also auch im Zähler von (25), allgemein an Stelle von e^4 der Ausdruck e^2E^2 .

Wir erhalten daher allgemeiner für $E = Ze$ ($Z = \text{Kernladungszahl}$)

$$E_n = -Z^2\frac{R\hbar}{n^2}, \quad \nu = Z^2R\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2}\right). \quad (27)$$

Diese theoretische Voraussage hat sich nun glänzend bestätigt. Schon früher waren, teilweise aus Sternspektren, Serienlinien bekannt gewesen, die durch die Formel dargestellt wurden

$$\begin{aligned} \nu &= R\left[\frac{1}{\left(\frac{3}{2}\right)^2} - \frac{1}{n^2}\right], & \bar{n} &= 2, 3, 4, \dots, \\ \nu &= R\left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right], & \bar{n} &= \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \dots \end{aligned}$$

Man schrieb diese Serien früher irrtümlicherweise dem Wasserstoff zu. Von BOHR wurden sie jedoch gemäß der Darstellung

$$\begin{aligned} \nu &= 4R\left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n'^2}\right], & n' &= 4, 6, 8, \dots, \\ \nu &= 4R\left[\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n'^2}\right], & n' &= 5, 7, 9, \dots \end{aligned}$$

als Linien des ionisierten Heliums gedeutet. Nach dieser Auffassung war zu erwarten, daß diese Linien erst zusammen mit den anderen Linien

$$\begin{aligned} \nu &= 4R\left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n'^2}\right], & n' &= 5, 7, 9, \dots, \\ \text{und} \\ \nu &= 4R\left[\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n'^2}\right], & n' &= 6, 8, 10, \dots \end{aligned}$$

je eine Serie bilden. Die letztgenannten Linien fallen sehr nahe mit den Balmerlinien zusammen. Ihre Abweichung von diesen wird durch den geringen Unter-

¹⁾ Diese Mitbewegung des Kernes wurde von BOHR zum erstenmal in Nature Bd. 92, S. 231. 1913; Abhandl. über Atombau, Abh. II, berücksichtigt und zur Erklärung der Beobachtungen herangezogen.

schied der Rydbergkonstanten für H und He infolge der Mitbewegung des Kernes bedingt, gemäß den Formeln

$$R_{\text{He}} = R \frac{1}{1 + \frac{m_0}{M_{\text{He}}}}, \quad R_{\text{H}} = R \frac{1}{1 + \frac{m_0}{M_{\text{H}}}}. \quad (24')$$

Dieses Verhalten haben in der Tat FOWLER¹⁾ und PASCHEN²⁾ experimentell genau bestätigen können, die sowohl die ursprünglichen als auch die theoretisch vorausgesagten Linien in reinem Helium beobachtet haben. Überdies ergab sich auch völlige Übereinstimmung der beobachteten Werte der Rydbergkonstanten R_{H} und R_{He} mit den theoretisch berechneten. Umgekehrt benutzt man heute diese sehr genau bekannten Werte

$$R_{\text{H}} = 109677,69 \pm 0,06, \quad R_{\text{He}} = 109722,144 \pm 0,04,$$

um mittels der BOHRschen Formeln aus diesen sowie aus dem MILLIKANSchen Wert für die Elektronenladung

$$e = 4,77 \cdot 10^{-10}$$

die Werte der universellen Konstanten $\frac{e}{m_0}$ und h zu berechnen. Es ergibt sich auf diese Weise

$$\frac{e}{m_0} = 1,769 \cdot 10^{-7} \text{ cm. Einh.}, \quad h = 6,545 \cdot 10^{-27} \text{ erg sec.}$$

Ferner folgt

$$R_{\infty} = 109737,11 \pm 0,06.$$

Die Rydbergzahlen sind hier als Wellenzahlen in cm^{-1} angegeben; beim Übergang zu Schwingungszahlen (sec^{-1}) ist mit der Lichtgeschwindigkeit $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm sec}^{-1}$ zu multiplizieren.

Das analoge Spektrum mit $Z = 3$ (mit neunfacher Rydbergkonstante) sollte das zweifach ionisierte Lithium (Li^{++}) zeigen. Es ist bisher noch nicht beobachtet worden. Auf die Verallgemeinerung der Ergebnisse für die Spektren der Atomionen höherer Elemente (Funkenspektren) sowie auf die Bestätigung der allgemeinen Formel (27) durch MOSELEYS grundlegende Resultate über die Röntgenspektren kommen wir weiter unten zurück.

Um nun auch die exakte Proportionalität der Energiewerte der stationären Zustände eines wasserstoffähnlichen Atoms mit $\frac{1}{n^2}$ theoretisch begründen zu können, besteht vorläufig kein anderer Weg als der der Anwendung der gewöhnlichen Mechanik und der formalen Quantenbedingungen auf die Bewegung in einem stationären Zustand des Atoms. Die letzteren benutzen wir hier mit BOHR in der für rein periodische Systeme gültigen Form [Gleichung (46), Ziff. 6.].

$$J = \frac{2\overline{E_{\text{kin}}}}{\omega} = nh. \quad (28)$$

Aus der Mechanik entnehmen wir ferner die Beziehung

$$\overline{E_{\text{kin}}} = -W \quad (18_3)$$

und den Zusammenhang (10) zwischen ω und W . Aus diesem folgt nun

$$W = -\frac{1}{2}J\omega = -\frac{2\pi^2 e^2 E^2 \mu}{J^2}, \quad (29)$$

¹⁾ A. FOWLER, Trans. Roy. Soc. London (A) Bd. 214, S. 225. 1914.

²⁾ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 50, S. 901. 1916.

was für $J = n h$ mit Rücksicht auf (22) in der Tat zu Übereinstimmung mit (27) führt. Weiter folgt für den Wert der Halbachse a derjenigen mechanischen Bahnen, deren klassischer Energiewert gleich ist dem Energiewert (27) des „ n -quantigen“ Zustandes des Atoms gemäß (8)

$$a_n = a_1 \frac{n^2}{Z}, \quad a_1 = \frac{e^2}{2R\hbar} = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 e^2 m_0}. \quad (30)$$

(Indem wir hier m_0 statt μ schreiben, beziehen wir uns eigentlich auf die Halbachse der Ellipse des Elektrons um den Schwerpunkt.) Für den Normalzustand des Wasserstoffatoms $n = 1$, $Z = 1$ folgt als numerischer Wert

$$a_1 = 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit den gaskinetisch ermittelten Atomdimensionen.

Nach der BOHRschen Auffassung, der wir hier folgen, ist in der einfachen Theorie der Balmerserie die Exzentrizität der Bahn in den stationären Zuständen nicht quantenmäßig festgelegt, da wir es mit einem entarteten System zu tun haben. Die Exzentrizität ist nämlich durch äußere Kraftfelder viel leichter beeinflussbar als die Energie des Atoms und damit die Schärfe der Balmerlinien. Ferner ist korrespondenzmäßig die unbeschränkte Kombinierbarkeit der Terme des Wasserstoffspektrums durch das Auftreten aller Oberschwingungen in der allgemeinen Keplerbewegung [vgl. Gleichung (20)] bedingt.

21. Theorie der relativistischen Feinstruktur. Das Problem der quantentheoretischen Behandlung der von der relativistischen Abhängigkeit der Elektronenmasse von der Geschwindigkeit herrührenden Effekte, auf deren Bedeutung für die Erklärung der Feinstruktur der Wasserstofflinien bereits BOHR¹⁾ hingewiesen hatte, wurde zuerst in einer berühmten Arbeit von A. SOMMERFELD²⁾ im Jahre 1915 bewältigt. Da diese Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse, wie sogleich näher dargelegt wird, eine langsame Präzession der Keplerellipsen im Wasserstoffatom verursacht, hatte man es hier nicht mehr mit einem rein periodischen System, sondern mit dem allgemeinen Typus einer Zentralbewegung zu tun. So gab dieses Problem, wie bereits in Ziff. 6 erörtert wurde, den Anstoß zur Ausbildung der allgemeinen Quantentheorie der Periodizitätssysteme. Insbesondere fußt die SOMMERFELDSche Theorie der relativistischen Feinstruktur auf den von ihm aufgestellten, in Gleichung (50) angeführten Bedingungen

$$\oint \phi_r dr = n_r h, \quad \int_0^{2\pi} \phi_\varphi d\varphi = 2\pi \phi_\varphi = k h \quad (31)$$

für die Festlegung der stationären Zustände einer Zentralbewegung. Hierin bedeuten ϕ_r und ϕ_φ den radialen Impuls und den Drehimpuls des umlaufenden Teilchens, so daß bei Berücksichtigung der relativistischen Massenveränderlichkeit

$$\phi_r = m \dot{r}, \quad \phi_\varphi = m r^2 \dot{\varphi}.$$

mit

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}};$$

1) N. BOHR, Nature Bd. 95, S. 6. 1915; Abhandl. über Atombau, Abh. VIII. Hier findet sich die interessante Bemerkung, daß die mechanische Frequenz der Periheldrehung der Bahn größenordnungsmäßig mit der Aufspaltung der Wasserstofflinie H_α übereinstimmt. Eine quantenmäßige Festlegung der Exzentrizität der Ellipse gab BOHR hier jedoch noch nicht.

2) A. SOMMERFELD, Münchener Ber. 1915, S. 425, 459; 1916, S. 131; Ann. d. Phys. Bd. 51, S. 1. 1916.

die Größe p_φ ist mit dem in der vorigen Ziffer mit P bezeichneten Drehimpuls identisch. Während in der ersten der Gleichungen (31) von einem Perihel (Minimalwert von r) bis zum nächsten zu integrieren ist, wird in der zweiten Bedingung (31) das Integral über einen Umlauf des Azimutes φ erstreckt.

Wie in ds. Handb. Bd. V gezeigt wurde, gelten in den kanonisch konjugierten Variablenpaaren (p_r, r) und (p_φ, φ) Bewegungsgleichungen der allgemeinen kanonischen Form

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \quad \dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k},$$

wenn man für H die Gesamtenergie $E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$ als Funktion der p und q einsetzt. Hierbei ist zu setzen

$$E_{\text{kin}} = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right),$$

also wegen

$$\frac{1}{m_0^2} \left(p_r^2 + \frac{p_\varphi^2}{r^2} \right) = \frac{v^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}},$$

$$E_{\text{kin}} = m_0 c^2 \left[\sqrt{1 + \frac{1}{m_0^2 c^2} \left(p_r^2 + \frac{p_\varphi^2}{r^2} \right)} - 1 \right].$$

Ferner gilt wie in der vorigen Ziffer ungeändert

$$E_{\text{pot}} = -\frac{eE}{r} = -\frac{Ze^2}{r}.$$

Die Bewegungsgleichung $\dot{p}_\varphi = -\frac{\partial H}{\partial \varphi}$ ergibt offenbar die zeitliche Konstanz des Drehimpulses, den wir wieder mit P bezeichnen wollen, und ebenso wie in der vorigen Ziffer kann die Diskussion der Bewegung neben dem Drehimpulssatz auf den Energiesatz

$$m_0 c^2 \left[\sqrt{1 + \frac{1}{m_0^2 c^2} \left(p_r^2 + \frac{P^2}{r^2} \right)} - 1 \right] - \frac{Ze^2}{r} = W \quad (32)$$

gegründet werden, den man auch schreiben kann

$$\frac{1}{m_0^2 c^2} \left(p_r^2 + \frac{P^2}{r^2} \right) = \left(1 + \frac{W}{m_0 c^2} + \frac{Ze^2}{r} \frac{1}{m_0 c^2} \right)^2 - 1$$

oder

$$p_r^2 = 2 m_0 \left(W + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{P^2}{r^2} + \frac{1}{c^2} \left(W + \frac{Ze^2}{r} \right)^2. \quad (33)$$

Diese Relation unterscheidet sich nur durch den letzten Term der rechten Seite von derjenigen, die bei Vernachlässigung der Relativitätskorrektur gültig ist.

Um die Bahnform zu ermitteln, verfahren wir genau wie im vorigen Abschnitt, indem wir mittels des Drehimpulssatzes φ als unabhängige Variable einführen. In der Tat ergibt sich bei Division von (33) durch P^2 zufolge

$\frac{p_r}{P} = \frac{1}{r^2} \frac{m \dot{r}}{m \dot{\varphi}} = \frac{1}{r^2} \frac{dr}{d\varphi}$, wenn wieder $\varrho = \frac{1}{r}$ den reziproken Radius bezeichnet:

$$\left(\frac{d\varrho}{d\varphi} \right)^2 = \frac{m_0 W}{P^2} \left(2 + \frac{W}{m_0 c^2} \right) + 2 \frac{Ze^2 m_0}{P^2} \left(1 + \frac{W}{m_0 c^2} \right) \varrho - \left(1 - \frac{Ze^4}{c^2 P^2} \right) \varrho^2. \quad (34)$$

Die nähere Diskussion der Wurzeln der Gleichung $\frac{d\rho}{d\varphi} = 0$ zeigt, daß die Bahn sich in ständig enger werdenden Spiralen um den Kern windet, wenn der Koeffizient des letzten Gliedes positiv wird¹⁾. Wir wollen daher

$$P > \frac{Ze^2}{c} \quad (35)$$

voraussetzen und können die Abkürzung einführen

$$\gamma = \sqrt{1 - \frac{Z^2 e^4}{c^2 P^2}}. \quad (36)$$

Durch Differenzieren nach φ erhält man aus (34) eine Differentialgleichung der Form

$$\frac{d^2 \rho}{d\varphi^2} = C_1 - \gamma^2 \rho,$$

aus welcher folgt

$$\rho = C_1 + C_2 \cos \gamma (\varphi - \varphi_0).$$

Der Faktor γ unter dem Kosinus bewirkt ein Vorrücken des Perihels bei jedem Umlauf, indem der Abstand der Azimute zweier aufeinanderfolgender Perihelie jetzt nicht mehr 2π , sondern $\frac{2\pi}{\gamma}$ ($> 2\pi$) beträgt. Die Bahn ist demnach keine geschlossene mehr und erfüllt einen Kreisring überall dicht.

Indem wir wieder φ vom Perihel an zählen und die Variable ψ einführen gemäß

$$\psi = \gamma \varphi, \quad (37)$$

können wir jedoch wieder schreiben

$$\rho = \frac{1}{r} = \frac{1 + \varepsilon \cos \varphi}{a(1 - \varepsilon^2)}. \quad (38)$$

Es stellen

$$X = r \cos \psi, \quad Y = r \sin \psi$$

die cartesischen Koordinaten in einem präzessierenden Koordinatensystem dar, dessen Winkelgeschwindigkeit in jedem Augenblick in geeigneter Weise gewählt wird. In diesem System ist demnach die Bahn wieder eine Ellipse. Daher kann man wieder einen Winkel u einführen gemäß

$$\begin{aligned} X &= r \cos \psi = a(\cos u - \varepsilon), \\ Y &= r \sin \psi = a\sqrt{1 - \varepsilon^2} \sin u, \\ r &= a(1 - \varepsilon \cos u). \end{aligned}$$

Es folgt hieraus weiter wegen

$$\begin{aligned} r^2 d\psi &= X dY - Y dX = a^2 \sqrt{1 - \varepsilon^2} (1 - \varepsilon \cos u), \\ r d\psi &= a \sqrt{1 - \varepsilon^2} du, \end{aligned}$$

also von einem Perihel zum nächsten, das ist von $u = 0$ bis 2π integriert

$$\oint r d\psi = 2\pi a \sqrt{1 - \varepsilon^2}, \quad (39)$$

eine Relation, die wir später benutzen werden.

Der Zusammenhang von a und ε mit W und P ergibt sich genau analog wie im vorigen Abschnitt durch Vergleich von $\rho_{\min} + \rho_{\max}$ und $\rho_{\min} \rho_{\max}$ mit

¹⁾ Vgl. hierzu A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. Bd. 51, S. 1. 1916; Atombau und Spektrallinien, 9. Kap., § 7.

den entsprechenden Koeffizienten der aus (34) resultierenden Gleichung $\left(\frac{d\rho}{d\varphi}\right)^2 = 0$
Man erhält

$$\frac{1}{a(1-\varepsilon^2)} = \frac{Ze^2 m_0}{\gamma^2 P^2} \left(1 + \frac{W}{m_0 c^2}\right) \quad (40)$$

$$\frac{1}{a^2(1-\varepsilon^2)} = -\frac{m_0 W}{\gamma^2 P^2} \left(2 + \frac{W}{m_0 c^2}\right) = \frac{m_0^2 c^2}{\gamma^2 P^2} \left[1 - \left(1 + \frac{W}{m_0 c^2}\right)^2\right]. \quad (41)$$

Die Elimination von a , die mittels Dividieren der zweiten Gleichung durch das Quadrat der ersten bewerkstelligt wird, ergibt mit Rücksicht auf (36) die im folgenden zu benutzende Relation

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{\gamma^2}{1 - \gamma^2} \left[\frac{1}{\left(1 + \frac{W}{m_0 c^2}\right)^2} - 1 \right]. \quad (42)$$

Nun haben wir die beiden Quantenbedingungen (31) auszuwerten. Für die erste Bedingung benötigen wir den Ausdruck für p_r . Aus (33), (34) geht jedoch hervor, daß gilt

$$p_r^2 = \gamma^2 P^2 (\varrho - \varrho_{\min})(\varrho_{\max} - \varrho),$$

(es ist hierfür nur der Koeffizient von $\varrho^2 = \frac{1}{r^2}$ auf der rechten Seite von (33) zu beachten), woraus man durch Einsetzen von (38) unschwer erhält

$$p_r = \gamma P \frac{\varepsilon}{a(1-\varepsilon^2)} \sin \psi, \quad (43)$$

also wird

$$\oint p_r dr = - \oint r dp_r = - \gamma P \int_0^{2\pi} r \frac{\varepsilon \cos \psi}{a(1-\varepsilon^2)} d\psi.$$

Nach (38) ist aber

$$\frac{\varepsilon \cos \psi}{a(1-\varepsilon^2)} = \frac{1}{r} - \frac{1}{a(1-\varepsilon^2)},$$

so daß man erhält

$$\oint p_r dr = \gamma \left[\frac{1}{a(1-\varepsilon^2)} \int_0^{2\pi} r d\psi - \int_0^{2\pi} d\psi \right],$$

also durch Einsetzen von (39)

$$\oint p_r dr = 2\pi \gamma P \left[\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 \right] = n_r h. \quad (44)$$

Die zweite Quantenbedingung ergibt einfach

$$2\pi P = kh. \quad (45)$$

Hieraus folgt für γ aus (36) bei Einführung der universellen dimensionslosen Konstanten

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}, \quad (46)$$

$$\gamma = \sqrt{1 - \frac{\alpha^2 Z^4}{k^2}}, \quad (47)$$

also mittels Division von (44) und (45)

$$\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 = \frac{n_r}{\sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^4}}, \quad (48)$$

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{k^2 - \alpha^2 Z^4}{(n_r + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^4})^2}. \quad (49)$$

Durch Einsetzen von (47) und (49) in (42) folgt endlich als Endresultat für den Energiewert $W = E_{n,k}$ in einem stationären Zustand

$$1 + \frac{E_{n,k}}{m_0 c^2} = \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^4}{(n_r + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^4})^2} \right\}^{-\frac{1}{2}}. \quad (50)$$

Der numerische Wert von α beträgt

$$\alpha = 7,290 \cdot 10^{-3}, \quad \alpha^2 = 5,315 \cdot 10^{-5},$$

und zur Veranschaulichung sei bemerkt, daß (in erster Näherung) α gleich ist dem Wert von $\frac{v}{c}$ für die einquantige Kreisbahn (vgl. unten). Wegen der Kleinheit von α ist es nur für große Werte von Z , wie sie bei den Röntgenspektren, wo αZ^2 mit der Einheit vergleichbar wird, realisiert sind, notwendig, auf die geschlossene Formel (50) zurückzugreifen. Für kleine Z und insbesondere beim Wasserstoffspektrum $Z = 1$ und beim Heliumfunkenspektrum ($Z = 2$) kann man sich mit den ersten Gliedern der Entwicklung der rechten Seite von (50) nach Potenzen von $\alpha^2 Z^4$ begnügen. Berücksichtigt man, daß zufolge (23) und (46) gilt

$$\alpha^2 = \frac{2R h}{m_0 c^2}, \quad (51)$$

und setzt man

$$n = n_r + k, \quad (52)$$

so kommt¹⁾

$$E_{n,k} = -R h \left[\frac{Z^2}{n^2} + \frac{\alpha^2 Z^4}{n^4} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right]. \quad (53)$$

Für den Fall, daß $\alpha^2 Z^4$ sehr klein ist gegen 1, können wir von der geringen Abänderung der kinematischen Bedeutung der Wirkungsgrößen

$$J_r = \oint p_r dr \quad \text{und} \quad J_\varphi = \int_0^{2\pi} P d\varphi = 2\pi P$$

gegenüber der nicht relativistischen Keplerellipse absehen. Da im Grenzfall verschwindender Periheldrehung die Integrationsgrenzen in J_r und J_φ denselben Bahnpunkten entsprechen, fällt dann in der Tat die Summe der Wirkungsgrößen J_r und J_φ mit der früher verwendeten, durch (28) definierten Wirkungs-

größe $J = 2 \frac{\overline{E_{\text{kin}}}}{\omega} = \oint \sum p dq$ zusammen, im Einklang mit der entsprechenden

Gleichung (52) für die Quantenzahlen. Wir können somit sagen, daß die Relativitätskorrekturen in erster Näherung das Hinzukommen einer neuen Quantenbedingung

$$P = k \frac{h}{2\pi} \quad (31')$$

¹⁾ Wegen der höheren Näherungen vgl. A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, S. 422.

mit sich bringen, deren physikalische Ursache die langsame Periheldrehung ist. In der Tat korrespondiert die Quantenzahl n mit der Umlauffrequenz des Elektrons, die Quantenzahl k mit der kleinen Frequenz der hinzutretenden Periheldrehung. Man nennt deshalb mit BOHR n die Hauptquantenzahl, k die Nebenquantenzahl.

Wir können uns ferner in dem betrachteten Fall einer sehr kleinen Relativitätskorrektur eine sehr einfache und anschauliche Vorstellung von den Bahnen bilden, die durch die Bedingungen (31) festgelegt sind. Indem wir für J und P dieselbe kinematische Bedeutung wie bei der gewöhnlichen Keplerellipse beibehalten, bleibt zunächst der Wert (30) für die große Halbachse bestehen und für die Exzentrizität bzw. die kleine Halbachse $b = a\sqrt{1 - \varepsilon^2}$ folgt aus (31') und (7)

$$\frac{b}{a} = \sqrt{1 - \varepsilon^2} = \frac{k}{n}. \quad (54)$$

Hierdurch wird aus der kontinuierlichen Schar der Ellipsen mit gleich großer Halbachse eine endliche Anzahl von diskreten Bahnen herausgehoben. Wir bezeichnen diese Bahnen mit BOHR als n_k -Bahnen. Wie aus (54) hervorgeht und wie auch allgemein gemäß (52) aus dem Umstand folgt, daß die Zahl n_r zufolge ihrer Definition nicht negativ werden kann, gilt bei gegebenem n stets

$$k \leq n. \quad (55)$$

Dem Fall $k = n$ entspricht die Kreisbahn; wenn k bei festem n abnehmend die Zahlen $n, n - 1, n - 2, \dots$ durchläuft, werden die zugehörigen Ellipsen immer exzentrischer, bis man im Fall $k = 0$ zur geradlinigen Pendelbahn gelangt.

Über den Fall der Pendelbahn sind nun noch nähere Erörterungen notwendig. Zunächst reicht die hier gegebene mathematische Behandlung für diesen Fall nicht aus, da wir zufolge (35) $P > \frac{Ze^2}{c}$, d. h. $k > \alpha Z^2$ vorausgesetzt haben.

Auch müßte eventuell, da das Elektron auf dieser Bahn in den Bereich des Kernes gelangt, hier dessen nähere Struktur in Betracht gezogen werden. (An eine punktförmige mathematische Singularität braucht jedenfalls nicht gedacht zu werden, und man könnte etwa den Kern durch eine Kugelschale von 10^{-13} cm Radius ersetzt denken). BOHR hat ferner darauf hingewiesen, daß für eine solche Bahn die klassischen Reaktionskräfte der Strahlung nicht mehr klein wären gegenüber den COULOMBSchen Kräften, und daß deshalb die bekannten quantentheoretischen Prinzipien in diesem Fall möglicherweise versagen könnten. Nach der Ansicht des Verfassers kann dieser Sachverhalt an sich jedoch noch keine hinreichende theoretische Rechtfertigung dafür liefern, die Pendelbahn $k = 0$ einfach als zu einem stationären Zustand ungeeignet auszuschließen. Andererseits scheint ein solches Ausschließen notwendig zu sein, um den Anschluß an die Erfahrung zu erreichen, da diese keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz eines dem Wert $k = 0$ entsprechenden stationären Zustandes bei wasserstoffähnlichen Atomen ergeben hat.

Daß das Ausschließen der Pendelbahn schwerwiegender ist, als es beim ersten Anblick erscheinen könnte, ergibt sich auch aus der adiabatischen Überführung des ebenen unharmonischen Oszillators in das (relativistische) Kernatom mit einem Elektron¹⁾. Diese kann bewerkstelligt werden, indem man jenen zuerst auf dem in Ziff. 8 angegebenen Weg in den schwach anharmonischen isotropen Oszillator und letzteren dann durch allmähliche Abänderung

¹⁾ Vgl. hierzu N. BOHR, Abhandl. über Atombau, Abh. X, insbes. S. 129; ferner H. GEPPERT, ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 208. 1924.

des harmonischen Zentralfeldes in das COULOMBSche (mit Beibehaltung der relativistischen Korrektur) in das Wasserstoffatom überführt. Man kann sich etwa den quasielastischen Oszillator durch das THOMSONSche Atommodell realisiert denken, bei dem das Elektron sich innerhalb einer homogen geladenen positiven Kugel bewegt, und die positive Ladung sich dann adiabatisch im Kern konzentrieren lassen. Wie aus den Angaben in Ziff. 8 hervorgeht, gehen nun bei diesem Prozeß speziell diejenigen Bahnen des harmonischen, anisotropen Oszillators in die Pendelbahn über, bei denen $n_1 = n_2$ ist (bei denen also die Bahn speziell ein Quadrat überall dicht erfüllt). Da man kaum daran denken kann, diese Bahnen des anisotropen Oszillators auszuschließen, gelangen wir also zu dem Resultat, daß ein Ausschließen der Pendelbahnen innerhalb des Rahmens der Theorie der Periodizitätssysteme zu großen Schwierigkeiten Anlaß gibt, indem diese zunächst ausgeschlossenen Bahnen sich mit Hilfe von adiabatischen Prozessen wiederherstellen ließen. Wie in Ziff. 25 noch näher erörtert wird, scheinen sich überdies die grundsätzlichen Schwierigkeiten, zu denen das Fehlen des Zustandes $k = 0$ Anlaß gibt, noch wesentlich zu verschärfen, wenn man vom Standpunkt der Quantentheorie der mehrfach periodischen Systeme aus weitere Folgerungen im Fall des Vorhandenseins äußerer Kraftfelder zieht. Wir möchten deshalb schon bei den wasserstoffähnlichen Atomen in den Fundamenten jener Theorie grundsätzliche Änderungen für notwendig halten, obwohl sich diese in gewissen Fällen, namentlich bei der Erklärung der Balmerreihe und ihrer relativistischen Feinstruktur, glänzend bewährt haben.

Mit Ausschluß der Pendelbahn erhalten wir die für die Werte $n = 1, 2, 3, 4$ in der folgenden Abb. 3 dargestellten n_k -Bahnen. Insbesondere ist der Normal-

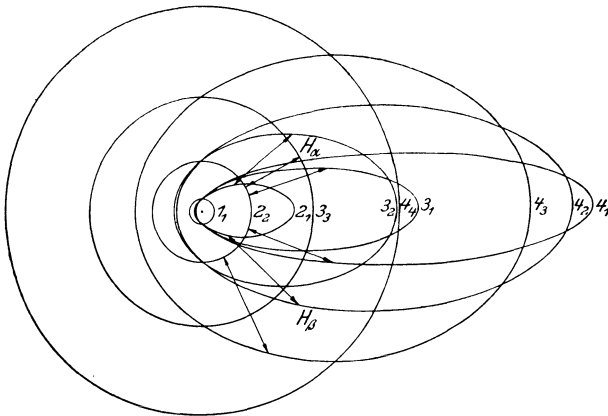


Abb. 3. SOMMERFELDS n_k -Bahnen der relativistischen Feinstruktur des H-Atoms.

zustand des Wasserstoffatoms einfach; ihm entspricht die Kreisbahn $n = 1, k = 1$. Wie aus der Abbildung ersichtlich, haben die Bahnen mit verschiedenem n , aber gleichem k , namentlich bei größeren n , nahezu denselben inneren Teil. Dies rührt daher, daß diese Bahnen denselben Parameter ϕ [dies ist die Ordinate im Brennpunkt, vgl. Gleichung (6)] besitzen, da dieser gemäß (7) durch

den Impuls $P = k \frac{h}{2\pi}$ ein-

deutig bestimmt ist. Und zwar ergibt sich als Gegenstück zur Formel (30) für die große Halbachse für den Parameter der Wert

$$\phi = a_1 \frac{k^2}{Z}, \tag{56}$$

wenn a_1 wieder den durch (30) gegebenen Radius der einquantigen Kreisbahn des Wasserstoffatoms bedeutet.

Die zu $\alpha^2 Z^4$ proportionalen Energieterme der ersten Näherung in (53) lassen sich nach BOHR¹⁾ auch vom Standpunkt der Störungstheorie aus ableiten, von

¹⁾ N. BOHR, Q. d. L., Teil II, § 3.

der in Ziff. 9 die Rede war. Da wir es mit einem ebenen Problem zu tun haben, können wir neben den durch (29) und (19) gegebenen Wirkungs- und Winkelvariablen J und w des ungestörten Problems den Drehimpuls P des Systems und die Perihellänge β , das ist der Winkel zwischen der Richtung vom Kern zum Perihel und einer festen Richtung in der Bahnebene, als Variable wählen. Daß diese Variablen kanonisch konjugiert sind, wird in der Himmelsmechanik mittels einer kanonischen Transformation gezeigt. Die Störungsfunktion erhalten wir aus (32) durch Entwicklung der Quadratwurzel nach Potenzen von $\frac{1}{m_0^2 c^2}$ zu

$$H_1 = -\frac{1}{8 m_0^3 c^2} \left(p_r^2 + \frac{P^2}{r^2} \right)^2,$$

wofür man in der ersten Näherung zufolge

$$H_0 = \frac{1}{2 m_0} \left(p_r^2 + \frac{P^2}{r^2} \right) - \frac{Z e^2}{r}$$

auch schreiben kann

$$H_1 = -\frac{1}{2 m_0 c^2} \left(H_0 + \frac{Z e^2}{r} \right)^2. \quad (57)$$

Gemäß der Störungstheorie kommt es nun in erster Näherung für den Energiewert allein auf den zeitlichen Mittelwert über die ungestörte Bewegung an. Dieser ergibt sich leicht auf Grund der Entwicklungen von Ziff. 19. Zunächst ist nach (18)

$$\frac{\overline{Z e^2}}{r} = -2 H_0.$$

ferner nach (14)

$$\overline{\left(\frac{a}{r} \right)^2} = \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} = -\frac{J}{2 \pi P},$$

also

$$\overline{\left(\frac{Z e^2}{r} \right)^2} = 4 H_0^2 \cdot \frac{J}{2 \pi P}.$$

Setzt man noch ein

$$H_0 = -\frac{R h^3}{J^2} Z^2,$$

so kommt schließlich mit Rücksicht auf (51)

$$\overline{H_1} = -R h^5 \frac{\alpha^2 Z^4}{J^4} \left(\frac{J}{2 \pi P} - \frac{3}{4} \right). \quad (58)$$

Die Gleichungen der säkularen Störung lauten

$$\frac{D P}{D t} = -\frac{\partial \overline{H_1}}{\partial \beta}, \quad \frac{D \beta}{D t} = \frac{\partial \overline{H_1}}{\partial P}.$$

Nun hängt $\overline{H_1}$ von der Perihellänge β nicht ab, da keine Richtung im Raume ausgezeichnet ist, die zentrale Symmetrie des Systems durch die Störkräfte also unangetastet bleibt. Daher ist $\frac{\partial \overline{H_1}}{\partial \beta} = 0$, so daß folgt

$$P = \text{konst.}, \quad \frac{D \beta}{D t} = \frac{\partial \overline{H_1}}{\partial P} = R h^5 \frac{\alpha^2 Z^4}{J^3} \frac{1}{2 \pi P^2}.$$

Die säkulare Störung besteht demnach einfach in einer zusätzlichen Drehung des Perihels mit der Umlaufszahl

$$o = \frac{1}{2\pi} \frac{D\beta}{Dt} = R h^5 \frac{\alpha^2 Z^4}{J^3} \frac{1}{4\pi^2 P^2}.$$

Für das Fortschreiten des Perihels pro Bahnmlauf

$$\Delta\beta = \frac{2\pi o}{\omega}$$

folgt hieraus, wenn für die Umlauffrequenz ω des Elektrons der Wert

$$\omega = \frac{\partial H_0}{\partial J} = \frac{2R h^3}{J^3} Z^2$$

eingesetzt wird

$$\Delta\beta = \frac{\alpha^2 Z^2 h^2}{4\pi P^2}$$

oder gemäß (46)

$$\Delta\beta = \frac{1}{2} \frac{e^4 Z^2}{c^2 P^2} 2\pi, \quad (59)$$

was nach (36) für kleine Werte von $\frac{Z^2 e^4}{c^2 P^2}$ mit dem früher abgeleiteten Wert

$$\Delta\beta = 2\pi \left(\frac{1}{\gamma} - 1 \right)$$

übereinstimmt, wie es sein muß.

Es sei noch hervorgehoben, daß der von P abhängende, also die Periheldrehung bewirkende Teil der Störungsenergie von dem zu $\frac{1}{\gamma^2}$ proportionalen Glied in (57) herrührt. In diesem Sinne ist also die Relativitätskorrektur in erster Näherung mit einer Zentralkraft $\frac{C}{r^3}$ äquivalent.

Die Quantenbedingung lautet nach der Vorschrift der Störungsquantelung in unserem Fall einfach

$$\int_0^{2\pi} P d\beta = 2\pi P = k h$$

in Übereinstimmung mit (31'), und bei Einsetzen dieser Relation sowie von $J = n h$ in (58) erhält man als Zusatzenergie in den stationären Zuständen

$$W_1 = -R h \frac{\alpha^2 Z^4}{n^4} \left(\frac{n}{R} - \frac{3}{4} \right)$$

im Einklang mit (53).

Es sei noch bemerkt, daß wir hier bei der Berechnung der Relativitätskorrekturen die Mitbewegung des Kernes stillschweigend vernachlässigt haben. Wenn im nichtrelativistischen Hauptglied der in der vorigen Ziffer begründete

Korrektionsfaktor $\frac{1}{1 + \frac{m_0}{M}}$ in der Rydbergzahl angebracht wird, bedingt diese

Vernachlässigung jedoch nur einen Fehler von der relativen Größenordnung $\alpha^2 \frac{m_0}{M}$,

die für den Vergleich mit der Erfahrung nicht mehr in Betracht kommt. Die betreffenden Terme wurden von DARWIN¹⁾ genau berechnet.

Wenn wir nun zum Vergleich mit der Erfahrung übergehen, so ist zu beachten, daß gemäß der Anwendung des Korrespondenzprinzips auf eine Zentral-

¹⁾ C. G. DARWIN, Phil. Mag. Bd. 39, S. 537. 1920.

bewegung nur solche Linienkomponenten auftreten sollten, wo bei den zugehörigen Übergangsprozessen die Quantenzahl k sich um eine Einheit ändert:

$$\Delta k = \pm 1 \tag{60}$$

[vgl. hierzu Ziff. 10, insbesondere Gleichung (76)]. Wegen der Langsamkeit der relativistischen Periheldrehung genügen jedoch in diesem Fall schon äußerst geringe elektrische Felder, um diese Auswahlregel zu durchbrechen. In der Tat hat sich eine starke Abhängigkeit der Intensität der verschiedenen Linienkomponenten von den Entladungsbedingungen ergeben. Eine eingehende theoretische Diskussion dieser Verhältnisse, die auf einer korrespondenzmäßigen Abschätzung der Intensitäten, sowohl der ungestörten wie der durch schwache elektrische Felder gestörten Linienkomponenten beruht, findet sich in der Dissertation von KRAMERS¹⁾. Es ergibt sich im allgemeinen Übereinstimmung mit der Erfahrung, jedoch bleibt eine sogleich noch näher zu besprechende Unstimmigkeit zwischen Theorie und Beobachtung bestehen.

Viel sicherer als die Frage der Gültigkeit der Auswahlregel (60) für die ungestörte Feinstruktur kann indessen die Lage der verschiedenen Komponenten empirisch ermittelt werden. Hier ergaben die Präzisionsmessungen PASCHENS²⁾ am Spektrum des ionisierten Heliums eine glänzende Bestätigung der SOMMERFELDSchen Theorie. Wir müssen hier betreffend die ausführliche Diskussion der Beobachtungen auf die Darstellung in SOMMERFELDS Buch „Atombau und Spektrallinien“ verweisen. Hier sei zunächst erwähnt, daß sich für den Unterschied der zu den 2_2 - und den 2_1 -Bahnen des H-Atoms gehörigen Spektraltermen einerseits theoretisch nach (53)

$$\Delta \nu_H = \frac{R\alpha^2}{2^4} = 0,365 \text{ cm}^{-1},$$

andererseits aus den PASCHENSchen Beobachtungen am He^+ -Spektrum (auf $Z = 1$ umgerechnet)

$$\Delta \nu_H = 0,365 \pm 0,0045 \text{ cm}^{-1}$$

ergab.

Ferner ist in der obenstehenden Abb. 4 als wichtigster Fall die Feinstruktur der Heliumlinie $\nu = 4R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2}\right)$ ($\lambda = 4686 \text{ \AA}$) dargestellt. Die mit \circ be-

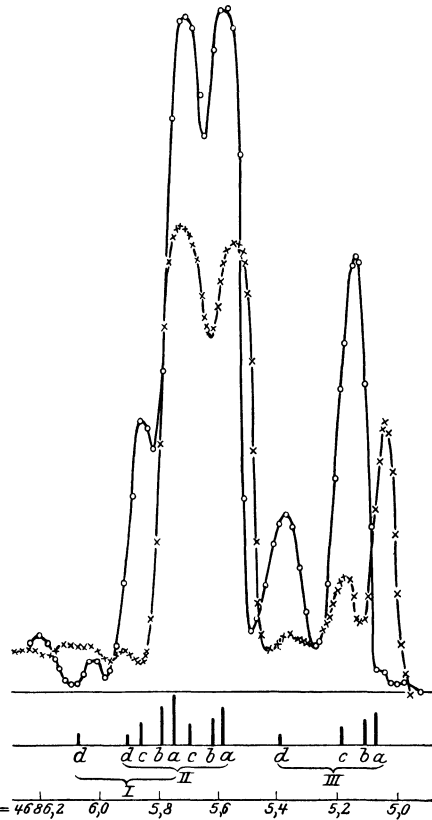


Abb. 4. Photometerkurven der Feinstruktur der Heliumfunktionlinie ($n' = 4 \rightarrow n'' = 3$) nach Aufnahmen von PASCHEN³⁾. \circ Gleichstrom, \times Funkenentladung.

¹⁾ H. A. KRAMERS, Intens. of spectral lines. Kop. Ber. 1919.

²⁾ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 50, S. 901. 1916.

³⁾ Diese Abbildung ist mit freundlicher Zustimmung des Verlages Vieweg & Sohn dem SOMMERFELDSchen Buch „Atombau und Spektrallinien“, 4. Aufl., S. 439, Fig. 90, Braunschweig 1924, entnommen.

zeichnete Kurve stellt die Gleichstromaufnahme dar, wo die elektrischen Störfelder verhältnismäßig gering waren, während bei der durch \times bezeichneten Kurve der in einer Funkenentladung emittierten Linie die Störfelder bereits so beträchtlich sind, daß die Auswahlregel vollständig durchbrochen ist. Unterhalb der beiden Kurven sind die theoretisch berechneten Lagen der Komponenten angegeben, wobei die römischen Ziffern sich auf die Energieniveaus des tieferen Zustandes ($n'' = 3$), die lateinischen Buchstaben sich auf die Niveaus des angeregten Zustandes ($n' = 4$) beziehen. Und zwar bedeutet *I, II, III* bzw. $k'' = 3, 2, 1$, ferner *a b c d* bzw. $k' = 4, 3, 2, 1$. Gemäß der Auswahlregel (60) erlaubt sind daher die Komponenten $4_4 \rightarrow 3_3$ (*Ia*), $4_3 \rightarrow 3_2$ (*IIb*), $4_2 \rightarrow 3_3$ (*Ic*), $4_2 \rightarrow 3_1$ (*IIIc*), $4_1 \rightarrow 3_2$ (*IIId*). Man sieht, daß diese Komponenten in der Gleichstromkurve in der Tat markiert sind. Außerdem ist aber auch die Komponente *IIIId* ($4_1 \rightarrow 3_1$) sehr deutlich in dieser Kurve vorhanden, während sie gemäß der Auswahlregel ausgeschlossen sein sollte. Zunächst könnte man daran denken, die Anwesenheit dieser Komponente durch das Vorhandensein von elektrischen Störfeldern zu erklären. Aus den bereits erwähnten Berechnungen von KRAMERS geht aber hervor, daß jedenfalls bei Homogenität dieser Felder in diesem Fall die Komponente *IIIb* ($4_3 \rightarrow 3_1$) stärker sein müßte als die Komponente *IIIId* ($4_1 \rightarrow 3_1$), was in Wirklichkeit, wie aus der Gleichstromkurve zu ersehen ist, nicht zutrifft. Auf diesen Punkt haben kürzlich GOUDSMIT und UHLENBECK¹⁾ besonders aufmerksam gemacht, und sie ziehen den Schluß, daß die in Rede stehende Komponente in Wahrheit bereits bei Abwesenheit äußerer Kraftfelder vorhanden ist, die Auswahlregel (60) bei der angenommenen Klassifikation der Feinstrukturterme daher nicht zutreffend ist. Dies scheint trotz der Richtigkeit der SOMMERFELDSchen Formel für die Lage der Feinstrukturturniveaus tiefgehende Modifikationen der zugrunde gelegten theoretischen Vorstellungen notwendig zu machen, indem, wie GOUDSMIT und UHLENBECK vorschlagen, die Feinstruktur der wasserstoffähnlichen Spektren (H und He^+) als analog derjenigen der Alkali- und Röntgenspektren aufgefaßt werden muß. (Siehe unten Ziff. 26 und 35.)

In der Balmerreihe des Wasserstoffs liegen die Verhältnisse für die Beobachtung ungünstiger als bei den Linien des ionisierten Heliums. Wegen der infolge des Faktors Z^4 in (53) relativ viel geringeren Aufspaltung der Linien sowie infolge ihrer wegen der kleineren Masse des Wasserstoffatoms beträchtlichen Dopplerbreite gelingt hier die Auflösung der Feinstruktur nur teilweise, weshalb den Beobachtungen am Wasserstoffspektrum bei der Prüfung der Theorie wohl kein so großes Gewicht beigelegt werden darf als denen am Spektrum des ionisierten Heliums. Vielleicht ist jedoch die Auffassung nicht unberechtigt, daß durch die neuesten Feinstrukturmessungen von G. HANSEN²⁾ die Beobachtungen einen gewissen Abschluß erreicht haben. Was die Resultate der Messungen betrifft, so ist zunächst zu bemerken, daß nur die Aufspaltung des Grundterms ($n = 2$) der Balmerreihe, deren theoretischer Wert $\Delta\nu_H$ oben angegeben wurde, vollständig aufgelöst werden kann, während sich die Aufspaltung der angeregten Terme nur indirekt in einer scheinbaren Verkleinerung des Dublets und einer scheinbaren Abhängigkeit seiner in Schwingungszahlen gemessenen Größe von der Gliednummer der Serie bemerkbar macht. Die Beobachtungen sind vollständig im Einklang mit der Auffassung, daß die SOMMERFELDSche Formel die Energieniveaus quantitativ richtig wiedergibt, wenn man annimmt, daß ent-

¹⁾ S. GOUDSMIT u. G. E. UHLENBECK, *Physica* Bd. 5, S. 266. 1925. Ähnliche Überlegungen wurden dem Verfasser bereits früher von A. LANDÉ brieflich mitgeteilt.

²⁾ G. HANSEN, *Ann. d. Phys.* Bd. 78, S. 558. 1925. Auf diese Arbeit sei auch bezüglich der Diskussion der älteren und neueren Messungen anderer Verfasser, namentlich derjenigen von GEHRCKE und LAU, verwiesen.

gegen der Auswahlregel (60) auch bei Abwesenheit äußerer Kraftfelder die bei der zugrunde gelegten Klassifikation der Niveaus den Übergängen $n_1 \rightarrow 2_1$ entsprechenden Komponenten vorhanden sind. Insbesondere kann das Auftreten der Komponente $3_1 \rightarrow 2_1$ der Linie H_α als erwiesen gelten, und es ist überdies durch besondere Versuche von HANSEN (Fehlen einer Polarisation) sichergestellt, daß es nicht durch homogene elektrische Störfelder allein erklärt werden kann. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit dem Befund von GOUDSMIT und UHLENBECK bei He^+ und kann als eine Stütze der bereits obenerwähnten Schlüsse dieser Verfasser betrachtet werden.

Es sei schließlich hier noch darauf hingewiesen, daß nach Berechnungen von GLITSCHER¹⁾, die auf Veranlassung von SOMMERFELD ausgeführt wurden, eine Abhängigkeit der Elektronenmasse von der Geschwindigkeit, wie sie von ABRAHAM vor Aufstellung der Relativitätstheorie auf Grund der Annahme eines starren Elektrons abgeleitet wurde, zu einer Größe der Feinstrukturaufspaltung führen würde, die nur $\frac{4}{5}$ der aus der Formel (53) folgenden entspricht. Dies würde indessen mit den Beobachtungen von PASCHEN im Widerspruch stehen. Über die genaue Bestätigung der relativistischen Feinstrukturformel im Röntgengebiet vgl. Ziff. 34.

22. Starkeffekt. Wir gehen nun dazu über, die Einwirkung äußerer Kraftfelder auf die wasserstoffähnlichen Spektren zu besprechen. Diese läßt sich nach zwei verschiedenen Methoden behandeln, nach der Methode der Separation der Variablen, welche die historisch ältere ist, und nach der von BOHR²⁾ zuerst eingeführten Methode der säkularen Störungen, die den Vorzug größerer physikalischer Anschaulichkeit besitzt und auch noch in komplizierteren Fällen anwendbar ist, wo die erstgenannte Methode sich nicht mehr durchführen läßt.

In dieser Ziffer soll zunächst der von STARK entdeckte Effekt der Aufspaltung der Spektrallinien in einem auf die leuchtenden Atome wirkenden elektrischen Feld besprochen werden. Dieser Effekt hat insbesondere beim Wasserstoffspektrum besondere einfache Resultate zutage gebracht³⁾. Die theoretische Deutung dieses Starkeffektes stützt sich auf die Berechnung des Einflusses eines elektrischen Feldes auf die Bewegung des Elektrons im Wasserstoffatom auf Grund der klassischen Mechanik. Dabei soll zunächst von der relativistischen Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse abgesehen werden. Wie später noch näher begründet wird, erweist sich dies für nicht allzu schwache elektrische Felder als berechtigt.

Die ursprüngliche Behandlungsmethode von EPSTEIN⁴⁾ und SCHWARZSCHILD⁵⁾ gründet sich darauf, daß das mechanische Problem des Kernatoms in einem äußeren homogenen elektrischen Feld in parabolischen Koordinaten mit dem Kern als Brennpunkt und einer der Richtung des Feldes parallelen Achse Separation der Variablen zuläßt. Ist die Koordinate z parallel zum Feld gewählt und bedeutet ϱ den Abstand des Elektrons von der z -Achse, $r = \sqrt{\varrho^2 + z^2}$ seinen

¹⁾ K. GLITSCHER, Ann. d. Phys. Bd. 52, S. 608. 1917.

²⁾ N. BOHR, Q. d. L., Teil II; ergänzt in ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 462. 1920 [= 2. Aufs. der „Drei Aufsätze über Spektren und Atombau“, 2. Aufl. Braunschweig 1924] und in der Guthrie Lecture, Proc. Phys. Soc. London, S. 275. 1923; vgl. ferner für diesen und die beiden folgenden Ziffern A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, sowie M. BORN, Vorlesungen über Atommechanik, wo die betreffenden theoretischen Überlegungen und Berechnungen mehr im einzelnen durchgeführt sind.

³⁾ J. STARK, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome. Leipzig 1914. Über das Heliumfunkenspektrum vgl. J. STARK, Ann. d. Phys. Bd. 56, S. 569. 1918; H. NYQUIST, Phys. Rev. Bd. 10, S. 226. 1917.

⁴⁾ P. EPSTEIN, Phys. ZS. Bd. 17, S. 148. 1916; Ann. d. Phys. Bd. 50, S. 489. 1916.

⁵⁾ K. SCHWARZSCHILD, Berl. Ber. 1916, S. 548.

Abstand vom Kern, φ den Polarwinkel um die z -Achse, so sind die neben φ zu verwendenden parabolischen Koordinaten ξ, η gegeben durch

$$\xi = r + z, \quad \eta = r - z,$$

woraus folgt

$$z = \frac{1}{2}(\xi - \eta), \quad r = \frac{1}{2}(\xi + \eta), \quad \varrho = \sqrt{\xi\eta}, \quad x + iy = \sqrt{\xi\eta} e^{i\varphi}.$$

Die kinetische Energie wird

$$E_{\text{kin}} = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \frac{m}{8} \left(\frac{\xi + \eta}{\xi} \dot{\xi}^2 + \frac{\xi + \eta}{\eta} \dot{\eta}^2 + 4\xi\eta\dot{\varphi}^2 \right),$$

also mit Einführung der kanonisch konjugierten Impulse

$$p_{\xi} = \frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial \dot{\xi}} = \frac{m}{4} \frac{\xi + \eta}{\xi} \dot{\xi}, \quad p_{\eta} = \frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial \dot{\eta}} = \frac{m}{4} \frac{\xi + \eta}{\eta} \dot{\eta},$$

$$p_{\varphi} = m\varrho^2 \dot{\varphi} = m\xi\eta\dot{\varphi},$$

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2m} \left(\frac{4\xi}{\xi + \eta} p_{\xi}^2 + \frac{4\eta}{\xi + \eta} p_{\eta}^2 + \frac{1}{\xi\eta} p_{\varphi}^2 \right).$$

Es bedeutet darin offenbar p_{φ} die Impulskomponente des Atoms parallel dem Feld. Die potentielle Energie ist gegeben durch

$$E_{\text{pot}} = -\frac{Ze^2}{r} + eFz = -\frac{2Ze^2}{\xi + \eta} + \frac{1}{2}eF(\xi - \eta).$$

Daher folgt für die Gesamtenergie (HAMILTONSche Funktion)

$$H(p, q) = \frac{1}{\xi + \eta} \left\{ \frac{1}{2m} \left[4\xi p_{\xi}^2 + 4\eta p_{\eta}^2 + \left(\frac{1}{\xi} + \frac{1}{\eta} \right) p_{\varphi}^2 \right] - 2Ze^2 + \frac{1}{2}eF(\xi^2 - \eta^2) \right\} = W, \quad (61)$$

und es ist in der Tat Separation der Variablen möglich. Es gelten die Integrale

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2m} \left(4\xi p_{\xi}^2 + \frac{1}{\xi} p_{\varphi}^2 \right) - 2Ze^2 + \frac{1}{2}eF\xi^2 - W\xi &= \alpha, \\ \frac{1}{2m} \left(4\eta p_{\eta}^2 + \frac{1}{\eta} p_{\varphi}^2 \right) - 2Ze^2\eta - \frac{1}{2}eF\eta^2 - W\eta &= -\alpha. \end{aligned} \right\} \quad (62)$$

Es ist dies ein Spezialfall des „Problems der zwei festen Zentren“, das ist der Bewegung eines Massenpunktes unter dem Einfluß der von zwei festen Punkten ausgehenden, dem Quadrat der Entfernung von diesen umgekehrt proportionalen Anziehungskräften. Wie JACOBI¹⁾ gezeigt hat, sind für dieses mechanische Problem die elliptischen Koordinaten mit den beiden festen Zentren als Brennpunkten und ihrer Verbindungslinie als Symmetrieachse Separationskoordinaten. Man kann nun das Problem der Einwirkung eines homogenen elektrischen Feldes auf das Wasserstoffatom als Grenzfall des Problems der zwei festen Zentren auffassen, indem man die zweite Punktladung ins Unendliche rücken und gleichzeitig die Ladung in einem solchen Maße anwachsen läßt, daß die Stärke des von ihr erzeugten elektrischen Feldes am Ort der ersten Ladung konstant bleibt.

¹⁾ G. JACOBI, Vorlesungen über Dynamik.

Wie leicht ersichtlich, gehen bei einem solchen Grenzübergang die elliptischen Koordinaten gerade in die hier benutzten parabolischen über. Es folgt hieraus ferner, daß das dem Starkeffekt des Wasserstoffspektrums entsprechende mechanische System, sobald nur die Relativitätskorrekturen vernachlässigt werden, auch bei beliebigen starken Feldern ein mehrfach periodisches bleibt.

Man kann nun die Wirkungsgrößen J_1, J_2, J_3 definieren gemäß

$$J_1 = \oint p_{\xi} d\xi, \quad J_2 = \oint p_{\eta} d\eta, \quad J_3 = \int_0^{2\pi} p_{\varphi} d\varphi = 2\pi p_{\varphi}. \quad (63)$$

Da die Integrationswege im Limes des verschwindenden Feldes einfach einem Umlauf des Elektrons entsprechen, und die Summe der Integranden gleich der doppelten kinetischen Energie multipliziert mit dem Differential der Zeit dt wird, muß in diesem Grenzfall die Summe der drei Wirkungsgrößen J_1, J_2, J_3 in die durch (28) definierte, mit der Hauptquantenzahl verknüpfte Wirkungsgröße J übergehen:

$$J = J_1 + J_2 + |J_3|. \quad (64)$$

Diese Aussage ist nur dann korrekt, wenn, wie angedeutet, von der Wirkungsgröße J_3 der absolute Betrag genommen wird, da dem Integral $\int_0^{2\pi} p_{\varphi} d\varphi$ bei negativem p_{φ} ein dem Umlaufssinn des Elektrons entgegengesetzter Sinn des Integrationsweges zukommt. Die Wirkungsgrößen J_1 und J_2 sind von Haus aus positiv und können überdies nicht größer als J sein.

Die Durchrechnung des Problems¹⁾ ergibt nun bei Entwicklung der Energie W nach Potenzen von F neben der ursprünglichen Energie

$$W_0 = -\frac{R h^3}{J^2}$$

zunächst ein in F lineares Glied vom Betrag

$$W_1 = \frac{3F}{8\pi^2 Z e m} J(J_1 - J_2), \quad (65)$$

das uns im folgenden hauptsächlich beschäftigen wird. Jedoch ist auch das zuerst von EPSTEIN²⁾ angegebene, in F quadratische Glied gerade noch empirisch nachweisbar und überdies auch von theoretischem Interesse. Es lautet

$$W_2 = -\frac{F^2}{(2\pi)^6 Z^4 e^6 m_0^3} J^6 \left[\frac{17}{16} - \frac{3}{16} \frac{(J_1 - J_2)^2}{J^2} - \frac{9}{16} \frac{J_3^2}{J^2} \right]. \quad (66)$$

Die zu höheren Potenzen von F proportionalen Terme der Energie sind praktisch belanglos.

Was die Festlegung der stationären Zustände betrifft, so ist zu beachten, daß in den Ausdruck (65) der ersten Näherung neben der durch (64) bestimmten Größe J nur die Differenz $J_1 - J_2$ eingeht, daß hier also eine Entartung vorliegt, indem die Energie nur von gewissen linearen Kombinationen der mittels Separation ermittelten Wirkungsvariablen abhängt (vgl. Ziff. 6). Wie bereits SCHWARZSCHILD betont hat, ist deshalb in dieser Näherung neben der Bedingung

$$J = nh, \quad (28)$$

welche die Hauptquantenzahl festlegt, nur die eine weitere Bedingung

$$J_1 - J_2 = sh \quad (67)$$

¹⁾ Vgl. z. B. A. SOMMERFELD, *Atombau und Spektrallinien*, 4. Aufl., Anhang, Nr. 1C, S. 818.

²⁾ P. EPSTEIN, *Ann. d. Phys.* Bd. 51, S. 184. 1916.

hinzuzufügen. Von der Starkeffektquantenzahl s , die sowohl positive wie negative Werte annehmen kann, gilt hierbei, da J_1 und J_2 positiv und nicht größer als J sind,

$$|s| \leq n. \quad (68)$$

Auf die kinematische Bedeutung dieser Quantenzahl sowie auf die Frage des Ausschließens der Werte $s = n$ und $s = -n$ kommen wir noch zu sprechen. Zufolge der Quantenbedingung (67) läßt sich der Ausdruck (65) für die zusätzliche Energie in der ersten Näherung mittels Einführung des durch (30) gegebenen Radius a_1 der einquantigen Kreisbahn im Wasserstoffatom bzw. der Halbachse a_n der Ellipse mit der Hauptquantenzahl n im betrachteten Atom schreiben:

$$W_1 = \frac{3}{2} \frac{a_1}{Z} eFns = \frac{3}{2} a_n eF \frac{s}{n}. \quad (69)$$

Zieht man die höheren Näherungen in Betracht, so hängt die Energie, wie aus (66) hervorgeht, auch von den Einzelwerten der Wirkungsgrößen ab, und es müßten daher, wie EPSTEIN¹⁾ bemerkt hat, die stationären Zustände statt durch die eine zu (28) neu hinzukommende Zusatzbedingung (67) durch die Bedingungen

$$J_1 = n_1 h, \quad J_2 = n_2 h, \quad J_3 = m h \quad (70)$$

mit

$$0 \leq n_1 \leq n, \quad 0 \leq n_2 \leq n, \quad |m_1| \leq n, \quad s = n_1 - n_2, \quad n = n_1 + n_2 + |m| \quad (71)$$

festgelegt werden. Die die Impulskomponente p_φ parallel dem Feld gemäß $p_\varphi = m \frac{h}{2\pi}$ [vgl. (63)] festlegende Quantenzahl haben wir dabei wie üblich mit m bezeichnet. Der physikalische Sinn dieser Aussage ist nach BOHR²⁾ der, daß die Empfindlichkeit jeder einzelnen der Bedingungen (70) gegenüber störenden Kraftfeldern eine viel größere ist als die der Bedingung (67). Bezeichnen wir als Größenordnung der relativen Stärke eines Störfeldes den Quotienten aus der Intensität dieses Feldes und den COULOMBSchen Kräften zwischen Kern und Elektron im betrachteten stationären Zustand des Atoms, so können wir sagen, daß zur Außerkraftsetzung der Bedingung (67) im allgemeinen Störfelder von derselben relativen Stärke erforderlich sein werden wie das den Starkeffekt erzeugende äußere elektrische Feld. Gemäß den bisher besprochenen Resultaten würden dagegen bereits Störfelder von einer relativen Stärke, die gleich ist dem Quadrat der relativen Stärke des äußeren elektrischen Feldes, ausreichen, um eine einzelne der Bedingungen (70) merklich abzuändern, obwohl die Starkeffekt-komponenten durch solche schwachen Störfelder noch keine merkbare Änderung erleiden würden. Bei der Beurteilung des Stabilitätsgrades der Bedingungen (70) müssen indessen auch die Relativitätskorrekturen berücksichtigt werden. Wie später noch näher erläutert wird, bewirken diese auch in starken elektrischen Feldern im allgemeinen eine Aufspaltung der aus (69) berechneten Starkeffekt-komponenten, die von derselben Größenordnung ist wie die in der vorigen Ziffer behandelte relativistische Feinstruktur, und die betreffenden Energieterme hängen nicht nur von dem Wert von J und der Differenz $J_1 - J_2$, sondern auch von den Einzelwerten der J_1, J_2, J_3 ab, was ihre Festlegung durch die Bedingungen (70) erfordert. Die relative Stärke eines Störfeldes, welches jede einzelne der Bedingungen (70) außer Kraft zu setzen imstande ist, muß daher, wie BOHR²⁾ hervorgehoben hat, nicht nur von derselben Größenordnung sein wie das Quadrat der relativen Stärke des äußeren elektrischen Feldes, sondern

¹⁾ P. EPSTEIN, Ann. d. Phys. Bd. 51, S. 184. 1916.

²⁾ N. BOHR, Q. d. L., Teil II, S. 105.

auch vergleichbar mit der relativen Größenordnung der relativistischen Zusatzterme (Quadrat der Geschwindigkeit des Elektrons durch Quadrat der Lichtgeschwindigkeit). Jedenfalls aber ist im Fall der STARKSchen Versuche der Stabilitätsgrad jeder einzelnen der Bedingungen (70) ein viel geringerer als derjenige der Bedingung (67), von der, wie wir sehen werden, die Schärfe und Polarisation der Starkeffekt Komponenten abhängt.

Um uns nun einen näheren Überblick über die Verhältnisse des Elektrons unter dem Einfluß des äußeren Feldes zu verschaffen, verwenden wir die Methode der säkularen Störungen, bei der von der Separierbarkeit des mechanischen Problems in parabolischen Koordinaten kein Gebrauch gemacht wird. Dabei ist es in vielen Fällen zweckmäßig, nicht kanonische Koordinaten zu verwenden, sondern die Bewegungsgleichungen der säkularen Störungen nach einem auf BOHR¹⁾ zurückgehenden und von LENZ²⁾ noch in einem Punkte erweiterten Verfahren direkt zu integrieren. Zu diesem Zweck bilden wir mit LENZ den „Achsenvektor“

$$\mathbf{a} = \frac{1}{Ze^2} [\mathfrak{P} \mathbf{v}] + \mathbf{r}_0, \quad (72)$$

worin \mathfrak{P} wieder den Drehimpuls $\mathfrak{P} = m_0 [\mathbf{r} \mathbf{v}]$ (73)

des Elektrons um den Kern und $\mathbf{r}_0 = \frac{\mathbf{r}}{r}$ den Einheitsvektor in Richtung des Radiusvektors vom Kern zum Elektron bedeutet. Das Vektorprodukt $[\mathfrak{P} \mathbf{v}]$ hat offenbar die Richtung der Hauptnormalen der Bahn (Normale in der momentanen Bahnebene), und zwar nach innen gerichtet. Da ferner auch \mathbf{r}_0 auf \mathfrak{P} senkrecht steht, gilt stets

$$(\mathfrak{P} \mathbf{a}) = 0. \quad (74)$$

Für die ungestörte Keplerbewegung ist nun \mathfrak{P} konstant und

$$\dot{\mathbf{v}} = - \frac{Ze^2}{m r^2} \mathbf{r}_0,$$

so daß die zeitliche Ableitung des Vektorproduktes $[\mathfrak{P} \mathbf{v}]$ eine zur azimutalen Komponente v_φ der Geschwindigkeit entgegengesetzte Richtung und den Betrag $\frac{Ze^2}{m r^2} |\mathfrak{P}| = Ze^2 \dot{\varphi}$ [vgl. Gleichung (2)] besitzt. Da $\dot{\mathbf{r}}_0$ mit v_φ übereinstimmt (Betrag $\dot{\varphi}$), hebt sich somit die zeitliche Ableitung des ersten Teiles von \mathbf{a} gegen die des zweiten Teiles von \mathbf{a} gerade fort. Bei der ungestörten Keplerbewegung bleibt der Vektor \mathbf{a} zeitlich konstant. Um seine kinematische Bedeutung zu erkennen, multipliziere man (72) skalar mit \mathbf{r} . Man erhält dann wegen $(\mathbf{r} [\mathfrak{P} \mathbf{v}]) = - (\mathfrak{P} [\mathbf{r} \mathbf{v}]) = - \frac{\mathfrak{P}^2}{m_0}$

$$Ze^2 m_0 (\mathbf{a} \mathbf{r}) = - \mathfrak{P}^2 + Ze^2 r,$$

also mit $\bar{\varphi} = \sphericalangle(\mathbf{a}, \mathbf{r})$, $p = \frac{\mathfrak{P}^2}{Ze^2 m_0}$:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{p} (1 - |\mathbf{a}| \cos \bar{\varphi}).$$

Dies ist die Gleichung einer Ellipse mit dem Parameter p [vgl. Gleichung (5) und (7)], der Exzentrizität $|\mathbf{a}|$ und dem vom Aphel gezählten Polarwinkel $\bar{\varphi}$. Es hat daher \mathbf{a} die Richtung vom Kern zum Aphel der Kepler-

¹⁾ N. BOHR, Q. d. L., Teil II, S. 101 u. 102.

²⁾ W. LENZ, ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 197. 1924.

ellipse, und sein Betrag ist gleich der numerischen Exzentrizität. Zu-
folge der Gleichungen

$$\mathfrak{P}^2 = Ze^2 m_0 \dot{p} = Ze^2 m_0 a (1 - \varepsilon^2)$$

und

$$|\mathfrak{a}| = \varepsilon$$

können wir auch die Energie W_0 der ungestörten Bewegung, die gegeben ist durch

$$W_0 = -\frac{Ze^2}{2a}, \quad (8)$$

sowie die Halbachse a durch \mathfrak{P} und \mathfrak{a} ausdrücken. Es ist

$$a = \frac{\mathfrak{P}^2}{Ze^2 m_0} \frac{1}{1 - \mathfrak{a}^2}, \quad W_0 = -\frac{Z^2 e^4 m_0}{\mathfrak{P}^2} (1 - \mathfrak{a}^2). \quad (75)$$

Nun betrachten wir eine gestörte Keplerbewegung, die wir im Sinne der Störungstheorie durch ihre momentanen Bahnelemente charakterisieren. Da zwischen \mathfrak{P} und \mathfrak{a} eine Abhängigkeit, nämlich Gleichung (74), besteht, haben wir in den beiden Vektoren \mathfrak{P} und \mathfrak{a} fünf unabhängige Bahnelemente. Nur eines der sechs Bahnelemente, nämlich die Zeit des Durchganges durch das Aphel (oder Perihel), die sog. „mittlere Länge der Epoche“, kommt in unseren Bestimmungsstücken nicht vor. Wenn es auch ein Mangel dieser Methode ist, daß über die zeitliche Änderung dieses Bahnelementes nichts ausgesagt werden kann, so macht sich dieser Umstand jedoch nicht geltend, wenn es sich nur um die säkularen Störungen handelt. Denn, wie aus der vollständigen Störungstheorie bekannt ist, ist die zeitliche Änderung dieses sechsten Bahnelementes, welche direkt die momentane Größe der Umlauffrequenz der oskulierenden Keplerbahn bestimmt, keinen säkularen Störungen unterworfen, sondern abgesehen von kurzperiodischen Schwankungen konstant.

Die zeitliche Änderung von \mathfrak{P} und \mathfrak{a} infolge der Störkraft, die mit \mathfrak{R} bezeichnet werden möge, ist nun einerseits durch den Drehimpulssatz, andererseits direkt aus Gleichung (72) bestimmt. Man erhält

$$\frac{d\mathfrak{P}}{dt} = [\mathfrak{r}\mathfrak{R}], \quad \frac{d\mathfrak{a}}{dt} = \frac{1}{Ze^2} [\dot{\mathfrak{P}}\mathfrak{v}] + \frac{1}{Ze^2 m} [\mathfrak{P}\mathfrak{R}]. \quad (76)$$

Die zweite Gleichung kann man noch umformen. Zunächst setze man den Wert für $\dot{\mathfrak{P}}$ aus der ersten Gleichung ein, sodann addiere man zur Identität

$$\frac{d}{dt} [\mathfrak{r}\mathfrak{R}\mathfrak{r}] = [\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{R}}\mathfrak{r}] + [\mathfrak{v}\mathfrak{R}\mathfrak{r}] + [\mathfrak{r}\mathfrak{R}\mathfrak{v}]$$

die weitere Identität

$$0 = [\mathfrak{r}\mathfrak{R}\mathfrak{v}] + [\mathfrak{R}\mathfrak{v}\mathfrak{r}] + [\mathfrak{v}\mathfrak{r}\mathfrak{R}],$$

woraus sich ergibt

$$\frac{d}{dt} [\mathfrak{r}\mathfrak{R}\mathfrak{r}] = [\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{R}}\mathfrak{r}] + 2[\mathfrak{r}\mathfrak{R}\mathfrak{v}] + [\mathfrak{v}\mathfrak{r}\mathfrak{R}],$$

also weiter

$$[\dot{\mathfrak{P}}\mathfrak{v}] = [\mathfrak{r}\mathfrak{R}\mathfrak{v}] = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} [\mathfrak{r}\mathfrak{R}\mathfrak{r}] - [\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{R}}\mathfrak{r}] + \frac{1}{2m} [\mathfrak{P}\mathfrak{R}],$$

so daß man auch schreiben kann

$$\frac{d\mathfrak{P}}{dt} = [\mathfrak{r}\mathfrak{R}], \quad Ze^2 \frac{d\mathfrak{a}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} [\mathfrak{r}\mathfrak{R}\mathfrak{r}] - [\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{R}}\mathfrak{r}] + \frac{3}{2} \frac{1}{m} [\mathfrak{P}\mathfrak{R}]. \quad (76')$$

Der zeitliche Differentialquotient $\dot{\mathfrak{R}}$ ist dabei so zu verstehen, daß \mathfrak{R} , ohne explizite von der Zeit abzuhängen, als Funktion der Koordinaten vorgegeben ist, diese aber als vermöge der Bewegung als abhängig von t anzusehen sind.

Die Bewegungsgleichungen der säkularen Störung erhält man durch Mittelbildung der rechten Seite von (76') über die ungestörte Bewegung:

$$\frac{D\mathfrak{P}}{Dt} = [\mathfrak{r}\mathfrak{R}]; \quad Ze^2 \frac{D\mathfrak{a}}{Dt} = -[\overline{[\mathfrak{r}\mathfrak{R}]\mathfrak{r}}] + \frac{3}{2} \frac{1}{m_0} [\mathfrak{P}\overline{\mathfrak{R}}]. \quad (77)$$

Für ein homogenes elektrisches Feld ist nun \mathfrak{R} zeitlich und räumlich konstant gleich $-e\mathfrak{F}$ (negativ wegen der negativen Elektronenladung). Ferner ist nach Gleichung (16) von Ziff. 19 der zum „elektrischen Mittelpunkt“ der Bahn weisende Mittelwert von \mathfrak{r} seinem absoluten Betrag nach gleich $\frac{3}{2}a\epsilon$, so daß gilt $\overline{\mathfrak{r}} = \frac{3}{2}a\alpha$, und es ergibt sich

$$\frac{D\mathfrak{P}}{Dt} = \frac{3}{2}ae[\mathfrak{F}\alpha], \quad \frac{D\mathfrak{a}}{Dt} = \frac{3}{2} \frac{1}{Zem} [\mathfrak{F}\mathfrak{P}]. \quad (78)$$

Man kann nun leicht den Satz der Störungstheorie bestätigen, daß die Energie W_0 der ungestörten Bewegung unter dem Einfluß der Störkräfte keine säkularen Änderungen erleidet. Gemäß (75) ist es nämlich zu diesem Zweck nur nötig nachzuweisen, daß

$$\mathfrak{P}^2 \frac{D\alpha^2}{Dt} + (1 - \alpha^2) \frac{D\mathfrak{P}^2}{Dt} = 0$$

oder

$$\frac{D\mathfrak{P}^2}{Dt} : \frac{D\alpha^2}{Dt} = - \frac{\mathfrak{P}^2}{1 - \alpha^2} = -Ze^2 m_0 a,$$

was in der Tat aus (78) direkt folgt.

Der Charakter der säkularen Störung ergibt sich nun aus (77) unmittelbar, am einfachsten durch Zerlegung dieser Gleichungen in Komponenten. Wird die z -Richtung wieder parallel dem Feld gezählt, so folgt zunächst

$$\mathfrak{P}_z = \text{konst.}, \quad \alpha_z = \text{konst.}$$

Die erste Aussage ist eine direkte Folge des Impulssatzes, da in der Richtung parallel zum Feld kein Drehimpuls auf das Atom übertragen wird. Während dieses Integral der Bewegung sogar streng gilt [wie z. B. aus (76) folgt], trifft das zweite Integral nur zu, soweit die säkularen Störungen und die erste Näherung in Frage kommt. Wir wollen nun zeigen, daß es im wesentlichen den Energiesatz darstellt. In der hier betrachteten Näherung (Größen höherer Ordnung in F vernachlässigt) braucht als Zusatzenergie W_1 nur deren zeitlicher Mittelwert über die ungestörte Bewegung in Betracht gezogen zu werden. Dieser ist offenbar gleich

$$W_1 = eF\bar{z} = \frac{3}{2}eFa\alpha_z = \frac{3}{2}ea(\mathfrak{F}\alpha), \quad (79)$$

so daß die Konstanz von W_1 mit der von α_z gleichbedeutend ist. Daß wir überhaupt eine zur Feldstärke proportionale Energieänderung, also einen linearen Starkeffekt erhalten, ist somit an den Umstand geknüpft, daß bei der ungestörten Keplerbewegung das elektrische Dipolmoment des Wasserstoffatoms von Null verschieden ist. Wie weiter unten dargelegt wird, ist dies bei den komplizierteren Atomen nicht mehr der Fall, so daß bei diesen vielfach nur ein kleiner, dem Quadrat der Feldstärke proportionaler Starkeffekt vorhanden ist.

Bilden wir nun die x - und y -Komponenten der Gleichungen (78), so erhalten wir

$$\left. \begin{aligned} \frac{D\mathfrak{P}_x}{Dt} &= -\frac{3}{2}aeF\alpha_y, & \frac{D\alpha_x}{Dt} &= -\frac{3}{2} \frac{F}{Zem} \mathfrak{P}_y, \\ \frac{D\mathfrak{P}_y}{Dt} &= \frac{3}{2}aeF\alpha_x, & \frac{D\alpha_y}{Dt} &= \frac{3}{2} \frac{F}{Zem} \mathfrak{P}_x. \end{aligned} \right\} \quad (80)$$

Durch nochmaliges Differenzieren folgt daraus

$$\frac{D^2 \alpha_x}{Dt^2} = -\frac{9}{4} \frac{a F^2}{Z m} \alpha_x, \quad \frac{D^2 \alpha_y}{Dt^2} = -\frac{9}{4} \frac{a F^2}{Z m} \alpha_y, \quad (81)$$

und dieselben Gleichungen gelten auch für P_x und P_y . Hieraus erhellt unmittelbar: Der elektrische Mittelpunkt der Bahn sowie der Impulsvektor vollführen unter dem Einfluß des äußeren elektrischen Feldes harmonische Schwingungen in einer Ebene senkrecht zur Feldrichtung, analog einem in dieser Ebene isotropen harmonischen Oszillator. Man sieht auch, daß die vorhin besprochene, in der ersten Näherung auftretende Entartung in der Isotropie dieses Oszillators besteht. Gemäß dem in Ziffer 10 angegebenen allgemeinen Bewegungstypus in axial-symmetrischen Kraftfeldern würde bei Berücksichtigung der höheren Näherungen diese im allgemeinen elliptische Schwingung des elektrischen Zentrums der Bahn in eine links- und eine rechtszirkuläre Schwingung mit etwas verschiedenen Frequenzen zerfallen. In der hier allein berücksichtigten ersten Näherung ergibt sich für die Schwingungszahl o_F der säkularen Bewegung aus (81)

$$(2\pi o_F)^2 = \frac{9}{4} \frac{a F^2}{Z m_0}, \quad (82)$$

also mit Rücksicht auf (30)

$$o_F = \frac{3 \hbar n}{8\pi^2 Z e m_0} F = \frac{3}{2} \frac{eF}{\hbar} \frac{a_1}{Z} n = \frac{3}{2} \frac{eF}{n \hbar} a_n. \quad (82')$$

Die Frequenz der säkularen Störung hängt somit bei gegebener Energie der ungestörten Bewegung (bzw. Halbachse a) von der Gestalt und Lage der Bahn nicht mehr ab. Da gemäß der aus dem Korrespondenzprinzip fließenden Relation [Gleichung (64) der Ziffer 9] für eine Variation für die neu hinzukommende, die säkulare Störung charakterisierende Wirkungsgröße J' bei festem J gelten muß

$$\delta E = o_F \delta J'$$

und o_F von J' nicht abhängt, folgt somit

$$W_1 = o_F J' + \text{konst.},$$

worin die Konstante nur von J abhängen kann. Führen wir die Hauptquantenzahl n und die Starkeffektquantenzahl s gemäß $J = n \hbar$, $J' = s \hbar$ ein, so folgt demnach

$$W_1 = \hbar o_F [s + f(n)].$$

Zur Bestimmung von $f(n)$ ist noch eine Normierung nötig. Gemäß der Theorie der Periodizitätssysteme kann diese mittels der Relation¹⁾

$$2E_{\text{kin}} = J\omega + J' o_F$$

oder einfacher mit Hilfe der Darstellung der säkularen Störung in kanonischen Koordinaten geschehen, von der weiter unten noch die Rede sein wird. Es ergibt sich auf diese Weise, daß einfach

$$W_1 = \hbar o_F s \quad (83)$$

gesetzt werden kann. Zuzufolge von (82') ist dies in völliger Übereinstimmung mit dem früher auf Grund der Behandlung des Problems in parabolischen Ko-

¹⁾ N. BOHR, Guthrie lecture, S. 285, Gl. (27).

zu den durch (63) definierten Wirkungsvariablen konjugierten Winkelvariablen, so kommen nach den allgemeinen Ergebnissen über die Darstellung der Koordinaten in achsensymmetrischen Feldern [Ziff. 11] in der Entwicklung der Koordinate z parallel der Feldrichtung nach Fourierreihen in den Winkelvariablen, in den trigonometrischen Ausdrücken nur die Argumente

$$\tau_1 w_1 + \tau_2 w_2 \quad (z)$$

vor, während in der Entwicklung von x, y (Koordinaten in der Ebene senkrecht zum Feld) nur die Argumente

$$\tau_1 w_1 + \tau_2 w_2 \pm w_3 \quad (x, y)$$

auftreten. Sind nun $\omega = \frac{1}{h} \frac{\partial E}{\partial n}$, $\omega_F = \frac{1}{h} \frac{\partial E}{\partial s}$ (worin bei der ersten Differentiation s , bei der zweiten n festzuhalten ist) die den Sprüngen der Hauptquantenzahl n und der Starkeffektquantenzahl s korrespondierenden Frequenzen, so gilt nach (64) und (65)

$$\frac{dw_1}{dt} = \frac{\partial E}{\partial J_1} = \omega + \omega_F, \quad \frac{dw_2}{dt} = \frac{\partial E}{\partial J_2} = \omega - \omega_F, \quad \frac{dw_3}{dt} = \frac{\partial E}{\partial J_3} = \pm \omega.$$

Die Frequenzen der Partialschwingungen in z sind also von der Form

$$\tau_1(\omega + \omega_F) + \tau_2(\omega - \omega_F) = (\tau_1 + \tau_2)\omega + (\tau_1 - \tau_2)\omega_F,$$

d. h. von der Form

$$\tau\omega + \tau_F\omega_F \quad \text{mit} \quad \tau + \tau_F = 2\tau_1 = \text{gerade}, \quad (z) \quad (86_1)$$

während die Partialschwingungen in x und y die Form haben

$$\tau_1(\omega + \omega_F) + \tau_2(\omega - \omega_F) \pm \omega = (\tau_1 + \tau_2 \pm 1)\omega + (\tau_1 - \tau_2)\omega_F$$

oder

$$\tau\omega + \tau_F\omega_F \quad \text{mit} \quad \tau + \tau_F = 2\tau_1 \pm 1 = \text{ungerade}. \quad (x, y) \quad (86_2)$$

Die Anwendung des Korrespondenzprinzips ergibt daher die Polarisationsregel¹⁾:

Die Übergangsprozesse, bei denen sich die Summe $n + s$ der Quantenzahlen n und s um eine gerade (ungerade) Zahl ändert, entsprechen parallel (senkrecht) zum Feld polarisierten Komponenten:

$$\left. \begin{aligned} \Delta(n + s) = \text{gerade}, & \quad \pi\text{-Komponente,} \\ \Delta(n + s) = \text{ungerade}, & \quad \sigma\text{-Komponente.} \end{aligned} \right\} \quad (87)$$

Es entspricht dies der ursprünglich von EPSTEIN²⁾ empirisch aufgestellten Polarisationsregel. Vielfach geschieht die Formulierung der Polarisationsregel im Anschluß an die Quantelung (70), (71) des Atoms durch drei Quantenzahlen n_1, n_2, m . Sie nimmt dann die allgemein für achsensymmetrische Kraftfelder geltende Form an:

$$\left. \begin{aligned} \Delta m = \pm 1 & \quad (\sigma\text{-Komponente}), \\ \Delta m = 0 & \quad (\pi\text{-Komponente}). \end{aligned} \right\} \quad (88)$$

Wie aus (71) hervorgeht, führt diese Regel bei alleiniger Berücksichtigung der in F linearen Energieterme zu denselben Resultaten wie die Regel (87), da $n + s = 2n_1 + |m|$ gilt. Durch diese soll jedoch zum Ausdruck gebracht werden, daß schwache äußere Störfelder, welche eine einzelne der Quantenbedingungen (70) bereits völlig außer Kraft setzen können, noch keine merkliche Störung der Polarisation der Starkeffekt Komponenten zur Folge zu haben brauchen,

¹⁾ N. BOHR, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 462. 1920, insbes. S. 1 [= 2. Aufs. der „Drei Aufsätze über Spektren und Atombau“, S. 45]; ferner Guthrie lecture, S. 292.

²⁾ P. EPSTEIN, Ann. d. Phys. 1. c., Anm. 4, S. 129.

da diese nur an die Quantenbedingung (67), nicht aber an eine einzelne der Quantenbedingungen (70) gebunden ist.

Wir gehen nun zum Vergleich mit der Erfahrung über. Für die Aufspaltung der Linien folgt aus (82') und (83), wenn wir zur Abkürzung setzen

$$o_F = fn, \quad f = \frac{3h}{8\pi^2 Z e m_0} F, \tag{89}$$

$$\Delta\nu = f(n's' - n''s''), \tag{90}$$

hierin bezieht sich n', s' auf den Anfangszustand, n'', s'' auf den Endzustand (also bei Emission $n' > n''$). Da s' und s'' zu jedem positiven Wert auch den absolut gleich großen Wert annehmen kann, folgt hieraus zunächst: Die Aufspaltungsbilder sind symmetrisch zur feldfreien Lage der Linie. Ferner sind die Aufspaltungen, in Schwingungszahlen gemessen, ganze Vielfache einer Grundeinheit f . Nicht nur diese Regel hat die Erfahrung völlig bestätigt, sondern es stimmen auch die beobachteten polarisierten Komponenten mit den theoretisch gemäß (87) und (89) berechneten vollkommen überein. In der folgenden Tabelle sind die Aufspaltungen der Balmerlinien H_α bis H_δ angegeben. Es stehen links die π -, rechts die σ -Komponenten. Unter N ist die für die Aufspaltung maßgebende Größe $n's' - n''s''$ verstanden, es sind nur die Komponenten mit positivem N angegeben, und die Pfeile beziehen sich auf Emission.

Tabelle 1. Aufspaltung der Balmerlinien im elektrischen Feld.

π -Komponenten		σ -Komponenten		π -Komponenten		σ -Komponenten	
$H_\alpha (n' = 3 \rightarrow n'' = 2)$				$H_\beta (n' = 4 \rightarrow n'' = 2)$			
$s' \rightarrow s''$	N	$s' \rightarrow s''$	N	$s' \rightarrow s''$	N	$s' \rightarrow s''$	N
$2 \rightarrow -1$	8	$2 \rightarrow 0$	6	$3 \rightarrow -1$	14	$3 \rightarrow 0$	12
$2 \rightarrow 1$	4	$1 \rightarrow -1$	5	$3 \rightarrow 1$	10	$2 \rightarrow -1$	10
$1 \rightarrow 0$	3	$1 \rightarrow 1$	1	$2 \rightarrow 0$	8	$2 \rightarrow 1$	6
$0 \rightarrow -1$	2	$0 \rightarrow 0$	0	$1 \rightarrow -1$	6	$1 \rightarrow 0$	4
				$1 \rightarrow 1$	2	$0 \rightarrow -1$	2
				$0 \rightarrow 0$	0		
$H_\gamma (n' = 5 \rightarrow n'' = 2)$				$H_\delta (n' = 6 \rightarrow n'' = 2)$			
$s' \rightarrow s''$	N	$s' \rightarrow s''$	N	$s' \rightarrow s''$	N	$s' \rightarrow s''$	N
$4 \rightarrow -1$	22	$4 \rightarrow 0$	20	$5 \rightarrow -1$	32	$5 \rightarrow 0$	30
$4 \rightarrow 1$	18	$3 \rightarrow -1$	17	$5 \rightarrow 1$	28	$4 \rightarrow -1$	26
$3 \rightarrow 0$	15	$3 \rightarrow 1$	13	$4 \rightarrow 0$	24	$4 \rightarrow 1$	22
$2 \rightarrow -1$	12	$2 \rightarrow 0$	10	$3 \rightarrow -1$	20	$3 \rightarrow 0$	18
$2 \rightarrow 1$	8	$1 \rightarrow -1$	7	$3 \rightarrow 1$	16	$2 \rightarrow -1$	14
$1 \rightarrow 0$	5	$1 \rightarrow 1$	3	$2 \rightarrow 0$	12	$2 \rightarrow 1$	10
$0 \rightarrow -1$	2	$0 \rightarrow 0$	0	$1 \rightarrow -1$	8	$1 \rightarrow 0$	6
				$1 \rightarrow 1$	4	$0 \rightarrow -1$	2
				$0 \rightarrow 0$	0		

Die von SCHWARZSCHILD und EPSTEIN gemäß (87) und (90) ihrer Lage nach berechneten Komponenten sowie die von KRAMERS¹⁾ auf Grund der oben-erwähnten Fourierzerlegung der klassisch-mechanischen Bewegung korrespondenzmäßig geschätzten Intensitäten stimmen mit den von STARK beobachteten Komponenten gut überein. Auch der Absolutwert der Aufspaltung ist mit der Theorie im Einklang, indem der aus der Größe der Aufspaltung nach

¹⁾ H. A. KRAMERS, Diss., vgl. insbes. Tafeln I bis III. Für eine nähere Diskussion sei auch auf A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, verwiesen.

der theoretischen Formel berechnete Wert der Feldstärke F mit dem experimentell bestimmten innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmt. Die Stark-effekt-komponenten des Heliumfunkenpektrums, die infolge der höheren Kernladung ($Z = 2$) gemäß (90) eine geringere Aufspaltung haben als die des Wasserstoffspektrums, konnten nicht vollständig aufgelöst werden, jedoch stimmt das aus dem theoretisch auf Grund der mittels des Korrespondenzprinzips geschätzten Intensitäten der Komponenten zu erwartende (unvollständig aufgelöste) Aufspaltungsbild nach KRAMERS auch in diesem Fall mit dem beobachteten überein. Es ist dies zugleich ein Beispiel dafür, daß trotz der prinzipiellen Unbestimmtheit, die den aus dem Korrespondenzprinzip folgenden Aussagen über die Intensitäten der Spektrallinien anhaften, dieses in gewissen Fällen zur Berechnung von Linienintensitäten auch im Fall kleiner Quantenzahlen doch sehr geeignet ist. Es wird dabei „natürliche Anregung“ im Sinne der Ziff. 12 angenommen, d. h. Verteilung der angeregten Atome über die stationären Zustände mit derselben Hauptquantenzahl n , aber verschiedener Nebenquantenzahl s gemäß den statistischen Gewichten dieser Zustände.

Diese Voraussetzung scheint nicht erfüllt zu sein bei der Emission der Starkeffekt-komponenten der Balmerlinien von in Kanalstrahlen schnell bewegten Atomen. Es ergab sich nämlich in diesem Falle eine Intensitätsasymmetrie von der Art, daß, je nachdem die Kanalstrahlen in der Richtung der Kraftlinien des äußeren Feldes oder in der entgegengesetzten Richtung liefen, die Linienkomponenten mit kleinerer Frequenz als die ungestörte Linie stärker waren als die mit größerer Frequenz oder umgekehrt¹⁾. Wie BOHR²⁾ hervorgehoben hat und wie aus (90) unmittelbar ersichtlich, ist dies vom Standpunkt der Quantentheorie der Spektren aus damit gleichbedeutend, daß in jedem Fall diejenigen Anregungszustände, bei denen der elektrische Mittelpunkt der Bahn, im Sinne der Bewegungsrichtung des Atoms gesehen, hinter dem Kern liegt, häufiger vertreten waren als diejenigen, wo die Bahn auf der Vorderseite liegt. Für eine theoretische Deutung dieses Sachverhaltes wäre offenbar eine genauere Kenntnis des Anregungsvorganges erforderlich.

Zum Schluß möge angesichts des heute wohl kaum mehr als unbegründet anzusehenden Zweifels an der allgemeinen Gültigkeit der Quantentheorie der Periodizitätssysteme noch die Frage kurz besprochen werden, inwieweit die klassische Mechanik herangezogen werden muß und spezielle Annahmen über die Form der Quantenbedingungen benutzt werden müssen, um die durch die Erfahrung glänzend bestätigten Resultate über den Starkeffekt herzuleiten. Da sehen wir vor allem, daß hauptsächlich der einfache Bewegungstypus der säkularen Störung, wie er aus der klassischen Mechanik folgt, für die Aufstellung der Formel für die quantentheoretische Energieänderung wesentlich war. Diese ergab sich dabei überdies, von der Normierung der Quantenzahl s abgesehen, bereits aus dem Korrespondenzprinzip. Was nun diese Normierung betrifft, so ist es, ganz abgesehen von einer speziellen Theorie, schon aus Symmetriegründen naheliegend, diese Zahl äquidistante und zu Null symmetrisch liegende Werte annehmen zu lassen. Dies würde zunächst auch die Möglichkeit halbzahlgiger Werte von s offen lassen. Es ist deshalb von Interesse, daß die Erfahrungsergebnisse diese Möglichkeit mit Sicherheit auszuschließen gestatten (es würde

¹⁾ J. STARK, Die Spektralanalyse chemischer Atome, S. 40, Leipzig 1914; H. LUNELUND, Ann. d. Phys. Bd. 45, S. 517. 1915.

²⁾ N. BOHR, Phil. Mag. Bd. 30, S. 394. 1915 [= Abhandl. über Atombau, Abh. IX, insbes. S. 112]. Das in Rede stehende Erfahrungsergebnis wurde später auch diskutiert von J. STARK, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 17, S. 161. 1920; A. SOMMERFELD, ebenda S. 417; A. RUBINOWITSCH, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 331. 1921.

sich dann z. B. keine unverschobene σ -Komponente bei H_α und H_γ ergeben). Auch kann wohl das Nichtvorkommen der Werte $s = \pm n$ als gesichert gelten. Dagegen können aus dem Starkeffekt erster Ordnung infolge der hier vorliegenden Entartung offenbar keine Schlüsse über Halb- oder Ganzzahligkeit der Quantenzahl m gezogen werden.

Viel speziellere Voraussetzungen über die Gültigkeit der Mechanik und der Vorschriften der Quantentheorie der Periodizitätssysteme sind jedoch in deren in Gleichung (66) zusammengefaßten Resultaten über den (in F quadratischen) Starkeffekt zweiter Ordnung enthalten. Die betreffenden Linienaufspaltungen folgen aus den durch diese Gleichung nach Substitution der Werte (70) für die Wirkungsgrößen bestimmten Term-aufspaltungen auf Grund der Frequenzbedingung. Anzeichen für einen solchen Starkeffekt zweiter Ordnung konnte SOMMERFELD¹⁾ in Messungen von TAKAMINE und KOKUBU finden und auch eine quantitative Übereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung nachweisen. Indessen wäre eine genauere Wiederholung der Versuche sehr erwünscht, da es keineswegs als sicher erscheint, daß die Quantentheorie der Periodizitätssysteme auch noch in diesen Einzelheiten das Richtige trifft.

23. Starkeffekt und Relativitätskorrektion. Die in der vorigen Ziffer entwickelten Ergebnisse gelten nur, wenn die Starkeffektaufspaltung groß ist gegen die relativistische Feinstruktur. Obwohl nur dieser Fall für die Prüfung durch die Erfahrung praktisch in Frage kommt, ist es doch theoretisch von großem Interesse, wie beim Übergang von starken zu schwachen und verschwindenden elektrischen Feldern das Aufspaltungsbild des Starkeffektes in das der relativistischen Feinstruktur übergeht. Der Beantwortung dieser Frage stand zunächst die Schwierigkeit entgegen, daß das mechanische System des Wasserstoffatoms unter der Einwirkung eines homogenen elektrischen Feldes bei gleichzeitiger Berücksichtigung der relativistischen Abhängigkeit der Elektronenmasse von der Geschwindigkeit kein in Strenge mehrfach periodisches ist und insbesondere, wie bereits SOMMERFELD²⁾ hervorgehoben hat, keine Separation der Variablen gestattet. Die Störungstheorie zeigt jedoch, daß bei Vernachlässigung von Größen, die im Vergleich mit der ungestörten Keplerbewegung von der Größenordnung der zweiten Relativitätskorrektion $(\alpha^2 Z^2)^2$, des Starkeffektes zweiter Ordnung $\left(\frac{f}{R Z^2}\right)^2$ oder des Produktes aus Relativitätskorrektion und Starkeffekt erster Ordnung $\frac{f}{R Z^2} \alpha^2 Z^2$ sind, das System noch als ein mehrfach periodisches angesehen werden kann. Und zwar gilt dies für beliebige Werte des Verhältnisses $\frac{f}{R} / \alpha^2 Z^4$ von Starkeffektaufspaltung und Relativitätskorrektion, so daß in dieser Näherung der Übergang vom gewöhnlichen Starkeffekt zur relativistischen Feinstruktur, die Richtigkeit der allgemeinen Grundlagen der Quantentheorie der Periodizitätssysteme vorausgesetzt, im einzelnen verfolgt werden kann.

Dieses Störungsproblem wurde von KRAMERS³⁾ eingehend behandelt, dessen wichtigste Ergebnisse hier besprochen werden sollen. Hierbei ist es zweckmäßig, kanonische Variable zu verwenden. Als solche kommen im Sinne der Störungstheorie hier neben den Wirkungs- und Winkelvariablen J und w der ungestörten Keplerbewegung [Gleichung (29) und (19)] in Betracht: als zweites konjugiertes Variablenpaar der Impuls P des Elektrons und die vom Knoten gezählte Länge

¹⁾ A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. Bd. 65, S. 36. 1921.

²⁾ A. SOMMERFELD, Phys. ZS. Bd. 17, S. 506. 1916.

³⁾ H. A. KRAMERS, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 199. 1920.

des Aphels, das ist der Winkel zwischen der Richtung der großen Achse der Bahn und der Schnittlinie von Bahnebene und durch den Kern gelegten Ebene senkrecht zur Feldrichtung (Knotenlinie), mit β bezeichnet; als drittes Variablenpaar die Impulskomponente Q parallel der Feldrichtung und die Knotenlänge γ , das ist der Winkel zwischen der genannten Knotenlinie und einer festen, auf der Feldrichtung senkrechten x -Richtung. Daß die so definierten Bahnelemente kanonisch konjugierte Größen bilden, ist aus der Himmelsmechanik bekannt und wird durch eine kanonische Transformation von den um die Feldachse gezählten Polarkoordinaten r, ϑ, φ und ihren Impulsen $p_r, p_\vartheta, p_\varphi$ nach den genannten Variablen gezeigt. Die Störungsfunktion erhält man durch Addition der „relativistischen“ Störungsfunktion (57) und der „elektrischen“ Störungsfunktion eFz des Starkeffektes

$$H_1 = -\frac{1}{2m_0c^2} \left(H_0 + \frac{Ze^2}{r} \right)^2 + eFz. \quad (91)$$

Nach den allgemeinen Überlegungen in Ziff. 9, kommt es für die Energie des Systems in der betrachteten Näherung nur auf die säkulare Störung an, die durch die über den Umlauf des Elektrons, das ist über die Winkelvariable w , gemittelte Störungsfunktion \overline{H}_1 geregelt wird. Die Mittelung über den relativistischen Teil von (91) wurde bereits in Ziff. 21 ausgeführt und ergibt den Beitrag (58). Die Mittelung des zweiten Teiles von (91) führt zunächst gemäß den Ausführungen in der vorigen Ziffer zu $\frac{3}{2}eFaa_z$, und die Bildung des Ausdruckes von a_z durch die hier verwendeten kanonischen Variablen ist dann eine rein geometrische Aufgabe. Im ganzen erhält man schließlich

$$\overline{H}_1 = -R\hbar^5 \frac{\alpha^2 Z^4}{J^4} \left(\frac{J}{2\pi P} - \frac{3}{4} \right) + \frac{1}{\hbar} f J^2 \sin\beta \cdot \sqrt{\left(1 - \frac{Q^2}{P^2}\right) \left(1 - \frac{4\pi^2 P^2}{J^2}\right)}, \quad (92)$$

wenn α die Feinstrukturkonstante (46) und f die durch (89) definierte, zur Feldstärke F proportionale Größe bedeutet. Es gelten dann für die säkulare Störung die einem mechanischen System von zwei Freiheitsgraden entsprechenden kanonischen Bewegungsgleichungen

$$\left. \begin{aligned} \frac{DP}{Dt} = -\frac{\partial \overline{H}_1}{\partial \beta}, \quad \frac{DQ}{Dt} = -\frac{\partial \overline{H}_1}{\partial \gamma} = 0, \\ \frac{D\beta}{Dt} = \frac{\partial \overline{H}_1}{\partial P}, \quad \frac{D\gamma}{Dt} = \frac{\partial \overline{H}_1}{\partial Q}. \end{aligned} \right\} \quad (93)$$

Das Entscheidende ist nun, daß wegen der Achsensymmetrie des Systems \overline{H}_1 von γ nicht abhängt, also neben dem Energieintegral $\overline{H}_1 = \text{konst.}$ noch das Integral $Q = \text{konst.}$ für die Komponente des resultierenden Impulses parallel dem Feld besteht. Daher entspricht das mechanische System von zwei Freiheitsgraden, auf das die säkularen Störungen in unserem Fall führen, formal ganz dem einer Zentralbewegung. Die zu $J = n\hbar$ hinzutretenden Quantenbedingungen lauten daher

$$\oint P d\beta = k^* \hbar, \quad \int_0^{2\pi} Q d\gamma = 2\pi Q = m\hbar. \quad (94)$$

Im ersten Integral ist, je nachdem die bei festem Q aus dem Energieintegral (92) sich ergebende „ P, β -Kurve“ geschlossen oder periodisch in β mit der Periode 2π ist, über diese geschlossene Kurve oder von $\beta = 0$ bis $\beta = 2\pi$ zu integrieren. Bei verschwindendem äußeren Feld tritt offenbar infolge der relativistischen Periheldrehung nur der letztere Fall ein, und die Quantenzahl k^* fällt hier mit

der in der Theorie der Feinstruktur benutzten Quantenzahl k zusammen. Aus geometrischen Gründen muß offenbar bei gegebenem n stets

$$0 \leq k^* \leq n \quad \text{und} \quad -n \leq m \leq n \quad (94')$$

gelten. Durch diese Bedingungen ist die Energie in den stationären Zuständen als Funktion der Quantenzahlen n , k^* , m offenbar eindeutig festgelegt, und es ergeben sich daher in der hier betrachteten Näherung auch scharfe Linienkomponenten für den ganzen Übergang von „schwachen“ elektrischen Feldern, für die $\frac{f}{R} \ll \alpha^2 Z^4$ ist, zu „starken“ Feldern mit $\frac{f}{R} \gg \alpha^2 Z^4$. Diese Komponenten haben überdies auch eine bestimmte Polarisierung. Infolge des zyklischen Charakters der Koordinate γ äußert sich nämlich die zugehörige, zur Quantenzahl m korrespondierende Grundfrequenz ω_m in der Fourierdarstellung der Bewegung nur als gleichförmige Rotation, die einer Bewegung mit den Grundfrequenzen ω_n und ω_{k^*} überlagert ist. Auf Grund des Korrespondenzprinzips folgt daher für unser System, ebenso wie für jedes achsensymmetrische System, im Einklang mit den Überlegungen von RUBINOWICZ die Auswahl- und Polarisationsregel

$$\left. \begin{aligned} \Delta m &= 0, & \pi\text{-Komponenten,} \\ \Delta m &= \pm 1, & \sigma\text{-Komponenten.} \end{aligned} \right\} \quad (88)$$

Es sei noch bemerkt, daß gemäß einer allgemeinen Eigenschaft elektrischer Felder (Ziff. 11) die Energie des Systems nur vom Absolutwert, nicht aber vom Vorzeichen der Quantenzahl m abhängt.

Bevor wir zur Diskussion des allgemeinen Falles übergehen, wollen wir zunächst die beiden Grenzfälle eines im oben definierten Sinne schwachen oder starken Feldes ins Auge fassen. Im ersteren Fall wird offenbar eine Entwicklung der Energie nach Potenzen von $\frac{f}{R}/\alpha^2 Z^4$ möglich sein. Nun ist leicht zu sehen, daß das erste Glied dieser Entwicklung verschwinden muß, daß also für diese ganz schwachen Felder nur ein in der Feldstärke quadratischer Starkeffekt vorhanden sein kann. Das in $\frac{f}{R}/\alpha^2 Z^4$ lineare Glied der Energie in der genannten Reihenentwicklung ist nämlich nach der allgemeinen Störungstheorie offenbar durch Mittel der Störungsfunktion, nicht nur über den Umlauf des Elektrons, sondern auch über die relativistische Präzession des Perihels, zu erhalten. Dieser Mittelwert verschwindet aber offenbar, da zugleich mit dem Perihel der elektrische Mittelpunkt der Bahn eine Präzessionsbewegung vollführt [in (92) schreitet β bei der relativistischen Keplerbahn gleichförmig von 0 bis 2π fort]. Für die bei schwachen Feldern auftretenden, in F quadratischen Energieterme von der Größenordnung $hf \cdot \frac{f/R}{\alpha^2 Z^4}$ ergibt sich nach KRAMERS¹⁾

$$\Delta E_{n, k, m} = -\frac{9}{4} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^8 \frac{c^2 F^2}{Z^6 e^{10} m_0^3} n^5 k (n^2 - 2k^2 + m^2). \quad (95)$$

Gleichzeitig mit dieser Energieänderung erfolgt eine Präzession des Atoms um die Feldachse mit einer Frequenz, die sich aus (89) durch Differentiation nach m und Dividieren durch h ergibt. Außer dieser Energieänderung bewirkt das äußere Feld aber das Auftreten von neuen Schwingungskomponenten in der Bewegung im Atom. Deren Amplituden können nach den allgemeinen Formeln Ziff. 16, Gleichung (120), wenn dort $\nu = 0$ gesetzt wird, berechnet werden. In

¹⁾ Diese Formel findet sich bereits in der Dissertation von KRAMERS, S. 78, Fußnote.

erster Näherung, d. h. mit Amplituden von der relativen Größenordnung $\frac{f/R}{\alpha^2 Z^4}$ treten Schwingungen mit Frequenzen auf, die als Summe oder Differenz von in der ungestörten relativistischen Keplerbewegung auftretenden Frequenzen dargestellt werden können. Diese korrespondieren Übergangsprozessen, bei denen sich die Quantenzahl k um ± 2 oder 0 ändert. Von dieser Durchbrechung der Auswahlregel (60) für die Quantenzahl k in elektrischen Feldern war bereits in Ziff. 21 bei der Frage der Intensität der Feinstrukturkomponenten die Rede.

Im anderen Grenzfall starker Felder erhält man nach KRAMERS zunächst bei Vernachlässigung der relativistischen Glieder aus der Bedingung (24) einen Ausdruck für die Energie, der mit dem früher auf anderem Wege abgeleiteten Ausdruck $\Delta E = fns$ bei passender Normierung der Quantenzahlen übereinstimmt. Für starke Felder kann man nun umgekehrt eine Reihenentwicklung nach Potenzen von $\frac{\alpha^2 Z^4}{f/R}$ ansetzen und erhält in nächster Näherung ein von der Feldstärke unabhängiges Glied von derselben Größenordnung wie die relativistische Feinstruktur. Dieses Glied kann (abgesehen vom weiter unten besprochenen Ausnahmefall $m = 0$) als Mittelwert des ersten (relativistischen) Termes in (92) über die in der vorigen Ziffer besprochene Säkularbewegung beim Starkeffekt aufgefaßt werden. Es ist im allgemeinen durch ein elliptisches Integral gegeben und hängt außer von der Starkeffektquantenzahl s auch von der Impulsquantenzahl m ab. Hierin liegt die Rechtfertigung für die in der vorigen Ziffer gemachten Angaben über die Stabilität der dieser Quantenzahl entsprechenden Zustandsbedingung.

Ein besonderes Verhalten zeigen im Fall starker Felder diejenigen mechanischen Bahnen, bei denen die Impulskomponente parallel dem Feld verschwindet ($Q = 0$). Bei völliger Vernachlässigung der relativistischen Glieder gelangt man in diesem Fall auf Grund von (92) zu einer Bewegungsform, wo der Impuls P des Elektrons durch den Wert 0, die Exzentrizität der Bahn also durch den Wert 1 und die Bahn durch die geradlinige Form hindurchgeht (für $Q \neq 0$ ist dies wegen $P \geq |Q|$ von vornherein ausgeschlossen). Da im allgemeinen zwischen der Umlauffrequenz ω des Elektrons und der säkularen Starkeffektfrequenz ω_F keine Kommensurabilität besteht, wird es überdies vorkommen, daß in dem Moment, wo P verschwindet, das Elektron dem Perihel beliebig nahe sein wird. Dies bedeutet aber, daß im Fall $Q = 0$ im Starkeffekt das Elektron dem Kern beliebig nahe kommen kann. Die Berücksichtigung der relativistischen Zusatzglieder ergibt allerdings, daß das Elektron auch in diesem Fall dem Kern nicht beliebig nahe kommen kann, aber der Minimalabstand des Elektrons vom Kern wird ein sehr geringer. Auch werden, wie BOHR¹⁾ hervorgehoben hat, in diesem Fall die klassischen Strahlungsreaktionen vergleichbar mit den COULOMBSchen Kräften im Atom, so daß man sich hier möglicherweise außerhalb des Anwendungsbereiches der gewöhnlichen quantentheoretischen Prinzipien befindet.

Vom Standpunkt der in Ziff. 21 erwähnten Argumente, auf Grund deren man in der Theorie der Feinstruktur die Pendelbahn $k = 0$ ausgeschlossen hatte, erschien es daher konsequent, allgemein den Wert $m = 0$ als zu einem stationären Zustand nicht geeignet auszuschließen¹⁾:

$$m \neq 0. \quad (94'')$$

Dies erschien schon deshalb notwendig, weil beim Starkeffekt den nach Ausweis

¹⁾ N. BOHR, Q. d. L., Teil II, S. 107, sowie S. 132, Anm.

der Erfahrung nicht realisierten Pendelbahnen zwei Zustände $s = +n$ und $s = -n$ (in beiden Fällen $m = 0$) entsprechen, während in der Theorie der Feinstruktur bzw. in schwachen Feldern nur eine Pendelbahn $k = 0$ ($m = 0$) vorhanden ist. Um in schwachen und starken Feldern die aus thermodynamischen Gründen nötige Übereinstimmung der Anzahl der stationären Zustände zu erhalten, ist es daher jedenfalls unerlaubt, allein die Pendelbahnen auszuschließen. Die Ausschlußregel $m \neq 0$ stellte dagegen die erforderliche Übereinstimmung her, indem dann in jedem Fall ein stationärer Zustand mit der Hauptquantenzahl n bei Fehlen jeder Entartung in $n(n+1)$ Zustände zerfällt. Zu dieser Zahl hat BOHR¹⁾ daher das statistische Gewicht g_n des n -quantigen Zustandes des Wasserstoffatoms als proportional angenommen:

$$g_n = h^3 n(n+1). \quad (96)$$

Diese Frage kann jedoch nicht als geklärt angesehen werden, da sich dieser Standpunkt im Fall gekreuzter elektrischer und magnetischer Felder innerhalb des Rahmens der Quantentheorie der Periodizitätssysteme nicht widerspruchsfrei durchführen läßt. Wie in Ziffer 26 näher erörtert werden wird, scheinen überhaupt die Schwierigkeiten, die mit dem Auftreten von Bahnen, auf denen das Elektron dem Kern beliebig nahe kommt, bei Anwendung der Quantenregeln der Theorie der Periodizitätssysteme verknüpft sind, nicht innerhalb des Rahmens dieser Theorie umgehbar zu sein, sondern wesentlich über diese hinauszudeuten.

Betrachten wir nun den allgemeinen Fall des Überganges von schwachen zu starken Feldern, so ist die Energie hier auf Grund von (92) und (94) im allgemeinen durch ein elliptisches Integral bestimmt. Nur im Sonderfall der auf der Feldrichtung senkrecht stehenden Kreisbahn $|m| = n$, $k = n$ fällt jede säkulare Störung fort, es ist stets $|Q| = P = J = \text{konst.}$, und der zu F lineare Starkeffekt entfällt durchweg. (Im Normalzustand $n = 1$ ist dieser Fall zufolge des Verbotes $m \neq 0$ überdies allein möglich.) Was den allgemeinen Fall betrifft, so wollen wir hier als wichtigstes Ergebnis der KRAMERSSchen Berechnungen die Zuordnung der Terme in schwachen Feldern zu denen in starken Feldern angeben. Diese ist gegeben durch die Gleichung

$$s = n - 2k + |m|, \quad (97)$$

die aussagt, in welchen Starkeffektterm (83) jeder Feinstrukturterm (53) bei gegebenem Wert der Quantenzahl m der Impulskomponente parallel dem Feld bei anwachsendem Feld übergeht. Hierin ist stets

$$|m| \leq k \leq n, \quad (97')$$

so daß auch gilt

$$-(n - |m|) \leq s \leq n - |m|, \quad |m| \leq n - |s|. \quad (97'')$$

Ferner muß sich m von $n \pm s$ immer um eine gerade Zahl unterscheiden. Dies ist im Einklang mit den auf Grund der Quantelung des Starkeffektes mittels Separation in parabolischen Koordinaten gewonnenen Ergebnissen. Für $k = |m| = n$ wird gemäß (97) $s = 0$ im Einklang mit dem oben über diesen Spezialfall Gesagten.

Die angegebenen Betrachtungen fußen durchaus auf der Quantentheorie der Periodizitätssysteme. Die Analogie der hier betrachteten „elektrischen Verwandlung“ mit der später zu besprechenden „magnetischen Verwandlung“ des Paschen-Backeffektes läßt aber nicht nur vermuten, daß im behandelten Falle Abweichungen von der Theorie der Periodizitätssysteme auftreten werden, sondern auch in welcher Richtung diese Abweichungen liegen dürften. Man wird

¹⁾ N. BOHR, Teil II, l. c. S. 144.

auf Grund der genannten Analogie insbesondere dazu geführt, die Gültigkeit der folgenden Summenregel zu vermuten:

Die Summe der Energiewerte aller stationären Zustände mit gleichem n und m ist beim Übergang von „schwachen“ zu „starken“ Feldern in der hier betrachteten Näherung¹⁾ von der Feldstärke unabhängig.

Damit ist im Einklang, daß bei gegebenem n und $|m|$ die Quantenzahl s zufolge (97'') gleich viele positive und negative Werte annimmt, der Beitrag der gewöhnlichen Starkeffektterme zur betrachteten Summe also in der Tat verschwindet. Ferner verschwindet, wie oben erwähnt, der lineare Starkeffekt beim „äußersten“ Term $|m| = k = n$, wo zu den gegebenen Werten von m und n nur ein Term gehört. Dagegen müßten, wenn die vermutete „Summenregel“ zutrifft, schon die in F quadratischen Terme in schwachen Feldern Abweichungen von der Formel (95) aufweisen.

Dies wird auch durch den allgemeinen Zusammenhang zwischen der Energieänderung eines Atoms beim Starkeffekt und den Übergangswahrscheinlichkeiten der Linienkomponenten gefordert, der in Ziff. 16 im Anschluß an die Dispersionsformel von KRAMERS entwickelt wurde. Wegen des dort vorausgesetzten Fehlens einer Entartung können jedoch die Ausdrücke (124'), (124'') für das vom elektrischen Feld induzierte Dipolmoment des Atoms und dessen Energieänderung beim Wasserstoffatom zunächst nur in „schwachen“ Feldern (im hier gebrauchten Sinn) angewandt werden. In diesem Fall können wir die Summen in (124') in zwei Teile teilen, von denen sich der eine auf solche Übergänge des ungestörten Atoms bezieht, bei denen die Hauptquantenzahl n unverändert bleibt und nur die Feinstrukturquantenzahl k sich (um 1) ändert, während in den zweiten Teil die übrigen Glieder einbegriffen sind, die Übergängen mit einer Änderung der Hauptquantenzahl entsprechen. Es ergibt sich auf diese Weise

$$\Delta E_{n,k,m} = \Delta E_{n,k,m}^{(1)} + \Delta E_{n,k,m}^{(2)}, \quad (98)$$

$$\Delta E_{n,k,m}^{(1)} = -\frac{1}{2} F^2 \frac{1}{2\hbar} \left[\frac{|\alpha_{n,m,k+1 \rightarrow n,m,k}|^2}{\nu_{n,m,k+1 \rightarrow n,m,k}} - \frac{|\alpha_{n,m,k \rightarrow n,m,k-1}|^2}{\nu_{n,m,k \rightarrow n,m,k-1}} \right], \quad (98')$$

$$\Delta E_{n,k,m}^{(2)} = -\frac{1}{2} F^2 \frac{1}{2\hbar} \left. \begin{aligned} & \sum_{n' > n, k' = k+1, k-1} \frac{|\alpha_{n',m,k' \rightarrow n,m,k}|^2}{\nu_{n',m,k' \rightarrow n,m,k}} \\ & - \sum_{n' < n, k' = k \pm 1} \frac{\alpha_{n,m,k \rightarrow n',m,k'}}{\nu_{n,m,k \rightarrow n',m,k'}} \end{aligned} \right\} \quad (98'')$$

Die Amplitudenvektoren sind darin gemäß Gleichung (122) von Ziffer 16 mit den Übergangswahrscheinlichkeiten A verknüpft. Ferner sind, wie dort begründet wurde, nur π -Komponenten in Betracht zu ziehen. Für $|m| = k$ ist der Beitrag des hier nicht mehr möglichen Überganges $n, m, k \rightarrow n, m, k-1$ fortzulassen, und Analoges gilt für die Begrenzung der k -Werte durch $k \leq n$ und der n -Werte durch $n \geq 1$. Für die Frequenzen ν sind die auf Grund der Frequenzbedingung und der Energiewerte der relativistischen Feinstruktur sich ergebenden Werte einzusetzen. Die im ersten Teil von $\Delta E_{n,m,k}$ auftretenden Frequenzen sind daher von der Größenordnung der relativistischen Periheldrehung, die Energieänderungen $\Delta E_{n,m,k}^{(1)}$ also von der relativen Größenordnung $\frac{f}{RZ^2} \cdot \frac{f/R}{\alpha^2 Z^4}$. Diese be-

¹⁾ Vgl. den Beginn dieser Ziffer. Glieder der relativen Größenordnung $\left(\frac{f}{RZ^2}\right)^2$ und $\frac{f}{RZ^2} \alpha^2 Z^2$ werden vernachlässigt.

treffen also denselben Effekt, der nach der Theorie der Periodizitätssysteme durch die KRAMERSSche Formel (95) dargestellt wird. Dagegen sind die Terme $\Delta E_{n,m,k}^{(2)}$ von der relativen Größenordnung $\left(\frac{f}{RZ^2}\right)^2$ des Starkeffekts zweiter Ordnung, wie er in der vorigen Ziffer besprochen, hier aber vernachlässigt wurde. Dabei ist jedoch zu betonen, daß auch diese Terme im allgemeinen nur in schwachen Feldern Geltung besitzen werden. Nur im Sonderfall der Zustände $|m| = k = n$, wo, wie wir gesehen haben, die durch die relativistische Feinstruktur bedingte elektrische Verwandlung ausbleibt, ist zu erwarten, daß diese Ausdrücke auch in starken Feldern gültig bleiben werden. Im Fall $n = 1$ ist darin auch eine Aussage über die Größe der Dielektrizitätskonstante des Wasserstoffatoms im Normalzustande enthalten.

Im allgemeinen dürften diese Überlegungen erst fruchtbar werden, bis es gelingt, theoretische Gesichtspunkte zu finden, welche die genauen Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten der Wasserstofflinien und ihrer Feinstrukturkomponenten zu ermitteln gestatten. Eine Eigenschaft der Energieänderungen $\Delta E_{n,k,m}^{(1)}$ kann indessen aus (98) bereits ohne nähere Kenntnis der α -Werte unmittelbar abgelesen werden. Es gilt nämlich zufolge (98') bei festem n und m

$$\sum_{k=|m|}^n \Delta E_{n,k,m}^{(1)} = 0, \quad (99)$$

da bei dieser Summenbildung alle Terme sich aufheben. Diese Relation wird offenbar gerade durch unsere oben formulierte allgemeinere Summenregel gefordert, und unser Resultat scheint demnach eine Stütze für die Annahme der Gültigkeit einer solchen Regel zu bilden.

Leider dürfte eine experimentelle Untersuchung eines Starkeffektes von derselben Größenordnung wie die relativistische Feinstruktur wegen der Unschärfe der Linien unter den hierbei in Betracht kommenden Bedingungen kaum durchführbar sein. Über Analogien zur hier betrachteten „elektrischen Verwandlung“ in den Spektren komplizierterer Atome vgl. Ziff. 27 u. f.

24. Zeemaneffekt. Die Verhältnisse bei der Einwirkung eines Magnetfeldes auf ein leuchtendes Atom sind insofern einfacher als die beim Starkeffekt, als das Resultat dieser Einwirkung hier in einem viel größeren Umfang unabhängig ist von speziellen Annahmen über das Atommodell. Hierdurch ist es auch zu verstehen, daß H. A. LORENTZ unmittelbar nach der ZEEMANSchen Entdeckung der Aufspaltung der Spektrallinien unter dem Einfluß eines Magnetfeldes auf den leuchtenden Stoff diese Erscheinung auf Grund der Elektronentheorie deuten konnte, wobei er als klassisches Modell für eine monochromatische Lichtquelle den harmonischen Oszillator verwendete. Er gelangte hierbei bekanntlich zu dem Resultat, daß im Magnetfeld eine Spektrallinie der Frequenz ν in zwei σ -Komponenten mit den Frequenzen $\nu + o_H$ und $\nu - o_H$, die bei longitudinaler Beobachtung links bzw. rechts zirkular polarisiert sind, und eine π -Komponente mit unveränderter Frequenz ν zerlegt werden müsse. Die Aufspaltung o_H ist hierin gegeben durch

$$o_H = \frac{eH}{4\pi m_0 c}, \quad (100)$$

wenn e und m_0 Ladung und Masse des schwingenden Teilchens, H die Stärke des äußeren Magnetfeldes bedeuten. In der Tat zeigen viele Spektrallinien, insbesondere die des Wasserstoffspektrums, im Magnetfeld eine derartige Aufspaltung in ein „LORENTZSches Triplett“, die als „normaler Zeemaneffekt“

bezeichnet wird. Es entspricht dabei überdies der Polarisationsrichtung der σ -Komponenten einem negativen Vorzeichen der das Licht emittierenden schwingenden Ladung, und die aus der Größe der Aufspaltung gemäß (100) berechneten Werte von $\frac{e}{m_0}$ stimmen bei diesen Spektrallinien mit den auf andere Weise gewonnenen $\frac{e}{m_0}$ -Werten für das Elektron gut überein. So lieferte der Zeemaneffekt den ersten sicheren Hinweis darauf, daß die Emission der Serienlinien auf Elektronenbewegungen zurückzuführen ist.

Die erwähnte Verallgemeinerung des LORENTZschen Resultates beruht nun auf einem von LARMOR¹⁾ aufgestellten Theorem, das wir unter folgenden Voraussetzungen ableiten werden. Wir betrachten ein Atomsystem, das aus einem Kern, dessen Mitbewegung infolge seiner großen Masse vernachlässigt werden kann, und einer Anzahl von Elektronen besteht, die alle denselben Wert von $\frac{e}{m_0}$ besitzen und deren Wechselwirkungskräfte nur von ihren relativen Abständen abhängen mögen. Wir lassen demnach die inneren magnetischen Wechselwirkungskräfte, die von der Geschwindigkeit der Teilchen abhängen, außer Betracht, ebenso die relativistische Geschwindigkeitsabhängigkeit der Teilchenmassen. Wie man sieht, ist unter den hier zugelassenen Systemen der von LORENTZ herangezogene harmonische Oszillator als Spezialfall enthalten. Dann besagt das LARMORSche Theorem folgendes: Die Wirkung des Magnetfeldes auf die Bewegung der Teilchen besteht einfach in der Überlagerung einer Rotation mit der Winkelgeschwindigkeit

$$w_m = -\frac{e}{2m_0c} \xi, \quad (100')$$

also der Umlaufszahl (100), um eine parallel zum Feld durch den Kern gelegte Achse. Und wir fügen hier gleich noch eine von LANGEVIN²⁾ herrührende Verallgemeinerung hinzu, gemäß der auch in einem zeitlich veränderlichen Magnetfeld mit Rücksicht auf die hierbei auftretenden elektrischen Induktionskräfte sich der ursprünglichen Bewegung des Atoms einfach die kinematisch mögliche Bewegung eines starren Körpers überlagert, deren Winkelgeschwindigkeit w_m in jedem Augenblick der Größe und Richtung nach gerade durch (100') bestimmt ist. Insbesondere folgt, daß bei allmählichem (adiabatischem) Einschalten eines Magnetfeldes in einer festen Richtung die Dimensionen der Bahnen der Teilchen keine Veränderung erleiden. Während jedoch über die Schnelligkeit der Veränderung der Feldstärke ξ (ihrer Größe und Richtung nach) keine einschränkenden Annahmen eingeführt zu werden brauchen, muß die Stärke des Magnetfeldes als nicht zu groß vorausgesetzt werden, so daß die Geschwindigkeit $[w_m \tau]$ der überlagerten Drehung klein ist gegenüber der ursprünglich vorhandenen Geschwindigkeit v der Teilchen, und Größen von der Ordnung $\left(\frac{[w_m \tau]}{v}\right)^2$ vernachlässigt werden können. Dies ist bei allen beobachtbaren spektroskopischen Effekten für die praktisch herstellbaren Feldstärken erlaubt. Auf die Frage der theoretischen Berücksichtigung dieser dem Quadrat der Feldstärke H proportionalen Korrektur kommen wir überdies weiter unten noch zurück.

Die Begründung des LARMORSchen Theorems kann unter den genannten Voraussetzungen einfach auf folgende Weise geschehen. In einem Magnetfeld

¹⁾ J. J. LARMOR, *Ether and Matter*, S. 341. Cambridge 1900; vgl. auch *Phil. Mag.* (5) Bd. 44, S. 503. 1897.

²⁾ P. LANGEVIN, *Ann. d. Phys.* Bd. 5, S. 70. 1905.

wirkt auf jedes Teilchen im Atom, dessen vom Kern ausgehender Radiusvektor \mathbf{r}_i und dessen Geschwindigkeit $\mathbf{v}_i = \dot{\mathbf{r}}_i$ betragen möge, zunächst die Lorentzkraft

$$\mathfrak{R}_i = \frac{e}{c} [\mathbf{v}_i \mathfrak{H}].$$

In einem zeitlich veränderlichen Magnetfeld kommt noch die vom induzierten elektrischen Feld \mathfrak{E} herrührende Kraft $e\mathfrak{E}$ hinzu. Ist \mathfrak{A} das durch die Gleichung

$$\mathfrak{H} = \text{rot } \mathfrak{A}$$

definierte Vektorpotential des magnetischen Feldes, so ist die Feldstärke \mathfrak{E} des induzierten elektrischen Feldes gegeben durch

$$\mathfrak{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t},$$

wenn hierin die zeitliche Differentiation an einem festen Raumpunkt vorgenommen wird. Nun kann in einem homogenen Magnetfeld (wo \mathfrak{H} nicht vom Ort abhängt) das Vektorpotential gleichgesetzt werden

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{2} [\mathfrak{H} \mathbf{r}],$$

so daß die gesamte, auf das i te Teilchen des Atoms wirkende Kraft den Wert annimmt

$$\mathfrak{R}_i = \frac{e}{2c} \{2[\mathbf{v}_i \mathfrak{H}] + [\mathbf{r} \dot{\mathfrak{H}}]\}. \quad (101 a)$$

Andererseits tritt in einem mit der (der Größe und Richtung nach veränderlichen) Winkelgeschwindigkeit \mathfrak{w} rotierenden starren Bezugssystem in jedem Augenblick außer der hier zu vernachlässigenden, dem Quadrat von \mathfrak{w} proportionalen Zentrifugalkraft eine „Scheinkraft“ auf, die für das i te Teilchen gegeben ist durch

$$\mathfrak{R}_i = m_0 \{2[\mathbf{v}_i \mathfrak{w}] + [\dot{\mathbf{r}} \mathfrak{w}]\}, \quad (101 b)$$

wenn m_0 die Masse des Teilchens bedeutet. Der erste Term stellt hierin die Corioliskraft dar, während der zweite Term von der Veränderlichkeit von \mathfrak{w} herrührt. Man sieht, daß die beiden Zusatzkräfte (101 a) und (101 b) sich für alle Teilchen gerade kompensieren, wenn der Quotient e/m_0 für alle diese Teilchen denselben Wert hat und wenn \mathfrak{w} in jedem Moment durch (100') gegeben ist. Wenn ferner die Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen nur von deren Entfernungen abhängen, so werden, da diese ja bei der überlagerten Bewegung eines starren Körpers ungeändert bleiben, bei dem vom LARMOR-LANGEVINSCHEN Theorem geforderten Bewegungstypus die mechanischen Gleichungen in der Tat in der betrachteten Näherung in jedem Augenblick erfüllt sein. Wie leicht zu sehen ist, bleibt das LARMORSCHES Theorem auch gültig, wenn ein weiteres zum Magnetfeld paralleles achsensymmetrisches Kraftfeld vorhanden ist. Bezüglich des Vorzeichens der Winkelgeschwindigkeit \mathfrak{w}_m ist noch zu bemerken, daß in (100') mit Rücksicht auf das negative Vorzeichen der Elektronenladung $e = -|e|$ zu setzen ist. Im folgenden wollen wir unter e eine positive Größe verstehen, so daß wir

$$\mathfrak{w}_m = + \frac{e}{2m_0 c} \mathfrak{H} \quad (100'')$$

setzen werden.

Wir wollen nun noch die Energieänderung des Systems beim adiabatischen Einschalten des Feldes \mathfrak{H} ermitteln. Da hierbei, wie oben erwähnt, auf Grund

des eben hergeleiteten Theorems die Bahndimensionen und somit auch die potentielle Energie des Systems ungeändert bleiben, ergibt sich für die gesamte Energieänderung ΔE des Systems der Wert

$$\Delta E = \sum_i \frac{1}{2} m_0 (v_i + [w r_i])^2 - \sum_i \frac{1}{2} m_0 v_i^2,$$

also mit konsequenter Vernachlässigung von zu w^2 proportionalen Größen

$$\Delta E = \sum_i m_0 (v_i [w r_i]) = \sum_i w (m_0 [r_i v_i]).$$

Die Größe $\sum_i m_0 [r_i v_i]$ ist aber gleich dem Gesamtimpuls \mathfrak{P} des Systems, so daß man erhält

$$\Delta E = (w \mathfrak{P}) = + \frac{e}{2 m_0 c} (\mathfrak{H} \mathfrak{P}) = + \frac{e}{2 m_0 c} H \cdot Q = 2 \pi o_H Q, \quad (102)$$

wenn Q die Impulskomponente des Systems parallel dem Feld bedeutet und o_H die durch (100) gegebene Umlaufzahl der „Larmorpräzession“ ist. Man kann diesen Ausdruck für die Energieänderung des Atoms im Feld noch etwas anders schreiben, wenn man das magnetische Moment

$$\mathfrak{M} = - \frac{e}{2c} \sum_i [r_i v_i] = - \frac{e}{2 m_0 c} \mathfrak{P} \quad (103)$$

des Atoms einführt, das nach der Elektronentheorie das vom Atom selbst erzeugte Magnetfeld in größerer Entfernung von demselben bestimmt. (Das negative Vorzeichen rührt hierin von der negativen Elektronenladung her.) Es wird dann nach (102) die Energieänderung des Atoms im Feld gleich der potentiellen Energie eines Stabmagneten mit demselben Moment \mathfrak{M} in diesem Feld, nämlich gleich

$$\Delta E = - (\mathfrak{M} \mathfrak{H}). \quad (104)$$

Gestützt auf das Larmortheorem, können wir nun mit Hilfe des Korrespondenzprinzips unmittelbar zeigen, zu welchen Resultaten die Quantentheorie hinsichtlich des Zeemaneffektes führt. Dabei ist wesentlich zu beachten, daß die Larmorfrequenz o_H nicht nur von der Orientierung des Atoms im Feld unabhängig ist, sondern überhaupt von der Konfiguration der Elektronenbahnen im Atom nicht abhängt, und daß die ursprünglich vorhandenen Grundfrequenzen ν_x der Bewegung im Atom von der überlagerten Rotation nicht geändert werden. Mit Rücksicht darauf folgt aus der durch das Korrespondenzprinzip geforderten Relation

$$\delta E = \sum_x \nu_x \delta J_x + o_H \delta J_H,$$

für den Energieunterschied benachbarter Bahnen, in der J_k die das Atomsystem bei Abwesenheit des Feldes charakterisierenden Wirkungsvariablen, J_H die zur Larmorfrequenz o_H gehörige Wirkungsvariable bedeutet, in unserem Fall für die Energieänderung ΔE des Atoms im Feld einfach

$$\Delta E = o_H J_H + \text{konst.} \quad (105)$$

Die additive Konstante kann hierin außer von der Feldstärke H nur von universellen Konstanten abhängen. Ferner wird jede bei Abwesenheit des Magnetfeldes im elektrischen Moment des Atoms vorhandene Schwingung mit der Frequenz ν_r durch die überlagerte Rotation in eine links- und eine rechtszirkuläre Schwingung in der Ebene senkrecht zur Feldachse mit den Frequenzen $\nu_r + o_H$ und $\nu_r - o_H$ und eine Schwingung mit unveränderter Frequenz ν_r parallel zur Feldachse

zerlegt. Daher ergibt die Anwendung des Korrespondenzprinzips für die Änderungen der zur Larmorfrequenz ω_H gemäß der Zustandsbedingung

$$J_H = m h$$

zugeordnete Quantenzahl m bei den mit Ausstrahlung verknüpften Übergangsprozessen die bereits mehrfach genannte Auswahl- und Polarisationsregel

$$\left. \begin{aligned} \Delta m = 0 & \quad \pi\text{-Komponenten,} \\ \Delta m = \pm 1 & \quad \sigma\text{-Komponenten.} \end{aligned} \right\} \quad (88)$$

Die Anwendung dieser Regel und der Frequenzbedingung

$$h\nu = E' - E''$$

führt dann weiter auf Grund von (105) zum Resultat, daß jede Spektrallinie bei Anwesenheit eines Magnetfeldes in ein LORENTZSches Triplet aufgespalten wird. Es folgt somit auch in der Quantentheorie der normale Zeemaneffekt der Spektrallinien, und zwar ohne spezielle Annahmen über die Form der Zustandsbedingungen allein auf Grund des Korrespondenzprinzips und des LARMORSchen Theorems.

Dieses einfache Ergebnis bringt insofern eine große Schwierigkeit mit sich, als in Wirklichkeit viele von Atomen emittierten Spektrallinien im Magnetfeld ein viel komplizierteres Aufspaltungsbild als das LORENTZSche Triplet, den sog. „anormalen Zeemaneffekt“, zeigen. Wir müssen hieraus auf Grund des Korrespondenzprinzips auf ein Versagen des LARMORSchen Theorems in diesen Fällen schließen. Zunächst könnte man daran denken, daß die bei der Herleitung des Larmortheorems vernachlässigten Effekte, wie die Relativitätskorrekturen und die inneren magnetischen Kräfte zwischen den Elektronen, die Ursache dieser Diskrepanz seien. Eine nähere Abschätzung dieser Effekte zeigt jedoch, daß diese, wenn die klassische Elektronentheorie und die gewöhnlichen quantentheoretischen Prinzipien wenigstens hinsichtlich der resultierenden Größenordnung dieser Effekte als zutreffend angenommen werden, viel zu gering sind, um zur Erklärung der beobachteten Aufspaltungstypen herangezogen werden zu können. Es handelt sich hier vielmehr um ein tief liegendes Versagen der uns bekannten theoretischen Prinzipien, von dessen vollständiger physikalischer Aufklärung wir vielleicht noch weit entfernt sind.

Wir wollen erst in Abschnitt III (Ziff. 27 u. f.) näher auf diese Fragen eingehen und uns hier auf den normalen Zeemaneffekt beschränken, wie er insbesondere bei den Spektren der Atome mit einem einzigen Elektron, zumindest bei nicht allzu schwachen Feldern, realisiert ist. Zunächst fragen wir nach der kinematischen Bedeutung der Wirkungsvariablen J_H . Wir wollen uns hierbei auf das Adiabatenprinzip und die aus der klassischen Theorie folgende Formel (102) für die Energieänderung des Atoms im Felde stützen. Der Vergleich von (102) mit (105) zeigt, daß die Größe J_H sich von der mit 2π multiplizierten resultierenden Impulskomponente Q des Atoms parallel dem Feld nur um eine additive Konstante unterscheiden kann. Man kann daher jedenfalls setzen

$$Q = m \frac{h}{2\pi}, \quad (106)$$

worin aufeinanderfolgende Werte von m sich um eine Einheit unterscheiden. Aus Symmetriegründen wird man ferner verlangen, daß m Werte annimmt, die symmetrisch zum Nullwert liegen, also entweder halbzahlige oder ganzzahlige Werte. Wie später noch genauer erörtert wird, fordern zwar die Zustandsbedingungen der Theorie der Periodizitätssysteme ganzzahlige Werte von m , die bisher bekannten Erfahrungsergebnisse gestatten jedoch nicht, im Fall der

wasserstoffähnlichen Atome eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu treffen. Es ist jedoch noch insofern eine Präzisierung unseres Ergebnisses erforderlich, als in den Ausdrücken (102) und (105) in der Feldstärke quadratische Größen vernachlässigt wurden, also in den aus diesen Ausdrücken über die Größe Q sich ergebenden Folgerungen noch eine zur Feldstärke proportionale Größe unbestimmt bleibt. Das Adiabatenprinzip fordert jedoch, daß wir unter Q die in dem mit der Larmorfrequenz ω_H mit dem Atom mitrotierenden Bezugssystem sich ergebende Impulskomponente verstehen müssen, da nur diese die erforderliche adiabatische Invarianz aufweist. Zur Verdeutlichung sei noch bemerkt, daß die kleine durch die Larmordrehung bewirkte Änderung der Komponente des Impulsmomentes (und des magnetischen Momentes) parallel dem Feld als die Ursache der diamagnetischen Erscheinungen anzusehen ist.

Wie allgemein in achsensymmetrischen Feldern, kann auch beim Zeemaneffekt die Auswahl- und Polarisationsregel für die Quantenzahl m nach BOHR und RUBINOWICZ außer mit Hilfe des Korrespondenzprinzips auch durch Betrachtungen über die Erhaltung des Impulsmomentes bei der Ausstrahlung begründet werden. Eine eingehende Untersuchung der Impulsbilanz der Atome bei der Ausstrahlung in einem äußeren Magnetfeld gibt H. A. LORENTZ¹⁾.

Wir sind hier in der Darstellung der Quantentheorie des Zeemaneffektes nicht dem historischen Entwicklungsgang gefolgt. Die ersten von SOMMERFELD²⁾ und DEBYE³⁾ herrührenden quantentheoretischen Behandlungsweisen des Zeemaneffektes stützen sich vielmehr auf die kanonische Form der Bewegungsgleichungen des Atomsystems im Magnetfeld und die Möglichkeit der Separation der Variablen. Von der kanonischen Form der Bewegungsgleichungen eines Systems von Teilchen bei Anwesenheit eines Magnetfeldes ist in Bd. V ds. Handbs. ausführlicher die Rede⁴⁾. Bezeichnet $L_0(q, \dot{q})$ die LAGRANGESCHE Funktion bei Abwesenheit des Feldes, so ist bei Berücksichtigung der magnetischen Kräfte zu setzen

$$L_1 = L_0 - \sum_i \frac{e}{c} (v_i \mathfrak{A}), \quad (107)$$

worin sich die Summe über alle Teilchen des Systems erstreckt, \mathfrak{A} wieder das Vektorpotential des Feldes bedeutet und das negative Vorzeichen von der Elektronenladung herrührt. Daher haben die zu den Lagenkoordinaten q konjugierten Impulskoordinaten bei Anwesenheit des Feldes die abgeänderte kinematische Bedeutung

$$p_\kappa = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\kappa} = p_\kappa^0 - \frac{\partial}{\partial \dot{q}_\kappa} \sum_i \frac{e}{c} (v_i \mathfrak{A}). \quad (108)$$

Mit Rücksicht auf die Linearität der Zusatzterme von L_0 in den \dot{q} gilt

$$\sum_i \dot{q}_\kappa \frac{\partial}{\partial \dot{q}_\kappa} (L - L_0) = L - L_0,$$

also folgt für die HAMILTONSche Funktion nach l. c. Gleichung (5)

$$H(p, q) = \sum_\kappa \dot{q}_\kappa \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\kappa} - L = \sum_\kappa \dot{q}_\kappa \frac{\partial L_0}{\partial \dot{q}_\kappa} - L_0 = H_0(p^0, q),$$

und diese bleibt somit in jedem Fall der Energie des Systems exakt gleich.

¹⁾ H. A. LORENTZ, Handb. d. Radiol. Bd. VI.

²⁾ A. SOMMERFELD, Phys. ZS. Bd. 17, S. 491. 1916.

³⁾ P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 17, S. 507. 1916.

⁴⁾ Vgl. hierzu N. BOHR, Q. d. L., Teil II, § 5.

Mit Vernachlässigung von Größen zweiter Ordnung im Vektorpotential \mathfrak{A} ergibt sich weiter

$$\begin{aligned} H(\dot{p}, q) &= H_0(\dot{p}, q) - \sum_{\kappa} \frac{\partial H_0}{\partial \dot{p}_{\kappa}} \frac{\partial}{\partial \dot{q}_{\kappa}} (L - L_0) \\ &= H_0(\dot{p}, q) - \sum_{\kappa} \dot{q}_{\kappa} \frac{\partial}{\partial \dot{q}_{\kappa}} (L - L_0) \\ &= H_0(\dot{p}, q) - (L - L_0) \end{aligned}$$

und schließlich

$$H(\dot{p}, q) = H_0(\dot{p}, q) + \sum_i \frac{e}{c} (v_i \mathfrak{A}). \quad (109)$$

Es sei noch bemerkt, daß allgemein der zeitliche Mittelwert von $\frac{e}{c} (v_i \mathfrak{A})$, erstreckt über den Umlauf eines Elektrons, gleich ist dem Induktionsfluß B durch diese Bahn multipliziert mit $-\frac{e\omega}{c}$ (ω = Umlauffrequenz des Teilchens).

Ist das Magnetfeld im besonderen homogen, so ist, wie oben angegeben,

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{2} [\mathfrak{H} \mathbf{r}]$$

zu setzen, und es wird

$$H(\dot{p}, q) = H_0(\dot{p}, q) + \sum_i \frac{e}{2c} (\mathfrak{H} [\mathbf{r} v_i]). \quad (110)$$

Führt man räumliche Polarkoordinaten um die Feldachse ein, und zwar neben den relativen Azimuten $\varphi_i - \varphi_{i'}$ ($i \neq i'$) der Teilchen ein absolutes Azimut $\varphi = \varphi_1$, so sind bei Abwesenheit des Feldes die zu $\varphi_2 \dots \varphi_n$ konjugierten Impulskoordinaten die Impulsmomente $\dot{p}_{\varphi_i} = m_0 r^2 \dot{\varphi}_i$ ($i = 2, \dots, n$) um die Feldachse, während zu φ_1 die resultierende Impulskomponente des Atoms parallel dem Feld

$$(\dot{p}_{\varphi})_0 = \sum_{i=1}^n m_0 r^2 \dot{\varphi}_i$$

konjugiert ist. Dabei sind die Relativitätskorrekturen zunächst vernachlässigt. Aus (108) ergibt sich in diesem Falle leicht, daß nur die eine Koordinate \dot{p}_{φ} bei Anwesenheit des Feldes ihre kinematische Bedeutung ändert. Es ist nämlich nach (108) und (100'')

$$\dot{p}_{\varphi} = (\dot{p}_{\varphi})_0 - \frac{e}{2c} |\mathfrak{H}| r^2 = m_0 r^2 (\dot{\varphi} - |w_m|).$$

Es ist demnach \dot{p}_{φ} der Impuls in dem mit der Larmorpräzession mitrotierenden Bezugssystem. In den mit \mathfrak{H} multiplizierten Gliedern kann in der betrachteten Näherung offenbar auch \dot{p}_{φ} statt $(\dot{p}_{\varphi})_0$ geschrieben werden. Die Koordinate φ ist dann zyklisch, \dot{p}_{φ} konstant, und aus (110) ergibt sich unmittelbar

$$H(\dot{p}, q) = H_0(\dot{p}, q) + \frac{e |\mathfrak{H}|}{2 m_0 c} \dot{p}_{\varphi}. \quad (110')$$

In Übereinstimmung mit den früher abgeleiteten Resultaten kommt zu den bei Abwesenheit des Feldes gültigen Zustandsbedingungen noch die Bedingung

$$\int_0^{2\pi} \dot{p}_{\varphi} d\varphi = 2\pi \dot{p}_{\varphi} = m h \quad (106')$$

hinzu, und auch der Wert der Zusatzenergie $\Delta E = H - H_0$, der sich hieraus ergibt, ist derselbe wie der früher abgeleitete (102).

Nun fassen wir näher ein Atom mit einem einzigen Elektron ins Auge. Wie hier nicht näher ausgeführt werden soll, ergibt sich in diesem Fall, daß das der Einwirkung eines homogenen Magnetfeldes auf dieses Atom entsprechende mechanische System Separation in um die Feldachse gezählten räumlichen Polarkoordinaten r, ϑ, φ zuläßt. Und zwar gilt dies, wie SOMMERFELD¹⁾ gezeigt hat, auch bei Berücksichtigung der Relativitätskorrekturen. Nach der Quantentheorie der mehrfach periodischen Systeme sind daher hier die Zustandsbedingungen in der Form anzusetzen

$$\oint p_r dr = n_r h, \quad \oint p_\vartheta d\vartheta = n_\vartheta h, \quad \int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi p_\varphi = m h. \quad (111)$$

Die Betrachtung des Grenzfalles verschwindenden Feldes zeigt leicht, daß die hier eingeführten Quantenzahlen n_r, n_ϑ, m mit der Hauptquantenzahl n und der Feinstrukturquantenzahl k gemäß den Relationen

$$n = n_r + n_\vartheta + |m|, \quad k = n_\vartheta + |m| \quad (112)$$

zusammenhängen. Es ist hierin das in Ziff. 11 ausführlich besprochene, zuerst von SOMMERFELD und DEBYE in dem hier betrachteten Fall abgeleitete Ergebnis der „Richtungsquantelung“ enthalten. Der Winkel Θ zwischen Atomachse und Feldachse kann nur die durch

$$\cos\Theta = \frac{m}{k} \quad (113)$$

bestimmten Werte annehmen. Dabei ist jedoch zu betonen, daß bei Vernachlässigung der Relativitätskorrekturen das Problem entartet ist und neben der Einführung der Hauptquantenzahl n nur die der Impulsquantzahl m erfordert, nicht aber die Festlegung der Gestalt der Bahn durch die Quantenzahl k .

Wir wollen hier das Problem der Beeinflussung der relativistischen Feinstruktur im Magnetfeld nach der Methode der säkularen Störung behandeln. Zunächst führen wir die bereits beim Starkeffekt benutzten kanonischen Variablen $J, P, Q; w, \beta, \gamma$ ein und haben demnach gemäß (110) die Störungsfunktion

$$H_1 = \frac{e}{2c} (\mathfrak{H} [r v]) = \frac{e |\mathfrak{H}|}{2 m_0 c} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} Q \quad (114)$$

durch diese Koordinaten auszudrücken. Dabei sind die relativistischen Korrekturen in die ungestörte Energie $H_0(J, P)$ mit einbezogen zu denken. Das Auftreten des Faktors $\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ rührt daher, daß wegen der relativistischen Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse nunmehr gilt

$$Q = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} r^2 \dot{\varphi} = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} [r v]_{\parallel \mathfrak{H}}.$$

Das Wesentliche ist nun, daß bei der Mittelung der Störungsfunktion (114) über den Umlauf des Elektrons von Perihel zu Perihel, das ist über die Winkelvariable w , die Perihellänge β von selbst herausfällt, da bei der relativistischen Keplerbewegung die Geschwindigkeit v nur von J, P und w abhängt. Die Mittelbildung läßt sich mit Hilfe des Virialsatzes übrigens leicht ausführen²⁾ und führt zu

$$\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = 1 + \frac{H_0}{m_0 c^2}, \quad (115)$$

¹⁾ A. SOMMERFELD, Phys. ZS. Bd. 17, S. 491. 1916.

²⁾ Vgl. hierzu W. PAULI JR., ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 373. 1925.

wenn H_0 die Energie der relativistischen Keplerbewegung bedeutet und die ganze rechte Seite von (115) in deren stationären Zuständen die durch (50) gegebenen Werte annimmt. Es wird demnach

$$\overline{H}_1 = \frac{e|\mathfrak{H}|}{2m_0c} \left(1 + \frac{H_0}{m_0c^2} \right) Q \quad (116)$$

bzw. bei kleiner Relativitätskorrektur nach (50)

$$\overline{H}_1 = \frac{e|\mathfrak{H}|}{2m_0c} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 Z^4 \hbar^2}{J^2} \right) Q. \quad (116')$$

Letzteres ergibt sich auch direkt aus (114) durch Entwickeln der Quadratwurzel mit Rücksicht auf (18₂). Der hervorgehobene Umstand, daß hierin die Perihelienlänge β nicht vorkommt, hat nun zur Folge, daß nach der hier entwickelten Theorie im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Starkeffekt die relativistische Feinstruktur im Magnetfeld keine „Verwandlung“ erleiden sollte. Die Quantenbedingungen ergeben ja hier einfach neben den schon bei Abwesenheit des Feldes gültigen Bedingungen

$$J = n\hbar, \quad 2\pi P = k\hbar$$

die zusätzliche Bedingung

$$\int_0^{2\pi} Q d\gamma = 2\pi Q = m\hbar,$$

und die Energieänderung im Felde unterscheidet sich von (102) bloß um den Korrektionsfaktor

$$\frac{\Delta E}{(\Delta E)_0} = 1 + \frac{E_{n,k}}{m_0c^2} \approx 1 - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 Z^4}{n^2}. \quad (117)$$

Gemäß der auch hier gültig bleibenden Auswahlregel (88) für die Änderung der Quantenzahl m wird auch die Aufspaltung des LORENTZschen Triplets bloß durch diesen kleinen Korrektionsfaktor modifiziert. Überdies ist dieser Faktor im Falle des Wasserstoff- und des Heliumfunkenspektrums ($Z = 1$ und 2) sogar praktisch belanglos. Mit Rücksicht darauf kann man das von SOMMERFELD abgeleitete Resultat (117) auch so formulieren, daß nach der Theorie jede Feinstrukturkomponente des Wasserstoff- und des Heliumfunkenspektrums im Magnetfeld einfach in ein LORENTZsches Triplet aufgespalten werden sollte.

Die Richtigkeit dieses Resultates der Theorie hat man im Hinblick auf das Versagen des Larmorthorems bei den komplizierteren Spektren vielfach bezweifelt, und in der Tat kann man aus diesem Grunde nicht sicher sein, ob die Mechanik in dem hier vorausgesetzten Umfang im betrachteten Fall noch zutrifft. Was die Beobachtungsergebnisse betrifft, so haben einerseits HANSEN und JACOBSEN¹⁾ gezeigt, daß beim Heliumfunkenspektrum der Zeemantypus in schwachen Feldern sicher nicht mit dem der Alkali- und Erdalkalispektren übereinstimmt; andererseits haben Versuche von OLDENBERG²⁾ sowie von FÖRSTERLING und G. HANSEN³⁾ ein Zusammenrücken der beiden Dubletkomponenten von H_α bei anwachsendem Magnetfeld ergeben. Die Frage des Zeemaneffektes der relativistischen Feinstruktur der wasserstoffähnlichen Spektren kann deshalb noch nicht als entschieden angesehen werden⁴⁾.

¹⁾ H. M. HANSEN u. J. C. JACOBSEN, Medd. Kopenhagen Bd. 3, S. 11. 1921.

²⁾ O. OLDENBERG, Ann. d. Phys. Bd. 67, S. 253. 1922.

³⁾ K. FÖRSTERLING u. G. HANSEN, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 26. 1923.

⁴⁾ Anm. bei der Korrektur: Nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn S. GOUDSMIT zeigt eine nähere Diskussion der zitierten Messungen von HANSEN und JACOBSEN, daß sie (entgegen der Angabe des Textes) in keinem direkten Widerspruch mit der Auffassung stehen, daß der Zeemantypus dieser Linien dem der Alkalidublets vollständig

Was andere Korrekturen in der Theorie des Zeemaneffektes betrifft, so sei zunächst bemerkt, daß bei Berücksichtigung der Mitbewegung des Kernes im Ausdruck (100) der Larmorfrequenz ω_H an Stelle von $\frac{e}{m_0}$ der Wert $\frac{e}{m_0} - \frac{E}{M}$ zu setzen ist, wenn E und M Ladung und Masse des Kernes bedeuten. Diese Korrektur entzieht sich jedoch gänzlich der Wahrnehmung. Ferner hat HALPERN¹⁾ die zu erwartenden, zum Quadrat der magnetischen Feldstärke proportionalen Effekte mit Hilfe der Methode der säkularen Störungen berechnet. Diese haben dabei dieselben Periodizitätseigenschaften, wie sie bei gleichzeitiger Berücksichtigung von Relativitätskorrekturen und Starkeffekt auftreten. Insbesondere ergeben sich im elektrischen Moment des Atoms neue Schwingungskomponenten mit zum Quadrat der Feldstärke proportionalen Amplituden, die einer Durchbrechung der Auswahlregel $\Delta k = 2$ der Feinstruktur korrespondieren. (Dagegen gibt es nach der oben besprochenen einfachen Theorie keine solchen Komponenten, die der ersten Potenz der Feldstärke proportionale Amplituden haben.) Die zu erwartenden Effekte wachsen zwar mit der Hauptquantenzahl n stark an, ihr praktischer Nachweis dürfte aber dennoch wegen ihrer Kleinheit auf große Schwierigkeiten stoßen.

Wir wollen nun noch einfache Spezialfälle des gleichzeitigen Vorhandenseins von elektrischen und magnetischen Feldern besprechen. Sehr einfach liegen die Verhältnisse, wenn das elektrische und das magnetische Feld zueinander parallel sind. Da hier nämlich die Achsensymmetrie des Systems gewahrt ist, bleibt, wie bereits oben erwähnt, das LARMORSche Theorem hier gültig, und man erhält die Energiewerte des Systems in seinen stationären Zuständen aus denen bei alleiniger Anwesenheit des elektrischen Feldes wieder gemäß (106) und (102) durch einfaches Hinzuaddieren von $h \omega_H m$. Insbesondere folgt für den Fall eines so starken elektrischen Feldes, daß die Vernachlässigung der Relativitätskorrekturen erlaubt ist, gemäß (83) für die Energiewerte der stationären Zustände bei parallelem elektrischen und magnetischen Feld der Ausdruck

$$\Delta E = h \omega_F s + h \omega_H m, \quad (118)$$

wenn ω_F die durch (89) gegebene Frequenz der säkularen Störung des Starkeffektes, ω_H die Larmorfrequenz und ΔE die Abweichung vom Balmerterm $-\frac{Rh}{n^2}$ bedeutet. Gegenüber dem Fall des linearen Starkeffektes ist nunmehr die Entartung durch das Magnetfeld aufgehoben (es sei denn, daß Kommensurabilitäten zwischen ω_F und ω_H bestehen), und man hat die (auch hier gültigen) Einschränkungen (97'') der Werte der Quantenzahlen m und s wesentlich zu beachten und insbesondere die Bedingung, daß m sich von $n + s$ durch eine gerade Zahl unterscheiden muß. Wir definieren deshalb zwei Quantenzahlen n_1^* , n_2^* gemäß

$$s = n_1^* - n_2^*, \quad m = n - (n_1^* + n_2^*). \quad (119)$$

Diese Quantenzahlen hängen mit den durch Quantelung in parabolischen Koordi-

analog ist. Da eine solche Auffassung ferner gemäß einer in der ZS. f. Phys. im Erscheinen befindlichen Arbeit von A. SOMMERFELD und A. UNSÖLD auch mit den Beobachtungen von G. HANSEN und FÖRSTERLING an H_α in ausgezeichnete Übereinstimmung ist, dürfte sie nunmehr als die am meisten naturgemäße anzusehen sein.

¹⁾ O. HALPERN, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 352. 1923. Von früheren Arbeiten über diesen quadratischen Zeemaneffekt mögen genannt werden K. F. HERZFELD, Phys. ZS. Bd. 15, S. 193. 1914, die eine Abschätzung der Größenordnung des Effektes enthält, und J. M. BURGERS, Dissert. Haarlem 1918, S. 106–108, wo speziell kreisähnliche Bahnen untersucht werden.

naten gewonnenen Quantenzahlen n_1, n_2 mit Rücksicht auf (71) durch die Relationen zusammen

$$\left. \begin{aligned} n_1^* &= n_1, & n_2^* &= n_2, & \text{wenn } m &\geq 0, \\ n_1^* &= n - n_2, & n_2^* &= n - n_1, & \text{wenn } m &\leq 0. \end{aligned} \right\} \quad (120)$$

(Für $m = 0$ ist $n = n_1 + n_2 = n_1^* + n_2^*$, und beide Zuordnungen stimmen überein.) Es sind dann offenbar n_1^* und n_2^* zunächst nur den Einschränkungen unterworfen

$$0 \leq n_1^* \leq n, \quad 0 \leq n_2^* \leq n, \quad (121)$$

und die Energieformel (118) schreibt sich

$$\left. \begin{aligned} \Delta E &= h o_F (n_1^* - n_2^*) + h o_H [n - (n_1^* + n_2^*)] \\ &= h(o_F - o_H)n_1^* - h(o_F + o_H)n_2^* + h o_H n. \end{aligned} \right\} \quad (122)$$

Es sei noch bemerkt, daß auch beim hier betrachteten Problem Separation der Variablen in parabolischen Koordinaten möglich ist, und daß man auf diese Weise zu einer mit (121) und (122) übereinstimmenden Formel gelangt.

Hier müssen wir eine Einschaltung machen, die das Ausschließen des Wertes $m = 0$ betrifft. Da dieser Zustand des Starkeffektes sich durch adiabatisches Einschalten eines zum elektrischen Feld parallelen magnetischen Feldes und nachheriges Ausschalten des elektrischen Feldes in den entsprechenden Zustand des Zeemaneffektes überführen läßt, müßte konsequenterweise angenommen werden, daß auch beim Zeemaneffekt der Wert $m = 0$ auszuschließen sei. In Ziff. 25 werden wir jedoch sehen, daß dieser Standpunkt im Fall der gekreuzten elektrischen und magnetischen Felder innerhalb des Rahmens der Quantentheorie der Periodizitätssysteme auf Widersprüche führt.

Was nun die theoretisch zu erwartenden Aufspaltungen der Wasserstofflinien im Falle paralleler elektrischer und magnetischer Felder betrifft, so lassen sie sich nach BOHR¹⁾ mit Rücksicht auf das Bestehenbleiben der Auswahl- und Polarisationsregel für die Quantenzahl m folgendermaßen charakterisieren: Jede π -Komponente des Starkeffektes bleibt unverändert, während jede σ -Komponente des Starkeffektes durch das Magnetfeld in eine rechts- und linkszirkulare Komponente aufgespalten wird. Diese Aufspaltung entspricht ganz der des LORENTZschen Triplets, nur daß dessen Mittelkomponente durch das elektrische Feld „weggenommen“ ist. Ein solches Verhalten der Linie H_α haben in der Tat die Beobachtungen von GARBASSO²⁾ ergeben.

Was die Einwirkung von aufeinander senkrecht stehenden elektrischen und magnetischen Feldern auf das Wasserstoffatom betrifft, so wollen wir uns in dieser Ziffer auf den Fall beschränken, daß das elektrische Feld gegenüber dem magnetischen als „schwach“ betrachtet werden kann, d. h., daß die Starkeffektaufspaltung, die es hervorbringen würde, wenn es allein vorhanden wäre, klein ist gegenüber der Zeemanaufspaltung des allein vorhandenen Magnetfeldes. Zunächst seien ferner die Relativitätskorrekturen vernachlässigt. In diesem Fall ergibt die Anwendung der Störungstheorie, daß in erster Näherung keine Energieänderung des Atoms durch das elektrische Feld erfolgt, da der über die Larmordrehung erstreckte Mittelwert der Koordinate x parallel dem elektrischen Feld verschwindet. Dagegen treten neue Summen- und Differenzschwingungen im elektrischen Moment des Atoms auf, deren Amplituden proportional zur elektrischen Feldstärke sind. Diese können nach der allgemeinen Formel (130')

¹⁾ N. BOHR, Q. d. L., Teil II, S. 131.

²⁾ A. GARBASSO, Phys. ZS. Bd. 15, S. 123. 1914.

in Ziff. 16 berechnet werden. Diese neuen Schwingungskomponenten sind von folgender Art:

π -Komp. : Frequenz $\nu + o_H$ und $\nu - o_H$

σ -Komp. : Frequenzen ν , $\nu + 2o_H$ und $\nu - 2o_H$.

Hierin bedeutet ν die Umlauffrequenz des Elektrons. Diese Frequenzen korrespondieren erstens Übergangsprozessen, bei denen sich die magnetische Quantenzahl m um ± 1 ändert, während die Polarisierung parallel dem Feld ist; zweitens Änderungen von m um 0, bei denen die Polarisierung senkrecht zum Feld ist; und schließlich σ -Komponenten mit $\Delta m = \pm 2$. Gemäß (102), (106) und der Frequenzbedingung sind die angegebenen Werte der Frequenzen auch die quantentheoretisch zu erwartenden, wenn unter ν nunmehr die Frequenz der betreffenden Balmerlinie verstanden wird. Bei stärker werdendem elektrischen Feld sind überdies auch Linienkomponenten $\nu \pm \tau o_H$ zu erwarten, bei denen $\tau > 2$ ist. BOHR¹⁾, der zuerst auf das zu erwartende Auftreten dieser Zeemankomponenten im Fall eines schwachen, auf dem Magnetfeld senkrecht stehenden elektrischen Störfeldes aufmerksam gemacht hat, konnte auch zeigen, daß auf älteren Aufnahmen von PASCHEN und BACK²⁾ solche Komponenten bzw. eine derartige Verwaschung der Polarisierung der Komponenten des LORENTZschen Triplets in der Tat vorhanden sind.

Berücksichtigt man dem Quadrat der Stärke des elektrischen Störfeldes proportionale Größen ebenfalls, so wird auch eine Energieänderung des Atoms von dieser Größenordnung eintreten, die als Folge der dielektrischen Polarisierbarkeit des Atoms aufgefaßt werden kann. Die Anwendung der gewöhnlichen Mechanik und des Adiabatenprinzips würde jedoch, wie besonders STERN³⁾ hervorgehoben hat, infolge der Richtungsquantelung der Atome im Magnetfeld zu einem beträchtlich anderen Wert der Dielektrizitätskonstante von einatomigem Wasserstoff führen, je nachdem das schwache elektrische Störfeld parallel oder senkrecht zum Magnetfeld angelegt wird. Und zwar würde der Unterschied der Dielektrizitätskonstante keineswegs der Stärke des Magnetfeldes proportional, sondern von dieser in erster Näherung unabhängig sein. Es ist jedoch kaum anzunehmen, daß ein solches Verhalten der Wirklichkeit entspricht; vielmehr muß hier ein Versagen der gewöhnlichen Mechanik und des Adiabatenprinzips angenommen werden. In der Tat: berechnet man die Dielektrizitätskonstante gemäß dem aus der KRAMERSSchen Dispersionsformel durch Grenzübergang gewonnenen Ausdruck (130') der Ziffer 16 (in welchem hier speziell der Zustand P als mit dem Zustand Q zusammenfallend angenommen werden muß, da es sich um den zeitlich konstanten Teil des induzierten Momentes \mathfrak{M} handelt), so sieht man leicht, daß unter dieser Annahme die Unabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Richtung des angelegten Störfeldes in erster Näherung mit der „Polarisationsbedingung“ (97) Ziff. 12 der Zeemankomponenten identisch wird.

Zum Schlusse sei hier noch eine interessante Betrachtung von UREY⁴⁾ erwähnt, die sich auf den Fall der Einwirkung eines auf einem Magnetfeld senkrecht stehenden elektrischen Störfeldes bezieht, dessen Wirkung sowohl schwach ist gegenüber der des Magnetfeldes als auch gegenüber der der Relativitätskorrektur. Der genannte Verfasser findet, daß in diesem Fall die Anwendung der gewöhnlichen Störungsmechanik und der Quantentheorie der Periodizitäts-

¹⁾ N. BOHR, Q. d. L., Teil II, S. 137–140.

²⁾ F. PASCHEN u. E. BACK, Ann. d. Phys. Bd. 29, S. 897. 1912, insbes. Tafel VIII, Bild 4.

³⁾ O. STERN, ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 249. 1922.

⁴⁾ H. C. UREY, ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 86. 1924.

systeme eine Singularität der Wirkung des elektrischen Störfeldes erwarten läßt, wenn das Magnetfeld so gewählt ist, daß die Periode der Larmordrehung mit der der relativistischen Periheldrehung übereinstimmt. Es ist indessen wohl zu erwarten, daß man sich hier bereits wesentlich außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Theorie der Periodizitätssysteme befindet.

25. Der Fall gekreuzter elektrischer und magnetischer Felder. Die Untersuchung der gleichzeitigen Einwirkung eines homogenen elektrischen und eines homogenen magnetischen Feldes auf das Wasserstoffatom erfordert besondere Behandlungsmethoden, wenn diese Felder einen Winkel miteinander bilden und die Aufspaltungsmethoden $\Delta\nu_e$ und $\Delta\nu_m$, die jedes Feld, falls es allein vorhanden, hervorbringen würde, von derselben Größenordnung sind. Es sollen hierbei die Relativitätskorrekturen außer Betracht bleiben und auch Störungen zweiter Ordnung vernachlässigt werden. Darunter sind solche Zusatzglieder verstanden, die sich zu den entsprechenden Gliedern in der ungestörten Keplerbewegung größenordnungsmäßig verhalten wie $(\Delta\nu_e)^2$, $(\Delta\nu_m)^2$ oder $\Delta\nu_e \Delta\nu_m$ zum Quadrat der ungestörten Spektralfrequenz. Während man eine Zeitlang die säkularen Störungen in diesem Fall der gekreuzten Felder bereits in der angegebenen Näherung nicht für mehrfach periodisch hielt¹⁾, wurde hernach zuerst von EPSTEIN²⁾ und sodann von KLEIN³⁾ und LENZ⁴⁾ der mehrfach periodische Charakter der säkularen Störungen auch in diesem Fall erwiesen. Wir folgen hier zunächst der von KLEIN und LENZ ausgearbeiteten Methode, bei der sich die Ermittlung des Bewegungsverlaufes der säkularen Störungen besonders übersichtlich gestaltet.

Diese Methode stützt sich auf den Impulssatz und die Einführung des durch (72) definierten Achsenvektors α , wie wir ihn bereits bei der Diskussion der säkularen Störungen des Starkeffektes herangezogen haben. Die Bewegungsgleichungen der säkularen Störung in unserem allgemeineren Fall ergeben sich aus (77) durch Einsetzen des Ausdruckes

$$\mathfrak{R} = -e \left(\mathfrak{F} + \frac{1}{c} [v \mathfrak{H}] \right)$$

(\mathfrak{F} = elektrische Feldstärke, \mathfrak{H} = magnetische Feldstärke) und Ausführung der Mittelbildungen. Man erhält nach elementarer Rechnung

$$\left. \begin{aligned} \frac{D\mathfrak{P}}{Dt} &= \frac{3}{2} a e [\mathfrak{F} \alpha] + \frac{e}{2m_0 c} [\mathfrak{H} \mathfrak{P}], \\ \frac{D\alpha}{Dt} &= \frac{3}{2} \frac{1}{Z e m} [\mathfrak{F} \mathfrak{P}] + \frac{e}{2m_0 c} [\mathfrak{H} \alpha]. \end{aligned} \right\} \quad (123)$$

Hierin bedeutet \mathfrak{P} den resultierenden Impuls, α den auf diesem senkrecht stehenden Achsenvektor, a die durch (75) bestimmte Halbachse der Bahn. Auch hier verifiziert man leicht die säkulare Konstanz dieser Halbachse und damit auch die der ungestörten Energie vermöge der Gleichung

$$\mathfrak{P}^2 \frac{D a^2}{Dt} + (1 - a^2) \frac{D \mathfrak{P}^2}{Dt} = 0.$$

Wir führen nun folgende Reduktionen ein. Es seien w_e und w_m zwei Vek-

¹⁾ N. BOHR, Q. d. L., Teil II, S. 133, 134; Abhandl. über Atombau, Geleitwort S. XVII. Braunschweig 1921.

²⁾ P. S. EPSTEIN, Phys. Rev. Bd. 22, S. 202. 1923 (vgl. auch O. HALPERN, ZS. f. Phys. Bd. 28, S. 287. 1923).

³⁾ O. KLEIN, ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 109. 1924.

⁴⁾ W. LENZ, ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 197. 1924.

toren, die zu \mathfrak{F} bzw. \mathfrak{G} parallel sind und deren absolute Beträge gleich $2\pi o_F$ bzw. $2\pi o_H$, also durch (82), (82') und (100'') bestimmt sind. Ferner sei

$$\mathfrak{P} = \frac{J}{2\pi} \mathfrak{p}, \quad (124)$$

wenn J die zur Hauptquantenzahl gehörige Wirkungsvariable bezeichnet, so daß der absolute Betrag von \mathfrak{p} gleich ist $\sqrt{1 - \varepsilon^2}$, also gilt, da $|\mathfrak{a}| = \varepsilon$, und nach (74)

$$(\mathfrak{p}\mathfrak{a}) = 0, \quad \mathfrak{p}^2 + \mathfrak{a}^2 = 1 \quad (125)$$

Dann nehmen die Bewegungsgleichungen (123) die Form an

$$\frac{D\mathfrak{p}}{Dt} = [w_e \mathfrak{a}] + [w_m \mathfrak{p}], \quad \frac{D\mathfrak{a}}{Dt} = [w_e \mathfrak{p}] + [w_m \mathfrak{a}] \quad (123')$$

Ferner wird die Störungsenergie gleich

$$W_1 = \frac{3}{2} e a (\mathfrak{F}\mathfrak{a}) + \frac{e}{2m_0 c} (\mathfrak{G}\mathfrak{P}) = \frac{J}{2\pi} \{ (w_e \mathfrak{a}) + (w_m \mathfrak{p}) \}. \quad (126)$$

Die Gleichungen (123') lassen sich nun leicht integrieren, wenn man ihre Summe und ihre Differenz bildet und das Verhalten der Vektoren

$$\mathfrak{R}_1 = \mathfrak{p} + \mathfrak{a}, \quad \mathfrak{R}_2 = \mathfrak{p} - \mathfrak{a} \quad (127)$$

ins Auge faßt. Wir bemerken noch, daß diese Vektoren zufolge (125) Einheitsvektoren sind

$$\mathfrak{R}_1^2 = \mathfrak{R}_2^2 = 1. \quad (125')$$

Mit Einführung von $w_1 = w_m + w_e$, $w_2 = w_m - w_e$

$$(128)$$

folgt nämlich auf die angegebene Weise aus (123')

$$\frac{D\mathfrak{R}_1}{Dt} = [w_1 \mathfrak{R}_1], \quad \frac{D\mathfrak{R}_2}{Dt} = [w_2 \mathfrak{R}_2]. \quad (129)$$

Das bedeutet aber, daß die Einheitsvektoren \mathfrak{R}_1 und \mathfrak{R}_2 einfach um Achsen, die zu w_1 und w_2 parallel sind, eine gleichförmige Präzession vollführen.

Die Umlaufzahlen dieser beiden Präzessionen sind gegeben durch

$$\omega_1 = \frac{|w_1|}{2\pi} = \frac{|w_m + w_e|}{2\pi} = \sqrt{o_F^2 + 2o_F o_H \cos(\mathfrak{F}, \mathfrak{G}) + o_H^2}, \quad (130_1)$$

$$\omega_2 = \frac{|w_2|}{2\pi} = \frac{|w_m - w_e|}{2\pi} = \sqrt{o_F^2 - 2o_F o_H \cos(\mathfrak{F}, \mathfrak{G}) + o_H^2}, \quad (130_2)$$

(worin die Wurzeln positiv zu nehmen sind), während die Störungsenergie W_1 sich gemäß (126) durch die zeitlich konstanten Projektionen von \mathfrak{R}_1 und \mathfrak{R}_2 auf die Präzessionsachsen ausdrückt gemäß

$$W_1 = \frac{J}{2\pi} \cdot \frac{1}{2} \{ (\mathfrak{R}_1 w_1) + (\mathfrak{R}_2 w_2) \}. \quad (131)$$

Bezeichnet man mit

$$\cos \vartheta_1 = \frac{(\mathfrak{R}_1 w_1)}{|w_1|}, \quad \cos \vartheta_2 = \frac{(\mathfrak{R}_2 w_2)}{|w_2|} \quad (132)$$

die Kosinusse der Öffnungswinkel der Präzessionskegel, so läßt sich dies auch schreiben

$$W_1 = \frac{1}{2} (J \cos \vartheta_1 \omega_1 + J \cos \vartheta_2 \omega_2). \quad (131')$$

Was den Bewegungsverlauf betrifft, so sei noch bemerkt, daß immer dann und nur dann, wenn die beiden Kegel von \mathfrak{R}_1 und \mathfrak{R}_2 einander schneiden, im Lauf der Bewegung $\mathfrak{R}_1 = \mathfrak{R}_2$, d. h. $\mathfrak{p} = 0$ wird, das Elektron dem Kern beliebig nahe kommt. Wenn die beiden Felder aufeinander senkrecht stehen, wird $|w_1| = |w_2|$, also $\omega_1 = \omega_2$, und die säkulare Störung entartet in eine einfach periodische. Dem Fall, daß \mathfrak{R}_1 und \mathfrak{R}_2 zeitlich konstant und stets parallel zu w_1 bzw. w_2 sind, entspricht eine spezielle, von säkularen Störungen freie Bahn.

Die in der vorigen Ziffer betrachtete Wirkung eines parallelen elektrischen und magnetischen Feldes ist in dem hier besprochenen Ergebnis von KLEIN und LENZ als Spezialfall enthalten. In diesem Sonderfall paralleler Felder gilt zunächst

$$\omega_1 = o_H + o_F, \quad \omega_2 = |o_H - o_F|.$$

Den Entartungsfall $o_H = o_F$ schließen wir zunächst aus, so daß keine der beiden Frequenzen ω_1 und ω_2 verschwindet. Nun nimmt der in der vorigen Ziffer hergeleitete Ausdruck (122) für die Energie in den stationären Zuständen bei parallelem elektrischen und magnetischen Feld nach Einführung der Frequenzen ω_1 und ω_2 die Form an

$$W_1 = h \omega_1 \left(\frac{n}{2} - n_1^* \right) \pm h \omega_2 \left(\frac{n}{2} - n_1^* \right),$$

worin das obere oder das untere Vorzeichen gilt, je nachdem $o_H > o_F$ oder $o_H < o_F$. Durch Vergleich mit dem Ausdruck (131') erkennt man, daß in beiden Fällen die Kosinuse der Öffnungswinkel der Präzessionskegel der Vektoren \mathfrak{R}_1 und \mathfrak{R}_2 in den stationären Zuständen unabhängig voneinander die rationalen Werte annehmen können:

$$\pm \left(1, \quad 1 - \frac{2}{n}, \quad 1 - \frac{4}{n}, \quad 1 - \frac{6}{n}, \dots \right).$$

Durch Einführung geeigneter Quantenzahlen n_1 und n_2 , welche die Ungleichungen

$$0 \leq n_1 \leq n, \quad 0 \leq n_2 \leq n \quad (133)$$

erfüllen, kann man daher hier schreiben

$$\cos \vartheta_1 = \frac{2n_1 - n}{n}, \quad \cos \vartheta_2 = \frac{2n_2 - n}{n}, \quad (134)$$

$$\Delta E_{n_1, n_2, n} = h \left[\left(n_1 - \frac{n}{2} \right) \omega_1 + \left(n_2 - \frac{n}{2} \right) \omega_2 \right]. \quad (135)$$

Wir behaupten nun, daß die Anwendung der Quantentheorie der Periodizitätssysteme auch im allgemeinen Fall gekreuzter Felder die Festlegung der stationären Zustände gemäß (134) ergibt. Erstens folgt bei Einführung der Wirkungsvariablen

$$J_1 = J \frac{1 + \cos \vartheta_1}{2}, \quad J_2 = J \frac{1 + \cos \vartheta_2}{2}, \quad (136)$$

die in den stationären Zuständen gleich $n_1 h$ und $n_2 h$ zu setzen sind, gemäß (131) für den Energieunterschied benachbarter Bahnen mit dem gleichen Wert von J die vom Korrespondenzprinzip geforderte Relation

$$\delta E = \omega_1 \delta J_1 + \omega_2 \delta J_2.$$

Zweitens läßt sich zeigen, daß die Größen J_1 und J_2 gegenüber einer adiabatischen Änderung der Feldstärken \mathfrak{E} und \mathfrak{H} ihrer Größe und Richtung nach, in der betrachteten Näherung adiabatisch invariant sind, wenn nur ein Hindurchgang

der Vektoren w_1 und w_2 durch den Nullwert, wo die Felder parallel und außerdem $o_F = o_H$ ist, ausgeschlossen wird. Es ist klar, daß hieraus die Bedingungen (134) allgemein folgen, da sich der allgemeine Fall gekreuzter Felder aus dem Spezialfall paralleler Felder, wo dieselben bereits als zutreffend nachgewiesen sind, adiabatisch herstellen läßt¹⁾.

Was den Nachweis der behaupteten adiabatischen Invarianz betrifft, so wollen wir hier nur den Gang der Überlegungen kurz andeuten. Es mögen stets alle Mittelbildungen über die Umlaufperiode des Elektrons in den Bewegungsgleichungen bei konstant gehaltenen Werten der Feldstärken vorgenommen werden, indem diese sich während einer solchen Umlaufperiode nur wenig ändern. Darin ist ferner enthalten, daß wir auf eine Untersuchung eines eventuellen Einflusses von Kommensurabilitäten der Umlaufperiode mit den Perioden der säkularen Störung verzichten. Weiter ist zu beachten, daß auch den zu § proportionalen elektrischen Induktionskräften Rechnung getragen werden muß. Es erweist sich deshalb als zweckmäßig, statt der durch (73) und (72) definierten Größen \mathfrak{P} und α die entsprechenden Größen \mathfrak{P}' und α' einzuführen, die sich auf das mit der jeweiligen Larmorfrequenz w_m mitrotierende System beziehen und die durch

$$v' = v - [w_m r],$$

$$\mathfrak{P}' = m_0 [r v'], \quad \alpha' = \frac{1}{Z e^2} [\mathfrak{P}' v'] + r_0$$

gegeben sind. Bei Vernachlässigung von Größen zweiter Ordnung (von der am Beginn dieser Ziffer die Rede war) gelten dann, wie eine nähere Diskussion zeigt, für diese gestrichenen Größen in jedem Augenblick Gleichungen von derselben Form wie (123) oder (123'), in denen nunmehr \mathfrak{E} und \mathfrak{H} bzw. w_e und w_m als langsam veränderliche Größen anzusehen sind. Von hier aus kann auch wieder der Übergang zu (129) erfolgen. Da die Änderung in der kinematischen Bedeutung von α , \mathfrak{p} und von \mathfrak{R}_1 , \mathfrak{R}_2 , die durch Übergang zu den gestrichenen Größen entsteht, für die Energie erst in den Größen zweiter Ordnung in Frage kommt, können wir die Akzente im folgenden der Einfachheit halber auch fortlassen. Aus (129) und (132) folgt sodann (mit Rücksicht auf die Veränderlichkeit von w_1 und w_2), daß die zeitliche Änderung von $\cos \vartheta_1$ und $\cos \vartheta_2$ in jedem Augenblick gegeben ist durch.

$$|w_1| \frac{d(\cos \vartheta_1)}{dt} = (\dot{w}_1 \mathfrak{R}_{1 \perp w_1}), \quad |w_2| \frac{d(\cos \vartheta_2)}{dt} = (\dot{w}_2 \mathfrak{R}_{2 \perp w_2}), \quad (137)$$

wenn $\mathfrak{R}_{i \perp w_i}$ die Komponente von \mathfrak{R}_i , die jeweils auf w_i senkrecht steht, bedeutet. Wenn wir nun den Fall ausschließen, daß w_1 oder w_2 durch Null hindurchgehen, so können wir immer die adiabatische Änderung so langsam vornehmen, daß innerhalb einer Säkularperiode $1/\omega_1$ bzw. $1/\omega_2$ sich w_1 bzw. w_2 nur äußerst wenig verändern. Dann dürfen wir auf der rechten Seite von (137) über diese Periode mitteln, wobei sie wegen der Präzession der Vektoren \mathfrak{R}_1 , \mathfrak{R}_2 um w_1 , w_2 verschwindet. Damit ist der Nachweis der behaupteten adiabatischen Invarianz der Größen J_1 , J_2 in dem angegebenen Umfang erbracht. Zugleich hat sich er-

¹⁾ Während bei KLEIN, was die genaue Festlegung der stationären Zustände betrifft, auf eine weitere, bisher aber noch nicht erschienene Mitteilung verwiesen wird, erfolgt diese bei LENZ (dessen Ergebnisse auch in BORN, Vorlesungen über Atommechanik, III. Kap., § 38, S. 275, dargestellt sind) gemäß den Bedingungen $\cos \vartheta_1 = \frac{2n_1}{n}$, $\cos \vartheta_2 = \frac{2n_2}{n}$, was bei ungeradem n von (134) verschieden ist. Wie man u. a. am Beispiel des Normalzustandes $n = 1$ leicht einsieht, können diese Bedingungen jedoch schon im Sonderfall paralleler Felder bei geradem n nicht die im Sinne der Theorie der Periodizitätssysteme zutreffenden sein.

geben, daß evtl. vorhandene Kommensurabilitäten zwischen den beiden Perioden der säkularen Störung auf diese Invarianz, was Größen erster Ordnung in den Feldstärken betrifft, ohne Einfluß sind. In höheren Näherungen könnten derartige Kommensurabilitäten sich vielleicht bei adiabatischer Veränderung der Feldstärken allerdings stärker geltend machen, jedoch lassen die in Ziffer 7, S. 37, Anm. 1, erwähnten allgemeinen Überlegungen von LAUE erwarten, daß sie auch dann nicht von einschneidender Art sein werden.

Endlich sei noch bemerkt, daß die Methode von EPSTEIN, bei der die Bewegungsgleichungen der säkularen Störungen in kanonischer Form geschrieben werden, darauf beruht, daß bei Einführung der Wirkungs- und Winkelvariablen des Starkeffektes diese Gleichungen Separation der Variablen gestatten. Man gelangt auf diese Weise zu einer Festlegung der stationären Zustände und zu Energiewerten in diesen Zuständen, die mit den angegebenen übereinstimmen.

Es ist bisher leider noch nicht möglich gewesen, die Einwirkung gekreuzter elektrischer und magnetischer Felder von vergleichbarer Stärke auf wasserstoffähnliche Atome experimentell zu realisieren. Dieser Fall ist aber von besonderer theoretischer Bedeutung für die Frage des Ausschließens der Bahnen, bei denen das Elektron dem Kern beliebig nahe kommt. Wir wollen in der Tat zeigen, daß sich solche Bahnen, die wir im Fall des Starkeffektes und Zeemaneffektes ausgeschlossen haben, und bei denen $m = 0$ war, mittels gekreuzter elektrischer und magnetischer Felder adiabatisch in früher nicht ausgeschlossene Bahnen überführen lassen. Im Normalzustand ($n = 1$) des Atoms wird es sogar möglich sein, jeden in einem äußeren Kraftfeld realisierten stationären Zustand in einen nach BOHR auszuschließenden mit $m = 0$ überzuführen.

Um dieses zu bewerkstelligen, gehen wir aus von der parallelen Lage des elektrischen und magnetischen Feldes, und es sei anfangs $o_H > o_F$. Nachdem zuerst das eine Feld gegen das andere langsam um einen bestimmten Winkel gedreht worden ist, möge das elektrische Feld solange verstärkt werden, bis $o_F > o_H$ geworden ist; schließlich werde die anfängliche Drehung des einen Feldes wieder rückgängig gemacht, so daß das Endresultat wieder der Fall paralleler Felder ist, wobei aber diesmal $o_F > o_H$ gilt. Man sieht, daß man hierbei den Punkt, wo eine der Frequenzen ω_1 und ω_2 verschwindet, vermieden hat, die Anwendung des Adiabatenprinzips auf unseren Prozeß, vom Standpunkt der klassischen Mechanik aus, nach dem oben Bewiesenen also eine erlaubte ist. Es sei ferner noch bemerkt, daß von den durch (128) definierten Vektoren w_1 und w_2 bei dem betrachteten Prozeß der Vektor w_1 schließlich seine Ausgangsrichtung wieder annimmt, während w_2 sich im Lauf des Prozesses um 180° dreht (ohne hierbei einmal zu verschwinden). Im Anfangs- wie im Endzustand des Prozesses ist dann die Energie durch (135) mit denselben Werten von n_1 , n_2 und n gegeben, wenn die Frequenzen ω_1 , ω_2 stets positiv genommen werden. Wir haben demnach beide Male

$$\Delta E = h \left[\left(n_1 - \frac{n}{2} \right) (o_H + o_F) + \left(n_2 - \frac{n}{2} \right) |o_H - o_F| \right].$$

Dies ergibt für den Anfangszustand $o_H > o_F$:

$$\Delta E = h(n_1 + n_2 - n)o_H + (n_1 - n_2)o_F,$$

für den Endzustand $o_F > o_H$:

$$\Delta E = h(n_1 + n_2 - n)o_F + (n_1 - n_2)o_H.$$

Da die Faktoren von o_F und o_H die magnetische (m) und elektrische Quantenzahl (s) angeben, ist hiermit gezeigt, daß bei dem betrachteten Prozeß diese Quantenzahlen ihre Werte vertauschen. Es gehen daher die „erlaubten“ Bahnen

$s = 0, m \neq 0$ in die „verbotenen“ Bahnen $m = 0, s \neq 0$ über und umgekehrt. Betrachten wir speziell den einquantigen Normalzustand, so erhellt aus (134), daß hier $\cos \vartheta_1$ und $\cos \vartheta_2$ nur die Werte ± 1 annehmen können, den Zuständen entsprechend, wo $\mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2$ konstant und parallel oder antiparallel zu w_1, w_2 sind. Hier gehen bei dem betrachteten Prozeß die Zustände mit $s = 0, m = \pm 1$ (Kreisbahn senkrecht zur Feldachse) in $m = 0, s = \pm 1$ (Pendelbahn parallel dem Feld) über. Der Vollständigkeit halber sei noch hervorgehoben, daß bei nicht parallelen Feldern in keinem Zustand mit $n = 1$ das Elektron dem Kern beliebig nahekommt.

Um den früher dargelegten Standpunkt bezüglich des Ausschließens gewisser Bahnen aufrechtzuerhalten, könnte man vielleicht daran denken, allein im Fall gekreuzter Felder die Anwendbarkeit der Theorie der Periodizitätssysteme zu bezweifeln, etwa weil das System in diesem Fall nur bei Vernachlässigung der Relativitätskorrekturen ein mehrfach periodisches ist. Wie in der folgenden Ziffer wahrscheinlich gemacht werden soll, dürfte jedoch dieser Ausweg nicht gangbar und eine Vermeidung der Schwierigkeiten nur durch eine tiefgehende Änderung der Grundlagen der Theorie zu erreichen sein.

26. Probleme der Theorie wasserstoffähnlicher Spektren. Die bisher aufgezeigten Schwierigkeiten, die der Ausschluß der Pendelbahn $k = 0$ in der Theorie der Feinstruktur und der aus diesem folgende allgemeinere Ausschluß der Bahnen $m = 0$ in äußeren axialsymmetrischen Kraftfeldern mit sich bringt, beruhen wesentlich auf der Herstellbarkeit dieser Bahnen aus zugelassenen stationären Zuständen mittels geeigneter adiabatischer Prozesse. Wir wollen hier nun noch eine den Ausschluß der Zustände mit $m = 0$ betreffende Betrachtung ganz anderer Art anführen, die sich auf die Frage der Intensität der Linienkomponenten in äußeren axialsymmetrischen Kraftfeldern bezieht und zugleich eine Andeutung zu geben scheint, in welcher Richtung die Beseitigung der genannten Schwierigkeiten zu suchen ist.

Der Ausschluß der Zustände mit $m = 0$ hat gemäß der Auswahlregel (88) für diese Quantenzahl m zur Folge, daß nur die Zustände mit positivem m und die mit negativem m unter sich kombinieren können. Wir werden nun zeigen, daß dies im Widerspruch steht zu den allgemeinen Gesichtspunkten, die der Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten der polarisierten Linienkomponenten in achsensymmetrischen Kraftfeldern zugrunde lagen (Ziff. 12), nämlich die Unpolarisiertheit der Gesamtlinie und die Gleichheit der Summe der Häufigkeiten der von jedem Zustand ausgehenden Übergänge.



Abb. 5. Schema von Zeemankomponenten bei Ausschluß der Nulllage $m = 0$.

Wir zeigen dies speziell am Beispiel der Resonanzlinie $n = k = 2 \rightarrow n = k = 1$ des Wasserstoffatoms, deren zugehöriges Schema der Komponenten, in die sie bei Ausschluß von $m = 0$ in einem äußeren axialsymmetrischen Kraftfeld zerfallen würde, in Abb. 5 wiedergegeben ist (vgl. die analogen Abbildungen in Ziff. 12).

Während die Unpolarisiertheit der Gesamtlinie nach Ziff. 12 Gleichung (97) verlangen würde, daß die Übergangswahrscheinlichkeit A_σ einer der beiden σ -Komponenten gleich ist der doppelten Übergangswahrscheinlichkeit A_π der einzelnen π -Komponente, also $A_\sigma = 2A_\pi$, verlangt die Gleichheit der Gesamtintensität der von jedem angeregten Zustand ausgehenden Komponenten [Ziff. 12, Gleichung (98)] in unserem Fall offenbar einfach $A_\sigma = A_\pi$.

Die beiden Gesichtspunkte scheinen somit unvereinbar, wenn der Zustand $m = 0$ ausgeschlossen wird. Andererseits sind in „schwachen“ äußeren Feldern, deren Aufspaltung klein ist gegenüber der relativistischen Feinstruktur und in denen die Gestalt der Bahn in erster Näherung nicht verändert wird, alle Voraussetzungen dieser allgemeinen Gesichtspunkte erfüllt. Wir müssen also schließen, daß das in Abb. 5 wiedergegebene Komponentenschema nicht der Wirklichkeit entspricht, und daß auch bei den Atomen mit einem einzigen Elektron in Wahrheit Kombinationen über die Mitte hinüber stattfinden können.

Auf diese Weise wird man naturgemäß dazu geführt, auch bei den wasserstoffähnlichen Atomen halbzahlige Quantenzahlen m einzuführen. Es soll damit zunächst nur über die Anzahl der Zustände in einem achsensymmetrischen Feld und ihre Kombinationen gemäß der Auswahlregel (88), nicht aber über die Energiewerte in derartigen Feldern eine Aussage verbunden sein. Diese Werte der Quantenzahl m machen nämlich nicht nur ein besonderes Ausschließen eines m -Wertes überflüssig, sondern scheinen auch dem Fehlen der Pendelbahn $k = 0$ besser angepaßt zu sein.

Die nächstliegende Frage wäre dann die nach dem Zustandekommen des normalen Zeemaneffektes der wasserstoffähnlichen Spektren. Es scheint dieser eine gewisse Analogie zum Paschen-Back-Effekt bei den Spektren der Alkalien zu besitzen, und man darf die Möglichkeit nicht von vornherein abweisen, daß schon beim Wasserstoffspektrum die Werte der magnetischen Energie in den verschiedenen Orientierungen des Atoms zum Feld nicht einfach denen der Impulsquantenzahl m proportional sind. In dieser Verbindung wäre eine direkte Bestimmung der Absolutwerte der magnetischen Energie von Wasserstoffatomen im Normalzustand mittels Ablenkung von Atomstrahlen im inhomogenen Magnetfeld nach der STERN-GERLACHSchen Methode sehr erwünscht. Es ist ferner durch eben diese Analogie zu den Spektren der Alkalien wahrscheinlich, daß die statistischen Gewichte der Zustände mit $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ bereits bei den Atomen mit einem Elektron in Wahrheit proportional sind zur Zahlenreihe 2, 8, 18, 32, $\dots 2n^2$, die auch die Periodenlängen im natürlichen System der Elemente wiedergibt (vgl. unten Ziff. 31).

Ein weiteres wichtiges Problem der wasserstoffähnlichen Spektren ist das der theoretischen Ermittlung der genauen Werte der EINSTEINSchen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten A der diesen Spektren entsprechenden spontanen Übergangsprozesse. Während nämlich die auf der bisher bekannten Fassung des Korrespondenzprinzips fußende (nur im Grenzfall großer Quantenzahlen exakte) Abschätzung der Linienintensitäten für den Vergleich der relativen Intensitäten der Feinstruktur- oder Starkeffektcomponenten sehr wertvolle Dienste geleistet hat, ist sie z. B. bereits völlig unzulänglich bei dem Vergleich der Intensitäten verschiedener Balmerlinien, deren Verhältnis andererseits experimentell in einigen Fällen aus Dispersionsmessungen von LADENBURG¹⁾ ungefähr bekannt ist. Dieses Problem ist ein sehr tief liegendes und kann überdies für die Serienlinien und für das kontinuierliche Spektrum, das durch Einfangung eines freien Elektrons durch einen positiven Kern in einer Quantenbahn entsteht, wohl nur gemeinsam behandelt werden. Von Spektren dieser Art war bereits in Ziff. 1 die Rede und sie sind beim Wasserstoff sowohl in Sternspektren als auch in Laboratoriumsversuchen vielfach beobachtet worden²⁾. Auch gibt es Spektren, bei denen sowohl vor wie nach dem Übergangsprozeß das Elektron

¹⁾ R. LADENBURG, ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 451. 1921, besonders S. 456—460. Dasselbst auch ältere Literatur.

²⁾ J. EVERSTED, Phil. Trans. Bd. 197, S. 399. 1901; W. H. WRIGHT, Lick Obs. Bull. Nr. 291. 1917; J. HARTMANN, Phys. ZS. Bd. 18, S. 429. 1917; J. STARK, Ann. d. Phys. Bd. 52, S. 255. 1917. Vgl. hierzu auch N. BOHR, Q. d. L., Teil II, § 6.

frei ist und dieser Prozeß während eines Vorüberganges des Elektrons bei einem Kern erfolgt. Ein solcher Vorgang scheint zum kontinuierlichen Röntgenspektrum oder Bremsspektrum den Anlaß zu geben, wie in Kap. 4 dieses Bandes näher dargelegt wird.

III. Spektren der Atome mit mehr als einem Elektron.

27. Das Versagen der bekannten theoretischen Prinzipien. Während es gelungen ist, das von einem Atom mit einem einzigen Elektron emittierte Spektrum in allen Einzelheiten theoretisch zu berechnen, sind wir von dem Ideal der quantitativen Berechnung der physikalischen Eigenschaften der Atome mit mehr als einem Elektron auf Grund der Vorstellung des Kernatoms und der VAN DEN BROEKschen Annahme der Übereinstimmung der Anzahl der Elektronen im neutralen Atom mit der Stellenzahl des betreffenden Elementes im natürlichen System wohl noch weit entfernt. Der Grund hierfür ist nicht in den analytischen Schwierigkeiten des Mehrkörperproblems zu suchen, sondern vielmehr darin, daß uns eine ausreichende physikalische Grundlage für eine solche Berechnung heute noch gänzlich fehlt. So haben BORN und HEISENBERG¹⁾ gezeigt, daß schon im Fall der angeregten Zustände des Heliumatoms, welches zwei Elektronen besitzt, die auf der Störungsmechanik und der Quantentheorie der Periodizitätssysteme fußende Behandlungsweise zu wesentlichen Abweichungen von den Erfahrungsergebnissen führt, welche die Genauigkeit der Rechnung bei weitem übersteigen. Es scheint dies eng zusammenzuhängen mit den in den beiden letzten Ziffern besprochenen Schwierigkeiten der Theorie des Wasserstoffspektrums, zumal das hier vorliegende mechanische Problem eine weitgehende Analogie mit dem der „gekreuzten Felder“ aufweist.

Weitere Schwierigkeiten ergeben sich durch das Vorhandensein von Elektronenkonfigurationen in den Atomen, die aus mehreren energetisch und kinematisch völlig gleichwertigen („äquivalenten“) Elektronen im Atom bestehen. Während nämlich einerseits solche Konfigurationen zur Deutung der chemischen und spektralen Tatsachen, z. B. in den Atomen der Edelgase, notwendig angenommen werden müssen, würden sich auf Grund der klassischen Mechanik Systeme mit mehreren Elektronenbahnen gleicher Form und Umlaufzeit als instabil gegenüber kleinen Störungen erweisen. Auch würden diese Bahnen Periodizitätseigenschaften aufweisen, die von denen der Bahn eines mit den übrigen Elektronen nicht äquivalenten Elektrons wesentlich abweichen würden, da nach der Mechanik bei verschwindendem resultierendem Impulsmoment der betrachteten Konfiguration im allgemeinen ein Impulsaustausch zwischen den einzelnen äquivalenten Bahnen stattfinden würde; andererseits ergeben die aus den spektroskopischen Tatsachen auf Grund des Korrespondenzprinzips zu ziehenden Schlüsse, unabhängig davon, ob mehrere äquivalente Elektronen vorhanden sind oder nicht, stets dieselben allgemeinen Periodizitätseigenschaften der Elektronenbahnen. Der einfachste Fall des Auftretens von äquivalenten Elektronen ist der Normalzustand des Heliumatoms, in welchem die beiden Elektronen als einquantig anzusehen sind. Trotz zahlreicher Bemühungen²⁾ ist es

¹⁾ M. BORN u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 229, 1923; vgl. hierzu auch M. BORN, Vorlesungen über Atommechanik, 4. Kap. § 49.

²⁾ H. A. KRAMERS, ZS. f. Phys. Bd. 13, S. 312, 1923; daselbst auch weitere Literatur; A. SOMMERFELD, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 7, S. 509, 1923; Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl. 3. Kap., § 6.

schon in diesem Fall nicht gelungen, ein allen Anforderungen genügendes und insbesondere mit dem empirischen Wert des Grundterms des Heliumspektrums im Einklang befindliches Atommodell zu finden. Und im Hinblick auf die erwähnte, die Periodizitätseigenschaft der Bahn betreffende Schwierigkeit dürfte überhaupt kaum ein auf der klassischen Mechanik basierendes Modell für den Normalzustand des Heliumatoms existieren.

Wie tiefliedend das Versagen der bisher bekannten theoretischen Prinzipien ist, zeigt sich jedoch am deutlichsten in der Multipletstruktur der Spektren und ihrem anomalen Zeemaneffekt. Während auf diesem Gebiet in den letzten Jahren empirische Gesetzmäßigkeiten von hervorragender Einfachheit und Schönheit ermittelt werden konnten, denen auch bereits eine sehr beträchtliche Allgemeinheit zukommt, hat es sich andererseits herausgestellt, daß man der Einfachheit dieser Gesetzmäßigkeiten bei einem Deutungsversuch auf Grund der gewöhnlichen quantentheoretischen Prinzipien nicht gerecht werden kann. Es scheint sogar, daß man darauf verzichten muß, den Elektronen in den stationären Zuständen des Atoms eindeutig bestimmte Bahnen im Sinne der gewöhnlichen Kinematik zuzuordnen, indem zur Deutung verschiedener Seiten des Verhaltens der Energiewerte der Atome in diesen Zuständen verschiedene Bahnen eines und desselben Elektrons formal herangezogen werden müssen. Dieser Verzicht erscheint vielleicht weniger befremdlich, wenn man ihn mit der bei der Diskussion der Dispersionserscheinungen (Ziff. 16) gewonnenen Auffassung zusammenhält, gemäß der nur den Perioden des bei den Übergangsprozessen emittierten Lichtes, nicht aber den in die mechanischen Modelle eingehenden Umlaufperioden der Elektronen eine physikalische Realität zukommt.

Mangels einer einheitlichen physikalischen Grundlage der Theorie der Atome mit mehr als einem Elektron ist man vielfach so vorgegangen, daß man sog. klassische Ersatzmodelle zugrunde gelegt hat, bei denen das Bild der klassischen Mechanik, nach welchem die einzelnen elektrischen Elementarteilchen des Atoms mit COULOMBSchen Kräften aufeinander wirken, in geeigneter Weise vereinfacht oder abgeändert wird. Auf diese Ersatzmodelle wird dann, evtl. mit Modifikationen, die Quantentheorie der Periodizitätssysteme angewandt. So ist es gelungen, wesentliche Züge der Serienstruktur der Spektren mit Hilfe des Ersatzmodells eines Leuchtelektrons, auf welches der Rest des Atoms eine Zentralkraft ausübt, zu erklären. Und BOHR konnte durch weitere Ausgestaltung dieses Zentralkraftmodells des Atoms sogar eine einfache und überzeugende quantentheoretische Deutung des Auftretens von chemisch ähnlichen Elementen in den späteren Perioden des natürlichen Systems der Elemente wie der Eisen- und Platinmetalle und der seltenen Erden, erzielen. Trotz dieser großen Erfolge des Zentralkraftmodells des Atoms muß man sich doch der Begrenzung seiner Bedeutung bewußt bleiben, die nicht nur in der Undurchführbarkeit einer theoretischen Vorausberechnung der quantitativen Werte der Serienterme, sondern auch in seinem Versagen bei der Deutung des einfachen empirischen Zusammenhanges der Eigenschaften der Röntgenspektren und der optischen Spektren zum Ausdruck kommt. Noch wesentlich problematischer als das Zentralkraftmodell des Atoms sind die Ersatzmodelle, die zur Deutung der Komplexstruktur der Spektren und des anomalen Zeemaneffektes aufgestellt wurden.

Als eine einigermaßen gesicherte Grundlage kann außer der Frequenzbedingung, die sich als ein ausnahmslos gültiges exaktes Naturgesetz bewährt hat, wohl nur das Korrespondenzprinzip gelten. Wir wollen hier unter diesem Prinzip, neben der Forderung der allgemeinen Übereinstimmung der statistischen Resultate der Quantentheorie und der klassischen Theorie im Grenzfall großer Quantenzahlen, die rein quantentheoretische Aussage verstehen, daß ein Zu

sammenhang besteht zwischen dem Auftreten der mit Ausstrahlung verbundenen Übergangsprozesse zwischen den stationären Zuständen des Atoms und der Periodizitätseigenschaften des der Gesamtheit dieser Zustände zuzuordnenden Bewegungstypus. Die Annahme der Definierbarkeit von im Sinne der gewöhnlichen Kinematik bestimmten Bahnen der Elektronen im Atom in einem einzelnen stationären Zustand ist hierin jedoch nicht enthalten.

28. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten der Serienspektren. Wir beginnen damit, die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der optischen Serienspektren kurz darzulegen. Die folgenden Ausführungen sollen jedoch nicht eine vollständige Angabe des gesamten spektroskopischen Beobachtungsmaterials geben¹⁾, sondern nur eine Übersicht über die wichtigsten theoretischen Gesichtspunkte über Spektren und Atombau an Hand der Erfahrungsergebnisse.

Bereits in Ziff. 1 wurde hervorgehoben, daß die Schwingungszahlen der Serienspektren sich als Differenz von Spektraltermen darstellen lassen, und daß diese im Sinne der Frequenzbedingung als durch die PLANCKSche Konstante h dividierte Energiewerte von stationären Zuständen des das Spektrum emittierenden Atoms aufzufassen sind. Die Mannigfaltigkeit dieser Terme ist zwar eine größere als die der Terme (22) des Wasserstoffspektrums. Es lassen sich jedoch aus diesen Termen Folgen herausgreifen, die mit denen des Wasserstoffspektrums eine große Ähnlichkeit aufweisen. Sie sind bei den sog. Bogenspektren in der Form darstellbar

$$E_n = - \frac{hR}{(n + \delta)^2}, \quad (1)$$

worin R die RYDBERGSche Konstante bedeutet und δ bei wachsendem n rasch gegen einen festen Grenzwert konvergiert. Man nennt den durch

$$E_n = - \frac{hR}{n^{*2}} \quad (2)$$

definierten Zahlenwert von n^* die effektive Quantenzahl. Während RYDBERG die Differenz $n^* - n$ näherungsweise als konstant ansah, fügte RITZ noch ein Glied $\frac{\delta_2}{n^2}$ hinzu. Die auf diese Weise entstehende RYDBERG-RITZSche Formel lautet demnach

$$E_n = - \frac{hR}{\left(n + \delta_1 + \frac{\delta_2}{n^2} + \dots\right)^2}. \quad (3)$$

Bei dieser Schreibweise ist angedeutet, daß wir in dieser Formel nur den Beginn einer Reihenentwicklung nach fallenden Potenzen von n erblicken. Allgemeinere Gültigkeit besitzt die Reihenentwicklung der Differenz $n^* - n$ nach fallenden Potenzen von n^* :

$$n^* - n = \delta_1 + \frac{\delta_2}{n^{*2}} + \dots \quad (4)$$

Die Konstanten $\delta_1, \delta_2, \dots$ können sowohl positiv wie negativ sein und haben für die verschiedenen Termfolgen eines Spektrums verschiedene Werte. Eine sinngemäße Festlegung des Absolutwertes von n ist offenbar nur möglich, wenn bei passender Wahl dieses Wertes erreicht werden kann, daß δ sehr klein wird gegenüber der Einheit. Wir kommen auf diese Frage ausführlich zurück. Hervor-

¹⁾ Vgl. hierzu die Zusammenstellungen in F. PASCHEN u. R. GÖTZE, Seriengesetze der Linienspektren, Berlin 1922, sowie A. FOWLER, Report on Series and Line Spectra, London 1922; ferner den Band XXI dieses Handbuchs.

gehoben sei noch, daß es Fälle gibt, in denen alle diese Reihenentwicklungen versagen, indem die Werte von n^* unregelmäßige Schwankungen aufweisen. Eine Spektralserie ist eine Reihe von Linien, die durch Kombination eines festen Termes (bei Emission Endzustand) mit numerisch kleineren Termen einer Termfolge entsteht. Der gemeinsame Term erscheint hierbei, wie leicht zu sehen, als Grenze der Serie.

Es ist noch nicht bei allen Spektren gelungen, sie in Serien und ihre Terme in Termfolgen zu ordnen. Nachdem aber in den letzten Jahren die Ordnung der Spektren außerordentliche Fortschritte gemacht hat — es sei hier nur die vollständige Serienordnung des Neonspektrums durch PASCHEN¹⁾ genannt — ist zu hoffen, daß sich diese schließlich bei allen Atomspektren als möglich erweisen wird.

Der erste Schritt in der theoretischen Deutung der optischen Spektren war die von BOHR²⁾ herrührende Auffassung, daß die in den Bogenspektren zutage tretenden Spektraltermine solchen stationären Zuständen entsprechen, bei denen ein herausgehobenes Elektron des neutralen Atoms, das Leuchtelektron, wenigstens während des überwiegenden Teiles seiner Umlaufzeit, in Abständen vom Kern verbleibt, die groß sind verglichen mit den Bahndimensionen der übrigen Elektronen des Atoms. Diese Auffassung macht offenbar das universelle Auftreten der Rydbergkonstante in der Darstellung der Terme dieser Spektren verständlich, da das Leuchtelektron während des weitaus größten Teiles seines Umlaufes Kräften ausgesetzt ist, die annähernd gleich sind denjenigen, die von den im Mittelpunkt (Kern) vereinigt gedachten Elektronen des Atomrestes ausgehen würden, das ist von den COULOMBSchen Kräften eines einfach positiv geladenen Kernes. Es ergab sich weiter aus der Theorie die präzisierende Aussage, daß bei der Darstellung der Terme der Spektren der höheren Elemente nicht der Wert der Rydbergkonstante für das Wasserstoffatom, sondern der Wert R_∞ [Ziffer 20, Gleichung (23)] zu verwenden ist, der einer unendlichen großen Kernmasse entspricht, da die Korrektur wegen der Mitbewegung des Kernes bei den schwereren Elementen vernachlässigt werden kann.

BOHR konnte weiter auf Grund dieser Auffassung folgern, daß bei den sog. Funkenspektren, die von $(p - 1)$ -fach ionisierten Atomen emittiert werden, und bei denen ein Leuchtelektron einem p -fach geladenen Atomrest gegenübersteht, die Rydbergkonstante R in der Termdarstellung (1) oder (2) gemäß der allgemeinen Formel (27) von Ziffer 20 durch $p^2 R$ zu ersetzen ist

$$E_n = - \frac{p^2 R h}{(n + \delta)^2} = - \frac{p^2 R h}{n^{*2}}. \quad (5)$$

Insbesondere stehen die Spektren der einfach ionisierten Atome ($p = 2$) in derselben Beziehung zum Heliumfunkenspektrum wie die der neutralen Atome zum Wasserstoffspektrum. BOHR nennt ein durch (5) dargestelltes Spektrum auch „Spektrum p ter Art“.

Die theoretische Erwartung von solchen Spektren hat sich vollauf bestätigt und wir kennen heute eine große Zahl von einfachen und höheren Funkenspektren. Zunächst konnte FOWLER³⁾ zeigen, daß das Dublettspektrum des Mg eine Termdarstellung der Form (5) mit $p = 2$ zuläßt und demnach den einfach ionisierten Atomen zuzuordnen ist. Für die übrigen Erdalkalifunkenspektren zeigte FUES⁴⁾

¹⁾ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 60, S. 405. 1919 und Bd. 63, S. 201. 1920.

²⁾ N. BOHR, Abhandl. über Atombau, Abh. I, S. 11; Abh. VI, S. 80; Abh. IX, S. 115; s. auch „Drei Aufsätze über Spektren und Atombau“.

³⁾ A. FOWLER, Trans. Roy. Soc. London Bd. 214, S. 225. 1914.

⁴⁾ E. FUES, Ann. d. Phys. Bd. 63, S. 1. 1920; 4) U. der der Zn^{+} , Cd^{+} - und Hg^{+} -Spektren G. v. SALIS, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 145. 1925.

Analogen. Entsprechend dem spektroskopischen Verschiebungssatz von SOMMERFELD und KOSSEL¹⁾ zeigen diese Spektren, auch was ihre später (Ziff. 35 und 36) zu besprechende feinere Struktur betrifft, einen genau analogen Bau wie die Spektren der neutralen Alkaliatome, die ihnen im natürlichen System vorausgehen und die gleiche Anzahl von Elektronen besitzen wie die zugehörigen einfach ionisierten Erdalkaliatome. Ähnliches gilt vielfach auch für die Funkenspektren höhervalenter Elemente. Weiter ist es PASCHEN²⁾ gelungen, das Spektrum des zweifach ionisierten Aluminium (Al^{++} , auch $Al\ III$ bezeichnet), das $p = 3$ entspricht, in Serien zu ordnen und FOWLER³⁾ konnte noch das $p = 4$ entsprechende Spektrum des dreifach ionisierten $Si\ IV$ ermitteln. Wir haben daher die „natriumähnliche“ Reihe



Zahlreiche Spektren höherionisierter Atome haben neuerdings MILLIKAN und BOWEN⁴⁾ im Grenzgebiet zwischen sichtbaren und Röntgenspektren untersucht. Unter anderem kennt man jetzt mit ziemlicher Vollständigkeit auch die „lithiumähnliche“ Reihe $Li, Be^+, B^{++}, C^{+++}$.

Auf die wichtigen Ergebnisse dieser Untersuchungen über die Komplexstruktur der Spektren kommen wir weiter unten noch zurück.

Von besonderem Interesse ist das Funkenspektrum des Li (Li^+ oder $Li\ II$). Nachdem lange vergeblich nach diesem gesucht worden war, ist dieses von SCHÜLER⁵⁾ und WERNER⁶⁾ aufgefunden worden. Es besteht wie das ihm ähnliche Heliumspektrum aus zwei Termsystemen, die im allgemeinen nicht miteinander kombinieren, dem „Para“- und dem „Ortho“-System, von denen das erstere einfache Termfolgen besitzt, während das zweite eine komplizierte Feinstruktur aufweist. (Das Orthohelium besteht aus Dublets, dessen Komponenten aber wahrscheinlich nicht voll aufgelöst sind.) Das wasserstoffähnliche Li^{++} -Spektrum ist noch unbekannt.

Daß die genannten Spektren tatsächlich von höher ionisierten Atomen erzeugt werden, ist nicht nur theoretisch aus der Seriendarstellung gemäß (5) erschlossen, sondern in vielen Fällen auch durch Anregungsversuche mit Elektronenstoß sowie von W. WIEN⁷⁾ durch Versuche mit im Hochvakuum leuchtenden Kanalstrahlen, wo Umladungen derselben ausgeschlossen sind, direkt experimentell erwiesen.

Hier muß noch auf einen wichtigen Umstand hingewiesen werden. Wenn alle Terme eines Spektrums sich in der Form (5) darstellen lassen, so schließt dies die Aussage ein, daß im $\lim n \rightarrow \infty$, das ist bei Abtrennung des Elektrons vom Atom die Energie stets die gleiche ist (sie wurde ja als Nullpunkt der Zählung benutzt). Dies ist indessen nicht mehr der Fall, wenn das zurückbleibende Ion mehrerer Zustände fähig ist. Die Energiedifferenzen dieser Zustände äußern sich dann als Differenzen der Seriengrenzen und es muß zu den Termwerten, wenn sie auf ein gemeinsames Ausgangsniveau bezogen werden sollen, evtl. noch eine additive Konstante hinzuaddiert werden, damit eine Darstellung in der RYDBERG-RITZschen Form (5) möglich ist. Ein solcher Fall ist beim Neon-

¹⁾ A. SOMMERFELD u. W. KOSSEL, Verh. d. D. Phys. Ges. S. 240. 1919.

²⁾ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 142. 1923; über Al^+ ebenda S. 545.

³⁾ A. FOWLER, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 103, S. 413. 1923; Phil. Trans. Bd. 225, S. 1. 1925.

⁴⁾ R. A. MILLIKAN u. J. S. BOWEN, Phys. Rev. Bd. 23, S. 1. 1924; Bd. 24, S. 223 u. 289. 1924; Bd. 25, S. 591 u. 600. 1925; Bd. 26, S. 150 u. 310. 1925.

⁵⁾ H. SCHÜLER, Naturwissensch. Bd. 12, S. 579. 1924; Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 292. 1925.

⁶⁾ S. WERNER, Nature Bd. 115, S. 191. 1925 u. Bd. 116, S. 574. 1925.

⁷⁾ W. WIEN, Ann. d. Phys. Bd. 69, S. 325. 1922.

spektrum vorhanden, dessen Spektraltermine verschiedenen Anregungszuständen des Leuchtelektrons und gleichzeitig zwei verschiedenen Zuständen des Atomrestes (Ne^+) entsprechen.

Der zweite Schritt in der theoretischen Deutung der Serienspektren ist von SOMMERFELD¹⁾ getan worden und betrifft das zum Wasserstoffspektrum im Gegensatz stehende Zerfallen der Terme in verschiedene Folgen. Dieses konnte SOMMERFELD dadurch erklären, daß er die Wirkung des Atomrestes auf das Leuchtelektron durch eine von der COULOMBSchen Kraft abweichende Zentralkraft beschrieb. In diesem Fall sind ja die stationären Zustände des Leuchtelektrons durch zwei Quantenzahlen festgelegt, die radiale und die azimutale Quantenzahl, die durch

$$\oint \dot{p}_r dr = n_r h, \quad \int_0^{2\pi} \dot{p}_\varphi d\varphi = 2\pi \dot{p}_\varphi = k h \quad (6)$$

definiert sind. Ist im speziellen die Abweichung der Zentralkraft von der COULOMBSchen gering, so ist die Bahn ähnlich einer Keplerellipse, welche jedoch eine überlagerte Rotation in der Bahnebene vollführt. Es geht dann die Größe

$$n = n_r + k \quad (7)$$

in die Quantenzahl des Wasserstoffspektrums über und wird deshalb allgemein als Hauptquantenzahl bezeichnet, während k den Parameter der Keplerbahn gemäß Ziffer 21 Gleichung (56) festlegt, so daß sich die aus der SOMMERFELDSchen Theorie der Feinstruktur bekannten n_k -Bahnen ergeben (Abb. 3). Wir müssen deshalb allgemein die Quantenzahl k als die verschiedenen Termfolgen charakterisierend ansehen; festes k entspricht einer bestimmten Termfolge. Offenbar muß nach diesem Modell eine solche Termfolge mit einem Wert der Hauptquantenzahl beginnen, der jedenfalls nicht kleiner als k sein kann, da stets

$$k \leq n. \quad (8)$$

Diese Forderung ist in der Tat stets erfüllt. Es zeigt sich jedoch, daß in manchen Fällen gewisse mit der Ungleichung (8) verträgliche n -Werte ebenfalls noch fortfallen, was mit der Konstitution des Atomrestes eng zusammenhängt (vgl. Ziff. 30 und 31).

Man bezeichnet die Termfolgen mit $k = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ konventionell der Reihe nach als s -, p -, d -, f -, g -, h -Terme. Bei den Alkalien und Erdalkalien sind die Grundterme (Normalzustände) s -Terme, bei anderen Elementen ist dies jedoch nicht der Fall, so haben z. B. die dreiwertigen Elemente Al, Tl, Ga, p -Terme als Grundzustände.

Daß diese Beschreibung des Atoms durch ein Zentralkraftmodell eine physikalisch berechnete ist, geht vor allem daraus hervor, daß die für Zentralbahnen charakteristische, aus dem Korrespondenzprinzip folgende Auswahlregel [Ziff. 10, Gleichung (76)]

$$\Delta k = \pm 1 \quad (9)$$

bei Abwesenheit störender äußerer Kraftfelder stets erfüllt ist²⁾. Es kombinieren normalerweise nur s - und p -, p - und d -, d - und f -, ... Terme miteinander. Bezeichnen wir provisorisch die tiefsten s -, p -, d -, f -Terme mit 1 s , 2 p , 3 d , 4 f , so sind die am häufigsten auftretenden Serien

Hauptserie	1 $s - np$	$n = 2, 3, \dots$
I. Nebenserie	2 $p - ns$	$n = 3, 4, \dots$
II. Nebenserie	2 $p - nd$	$n = 3, 4, \dots$
Bergmannserie	3 $d - nf$	$n = 4, 5, \dots$

¹⁾ A. SOMMERFELD, Münchener Ber. 1915, S. 425; 1916, S. 131.

²⁾ Vgl. hierzu N. BOHR, Q. d. L., Teil III.

Daneben kommen aber im allgemeinen auch die übrigen gemäß (9) erlaubten Kombinationen, teilweise auch mit Termen mit höherem k vor. Eine Beschränkung für die Änderung der Hauptquantenzahl besteht ebenso wie beim Wasserstoffspektrum nicht.

SOMMERFELD konnte weiter zeigen, daß auch die RYDBERG-RITZsche Formel auf Grund des Zentralkraftmodells gedeutet werden kann. Er zeigte dies für den Fall, daß die potentielle Energie $V(r)$ der zusätzlichen Zentralkraft längs der ganzen Bahn klein ist gegenüber der COULOMBSchen Energie $-\frac{pe^2}{r}$, so daß erstere als kleine Störung angesehen werden kann. Es ist dann erlaubt, im radialen Phasenintegral

$$J_r = (n - k)h = \oint \dot{p}_r dr = \oint \sqrt{2m_0W - \frac{\dot{p}_\varphi^2}{r^2} + \frac{pe^2}{r} - V(r)} dr$$

nach $V(r)$ zu entwickeln. Wir wollen hier jedoch die RYDBERG-RITZsche Formel gleich unter allgemeineren Bedingungen herleiten¹⁾. Für $V = 0$, d. h. bei Integration über diejenige Keplerbahn, welche dieselben Werte von Energie W und Impuls \dot{p}_φ hat wie die wirkliche Bahn, ergibt sich offenbar bei Einführung der durch (5) definierten Quantenzahl n^* :

$$(n^* - k)h = \oint \sqrt{2m_0W - \frac{\dot{p}_\varphi^2}{r^2} + \frac{pe^2}{r}} dr.$$

Für die Differenz δ von n^* und n folgt demnach

$$(n^* - n)h = \oint \left[\sqrt{2m_0W - \frac{\dot{p}_\varphi^2}{r^2} + \frac{pe^2}{r}} - \sqrt{2m_0W - \frac{\dot{p}_\varphi^2}{r^2} + \frac{pe^2}{r} - V(r)} \right] dr. \quad (10)$$

Es ist bei dieser Schreibweise zu beachten, daß die Integrationsgrenzen in r in den beiden Integralen im allgemeinen verschiedene sein werden, jedoch kann in der komplexen Ebene ein gemeinsamer Integrationsweg für beide Integrale gewählt werden. Statt das zweite Integral nach $V(r)$ zu entwickeln, kann man nun unter der Voraussetzung, daß $V(r)$ hinreichend schnell mit wachsendem r nach Null konvergiert — wir wollen speziell annehmen, daß dies nicht langsamer als proportional $\frac{1}{r^3}$ geschieht — den Ausdruck (10) nach Potenzen von W , oder was dasselbe ist, nach Potenzen von $\frac{1}{n^{*2}}$ entwickeln. Der physikalische Sinn dieser Entwicklung ist etwa folgender. Nur bei nicht zu großem r werden die beiden Wurzelausdrücke in (10), das ist \dot{p}_r auf der wirklichen Bahn und $(\dot{p}_r)_0$ auf der zum Vergleich herangezogenen Keplerbahn, überhaupt merklich verschieden sein. Für kleine r können wir aber die Bahnen durch die aus dem Unendlichen kommenden Bahnen mit dem gleichen Impuls ersetzen, welche die Energie $W = 0$ besitzen (der Bogen der Keplerellipse wird dabei durch einen Parabelbogen ersetzt). Diese Approximation ist rechnerisch in der Entwicklung von (10) nach Potenzen von W zusammengefaßt. Wir erhalten speziell für $W = 0$

$$\delta_1 \cdot h = \oint \left[\sqrt{-\frac{\dot{p}_\varphi^2}{r^2} + \frac{pe^2}{r}} - \sqrt{-\frac{\dot{p}_\varphi^2}{r^2} + \frac{pe^2}{r} - V(r)} \right] dr, \quad (11)$$

worin der Integrationsweg jetzt eine Schleife um die reelle Achse von $\infty - i\varepsilon$ um den Punkt $r = r_{\min}$ bis $\infty + i\varepsilon$ darstellt. Man sieht, daß unter der zugrunde

¹⁾ Vgl. hierzu D. R. HARTREE, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 106, S. 552. 1924.

gelegten Voraussetzung über $V(r)$ der ganze Integrand im Unendlichen nicht langsamer als $V(r)r^{\frac{1}{2}} \sim r^{-\frac{3}{2}}$ verschwindet, das Integral also konvergiert. Für die „Ritzkorrektion“ δ_2 in (4) erhält man analog wegen

$$\delta_2 = -Rh \frac{d(n^* - n)}{dW} \text{ für } W = 0$$

$$\delta_2 = -Rm_0 \oint \left[\frac{1}{\sqrt{-\frac{p_\varphi^2}{r^2} + \frac{pe^2}{r}}} - \frac{1}{\sqrt{-\frac{p_\varphi^2}{r^2} + \frac{pe^2}{r} - V(r)}} \right] dr \quad (12)$$

mit demselben Integrationsweg wie oben. Der Integrand verschwindet nicht langsamer als $V(r)r^{\frac{1}{2}} \sim r^{-\frac{3}{2}}$, so daß das Integral konvergiert. Die Größen δ_1 und δ_2 brauchen hierin nicht klein zu sein, da $V(r)$ auf dem inneren Teil der Bahn beträchtliche Werte annehmen kann. Wir merken noch an, daß δ_1 nach (11) dasselbe Vorzeichen hat wie $V(r)$, vorausgesetzt, daß letzteres längs der ganzen Bahn das gleiche ist. Ist also die zusätzliche Zentralkraft durchweg eine anziehende, so daß $V(r)$ negativ ist, so ist auch die Rydbergkorrektion δ_1 negativ, also $n^* < n$ (und umgekehrt bei Abstoßungskräften). Wie wir noch näher begründen werden, entspricht fast ausnahmslos nur der Fall der zusätzlichen Anziehungskraft der Wirklichkeit.

Eine weitere einfache Interpretation der RYDBERG-RITZschen Formel erhält man nach BOHR¹⁾, wenn man von der allgemeinen Relation

$$\delta E = \sum \omega_k \delta J_k$$

für den Energieunterschied benachbarter Bahnen ausgeht. Wir bilden diese Variation hier für zwei Bahnen mit gleichem Impulsmoment, also da dieses den „Parameter“ bestimmt, mit gleichem inneren Teil der Bahn, aber verschiedenen Werten der zur Hauptquantenzahl n gehörigen Wirkungsvariablen $J = nh$:

$$\delta E = \omega \delta J.$$

Ebenso gilt aber auch für die Keplerbahn mit den gleichen Werten von Energie und Impuls

$$\delta E = \omega^* \delta J^*,$$

wenn J^* die mit der effektiven Quantenzahl n^* gemäß $J^* = n^*h$ verknüpfte Größe und ω^* die zur Keplerbahn gehörige Umlaufszahl bedeutet. Setzt man nun in erster Näherung — da auf dem „äußeren Teil“ der Bahn, der den überwiegenden Teil der Umlaufperiode in Anspruch nimmt, die Zusatzkraft sehr klein ist — die beiden Umlaufszahlen ω und ω^* einander gleich:

$$\omega = \omega^*, \quad (13_1)$$

so folgt zunächst

$$\delta J = \delta J^*,$$

also

$$J = J^* + c_1,$$

worin c_1 bei gleichem Impulsmoment der Bahn einen festen Wert hat. Setzt man

in zweiter Näherung die Differenz der Umlaufzeiten $\frac{1}{\omega} - \frac{1}{\omega^*}$ bei festem Impulsmoment konstant, d. h. von J unabhängig:

$$\frac{1}{\omega} - \frac{1}{\omega^*} = c_2, \quad (13_2)$$

so folgt nunmehr aus

$$\delta(J - J^*) = \left(\frac{1}{\omega} - \frac{1}{\omega^*} \right) \delta E = c_2 \delta E$$

durch Integration

$$J - J^* = c_1 + c_2 E, \quad (14)$$

¹⁾ N. BOHR, Gouthrie Lecture, Proc. Phys. Soc. London S. 275. 1923; vgl. auch M. BORN, Vorlesungen über Atommechanik.

was offenbar mit der RYDBERG-RITZschen Formel (4) äquivalent ist. Umgekehrt folgen natürlich aus dieser Formel in erster und zweiter Näherung die Relationen (13₁) und (13₂), von denen die letztere eine einfache kinematische Bedeutung der Ritzkonstante ergibt.

Bei einer näheren Deutung der Serienterme der verschiedenen Elemente mittels des Zentralkraftmodelles ist es, wie BOHR¹⁾ hervorgehoben hat, zweckmäßig, zweierlei Typen von Zentralbahnen zu unterscheiden, zwischen denen allerdings auch Übergangsformen vorkommen; nämlich Bahnen erster Art, bei denen das Elektron stets außerhalb des Atomrestes verbleibt und die zusätzliche Zentralkraft stets relativ klein bleibt; und Bahnen zweiter Art oder „Tauchbahnen“, bei denen das Leuchtelektron — allerdings während einer relativ zu seinem ganzen Umlauf kurzen Zeit — in das Gebiet des Atomrestes eindringt. Wir werden im folgenden diese beiden Bahntypen nacheinander betrachten, wobei sich zugleich Kriterien für das Vorhandensein des einen oder des anderen Bahntypus aus den empirischen Gesetzmäßigkeiten der Termwerte ergeben werden. Dabei wird auch die Frage nach der absoluten Festlegung der Hauptquantenzahlen zu erörtern sein.

Zur vorläufigen Orientierung sei noch bemerkt, daß die hier betrachteten, durch die beiden Quantenzahlen n und k gekennzeichneten Terme, in Wirklichkeit im allgemeinen noch in mehrere verhältnismäßig eng nebeneinander liegende Terme zerfallen. Auf diese Komplexstruktur der Spektren und den mit ihr eng verknüpften Umstand, daß die Spektraltermine eines Atoms oft in mehrere Systeme zerfallen (dies wurde bereits oben beim Heliumspektrum erwähnt und auch die Spektraltermine der Erdalkalien bilden zwei Systeme), kommen wir weiter unten (Ziff. 35 und die folgenden) noch zurück.

29. Zentralbahnen erster Art. Polarisierbarkeit des Atomrestes. Bahnen erster Art können als schwach gestörte Keplerbahnen mit einer langsamen Perikeldrehung in der Bahnebene beschrieben werden, bei denen das Leuchtelektron wesentlich außerhalb des Gebietes des Atomrestes verbleibt. Sie treten jedenfalls dann auf, wenn die aus dem Parameter gemäß Gleichung (56) Ziff. 21 geschätzte Minimaldistanz des Elektrons vom Kern die Dimensionen des Atomrestes wesentlich übertrifft. Erstere ist bei nicht allzu kreisähnlichen Ellipsen ungefähr gleich dem halben Parameter, während Abschätzungen für die Dimensionen des Atomrestes auf verschiedenem Wege, z. B. aus den Ergebnissen der Gittertheorie, gewonnen werden können. Es ergeben sich so z. B. für die edelgasähnlichen Atomreste der Alkalien und der Erdalkalitionen von Na bis Cs bzw. von Mg⁺ bis Ba⁺ mit der Ordnungszahl schwach anwachsende Werte zwischen 1,5 und 3 Wasserstoffradien. Hieraus und aus dem Verlauf der Serienterme kann man schließen, daß bei Li sicher alle Terme mit $k \geq 2$, bei Na und K, ebenso bei den folgenden Elementen Mg, Ca und ihren Ionen alle Terme mit $k \geq 3$ und schließlich bei den Elementen Rb, Cs; Sr⁺, Ba⁺; Sr, Ba die Terme mit $k \geq 4$ noch Bahnen erster Art entsprechen.

Um die genaueren Werte der effektiven Quantenzahlen dieser Spektraltermine zu deuten, haben BORN und HEISENBERG²⁾, HARTREE³⁾ und SCHRÖDINGER⁴⁾ wesentlich die aus der induzierten elektrischen Polarisierung des Atomrestes sich ergebenden Anziehungskräfte herangezogen, auf deren Bedeutung bereits BOHR⁵⁾

1) N. BOHR, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 228. 1923.

2) M. BORN u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 388. 1924.

3) D. R. HARTREE, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 21, S. 625. 1923; Bd. 22, S. 409 u. 464. 1914; Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 106, S. 552. 1924.

4) E. SCHRÖDINGER, Ann. d. Phys. Bd. 77, S. 43. 1925.

5) N. BOHR, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 228. 1923.

hingewiesen hatte. Ist der Atomrest einem homogenen elektrischen Feld der Stärke \mathfrak{E} ausgesetzt, so wird in ihm ein Moment

$$\mathfrak{M} = \alpha \mathfrak{E}$$

parallel und gleichgerichtet zu \mathfrak{E} induziert, wenn α die sog. Polarisierbarkeit bedeutet. Sieht man nun näherungsweise das Feld des Leuchtelektrons am Ort des Atomrestes als homogen an und setzt demnach seine Stärke gleich $\frac{e}{r^2}$, rechnet man ferner auch hier mit dem Wert von α für zeitlich konstante Felder, so entsteht im Atomrest ein stets auf das äußere Elektron zu gerichtetes Dipolmoment vom Betrag $M = \alpha \frac{e}{r^2}$. Ein auf das äußere Elektron zu gerichteter Dipol mit dem Moment M übt nun auf dieses eine Anziehungskraft der Stärke $\frac{2Me}{r^3}$ aus, die demnach in unserem Fall gleich wird $\frac{2\alpha e^2}{r^5}$. Die potentielle Energie dieser Anziehungskraft ist also gleich

$$V(r) = -\frac{\alpha e^2}{2r^4}. \quad (15)$$

Für hinreichend weit außen befindliche Bahnen (großes k), wo $V(r)$ relativ klein ist, kann man zu α^2 proportionale Terme vernachlässigen, und es ist der zum wasserstoffähnlichen Term

$$\frac{p^2 R h}{n^2} \quad (p = \text{gesamte Ladungszahl des Atomrestes})$$

hinzutretende Energiebetrag einfach gleich dem Mittelwert von (15) über die Keplerbewegung. Dieser ergibt sich zu

$$\Delta E = -\frac{R h}{a_1^3} \frac{3n^2 - k^2}{2n^5 k^5} Z^4 \alpha, \quad (16)$$

wenn mit a_1 wieder der Radius der einquantigen Wasserstoffbahn bezeichnet wird. Man kann dies auch in die RYDBERG-RITZSCHE Form (3)

$$E = -\frac{p^2 R h}{\left(n + \delta_1 + \frac{\delta_2}{n^2}\right)^2}$$

umschreiben, wobei sich mit konsequenter Vernachlässigung höherer Potenzen von α für δ_1 und δ_2 die Werte ergeben

$$\delta_1 = -\frac{3p^2 \alpha}{4a_1^3 k^5}, \quad \delta_2 = \frac{p^2 \alpha}{4a_1^3 k^3}. \quad (17)$$

Der Vergleich mit den Beobachtungen bei den genannten alkalischen Spektren hat nun zunächst ergeben, daß innerhalb einer Serie die aus den empirischen Termwerten gemäß (16) berechneten α -Werte gut konstant sind, das Verhältnis δ_1/δ_2 wird durch (17) richtig wiedergegeben. Dies spricht zugunsten der Proportionalität der Anziehungskraft mit $1/r^5$.

Von den α -Werten ist zu erwarten, daß sie einen gesetzmäßigen Gang mit p bei Vergleich von Spektren gleicher Elektronenzahl zeigen. Und zwar ergibt sich durch eine einfache Dimensional Betrachtung α als annähernd proportional zur dritten Potenz des Radius des Atomrestes, also, da dieser proportional $\frac{1}{Z_{\text{eff}}}$ ist, $\propto Z_{\text{eff}}^{-3}$. Hierin ist Z_{eff} eine effektive Kernladungszahl. Auf empirischem

Weg fanden BORN und HEISENBERG für diese z. B. in der natriumähnlichen Reihe den Wert $p + 4$ ($p = 1$ für das Na-Bogenspektrum, $p = 2$ für das Mg-Funkenspektrum usw.). Es ergab sich nun auf Grund dieses Gesetzes

$$\alpha = CZ_{\text{eff}}^{-3} \quad (18)$$

nur dann Übereinstimmung mit auf andere Weise (Refraktionskonstanten der Ionen und Edelgase) bestimmten α -Werten, wenn in (15) oder (17) für k halbzahlige Werte, nämlich $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$, ... bei den s -, p -, d -, ... Termen verwendet wurden. Es würde dies eine Durchbrechung der Vorschriften der Theorie der Periodizitätssysteme für die Berechnung der Energiewerte der stationären Zustände einer Zentralbewegung bedeuten.

Die Zuverlässigkeit dieses Ergebnisses wird jedoch stark in Frage gestellt durch die Feststellung von HARTREE und SCHRÖDINGER, daß für verschiedene Termfolgen beträchtlich verschiedene Werte von α benutzt werden müssen, um Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erreichen. Und zwar wächst der absolute Betrag $|\delta_1|$ der Rydbergkorrektur rascher bei abnehmendem k an, als nach (17) zu erwarten wäre. So muß z. B. bei Li für die p -Terme ein wesentlich größerer Wert von α angenommen werden als für die d -Terme, analog bei den d -Termen des Na ein größeres α als bei den f -Termen. Wir wollen dies mit SCHRÖDINGER dahin interpretieren, daß bei der Berechnung des induzierten Dipolmomentes des Atomrestes in Wirklichkeit die Inhomogenität des vom Leuchtelektron herrührenden Feldes wesentlich berücksichtigt werden muß. Dieses rasche Anwachsen der Polarisationskräfte bei abnehmendem k bewirkt, daß auch die Bahnen erster Art mit nicht zu großen Werten von k dem Kern bereits wesentlich näherkommen können als eine Keplerbahn mit dem gleichen Wert von k . Dieser Umstand spielt bei der Frage, ob zu einem bestimmten Spektralterm eine Bahn erster oder zweiter Art gehört, eine wesentliche Rolle und kann sogar zu einem allmählichen Übergang des einen Bahntypus in den anderen führen¹⁾. Bei Li ergibt sich übrigens, wie BOHR betont, das interessante Resultat, daß schon bei Zugrundelegung des aus den p -Termen entnommenen α -Wertes auf Grund des Zentralkraftmodelles keine 1_1 -Bahn außerhalb des Bereiches des Atomrestes möglich sein kann.

Wir heben besonders hervor, daß bei den hier betrachteten Bahnen erster Art bei Spektren von Atomen gleicher Elektronenzahl mit wachsendem Ionisationsgrad des Atomrestes die effektiven Quantenzahlen abnehmen, also wasserstoffunähnlicher werden. Der Absolutwert von δ_1 wächst nämlich nach (17) und (18) zugleich mit p , da bei den hier in Frage kommenden p -Werten das Wachsen von p^2 viel stärker ist als die Abnahme von α infolge des Anwachsens von Z_{eff}^3 . Z. B. nehmen bei der in Ziff. 28 erwähnten Reihe der Spektren von Na I, Mg II, Al III, Si IV die effektiven Quantenzahlen der d - und f -Terme ab. In der folgenden Ziff. 30 wird gezeigt werden, daß bei den eindringenden Bahnen der entgegengesetzte Gang der effektiven Quantenzahlen mit der Kernladung vorhanden ist, so daß das erwähnte Verhalten als Kriterium für Bahnen erster Art angesehen werden kann (vgl. die dort gegebene Tab. 2 und Abb. 9).

In den bisher besprochenen Fällen war α stets positiv, das induzierte elektrische Moment mit der angreifenden Feldstärke gleichgerichtet, eine Anziehungskraft hervorrufend. In der Tat gibt es nur ganz wenige Ausnahmen von der Regel, daß die effektive Quantenzahl immer kleiner ist als die Hauptquantenzahl. Diese betreffen erstens die p -Terme des Parheliumspektrums und zweitens

¹⁾ Es läßt sich schwer beurteilen, ob in der Arbeit von F. HUND (ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 405. 1924), die sich mit der Frage der Unterscheidung von Bahnen erster und zweiter Art beschäftigt, der hier hervorgehobene Umstand genügend beachtet ist.

einige d - und f -Terme des Na und Li mit großen Hauptquantenzahlen. Ob bei den letztgenannten Termen das Überschreiten der Hauptquantenzahl durch die effektive Quantenzahl tatsächlich real und nicht durch Beobachtungsfehler vorgetäuscht ist, ist zwar nicht völlig sichergestellt, aber immerhin wahrscheinlich. Die physikalische Ursache dieser Erscheinung sowie der mit dieser verwandten unregelmäßigen Schwankungen der Werte von $n - n^*$ in den d - und f -Termen einiger Spektren¹⁾ ist zur Zeit noch unbekannt. Andere Fälle, wo $n^* > n$, also bei Deutung durch ein induziertes Dipolmoment des Atomrestes dieses der Feldstärke entgegengerichtet und α negativ, sind kürzlich von SCHRÖDINGER²⁾ in prinzipiell sehr bedeutungsvoller Weise aufgeklärt worden. Es ist nämlich zu beachten, daß das Feld des Leuchtelektrons ein Wechselfeld ist und die Polarisierbarkeit α des Atomrestes, wie die Dispersionserscheinungen zeigen, von der Frequenz des äußeren Feldes abhängt (vgl. Ziff. 16). Diese Abhängigkeit wird dann merklich, wenn die Frequenz des einwirkenden Feldes in die Nähe einer Resonanzfrequenz des Atomrestes kommt und an den Resonanzstellen selbst erfolgt anomale Dispersion und Vorzeichenumkehr von α . Indem nun SCHRÖDINGER die Frequenzen des äußeren Feldes mit den vom betrachteten Term ausgehenden Emissionsfrequenzen des Leuchtelektrons, die Resonanzstellen des Atomrestes annähernd mit den Absorptionsfrequenzen des freien Atomrestes (höher ionisierten Atoms) identifizierte, gelangte er zu einer Deutung der Anomalien im Gang der f -Terme des Al⁺ (Al II). Resonanz ist hier vorhanden, wenn die Frequenz $\nu = (3d) - (nf)$ von Al⁺ mit der Frequenz $(1s) - (2p)$ von Al⁺⁺ (Al III) übereinstimmt. Die aus den empirischen Werten von n^* gemäß (16) berechneten α -Werte zeigen in der Tat in der Nähe der letztgenannten Frequenz einen Verlauf, der dem des Brechungsindex in der Nähe der Resonanzfrequenz äußerst ähnlich ist, insbesondere erfolgt an der kritischen Stelle Vorzeichenumkehr von α . Ein analog zu deutendes Verhalten zeigen auch die f -Terme von Si III.

30. Eindringende Bahnen. Anwachsen ihrer Hauptquantenzahl mit der Atomnummer. Der am Beginn der vorigen Ziffer erwähnte Vergleich der Periheldistanz der Zentralbahn vom Kern mit den Dimensionen des Atomrestes führt zu dem Schluß, daß, von der zweiten Periode des natürlichen Systems angefangen, bei den Alkalien und Erdalkalien die den s - und p -Termen entsprechenden Bahnen wesentlich in das Gebiet des Atomrestes eindringen. Bei den Elementen Li, Be der ersten Periode verlaufen, wie bereits erwähnt, die Bahnen mit $k = 2$ weit außerhalb des Atomrestes, während die den s -Termen dieser Atome entsprechenden Bahnen mit $k = 1$ als Übergangsform zwischen Bahnen erster und zweiter Art angesehen werden können.

Daß der in Rede stehende Tauchbahntypus für die Deutung der s -Terme der Alkalien herangezogen werden kann, wurde zunächst von SCHRÖDINGER³⁾ gezeigt, der seiner Betrachtung Einfachheit halber für den Atomrest das Modell einer geladenen Kugelschale zugrunde legte. Eine systematische Verwertung der Tauchbahnen verdankt man BOHR⁴⁾, in dessen Theorie des periodischen Systems diese Art von Bahnen eine entscheidende Rolle spielt. Wir wollen auf den Zusammenhang mit dem natürlichen System in der folgenden Ziffer genauer eingehen und hier mehr die Beziehung zu den spektroskopischen Tatsachen in den Vordergrund stellen.

¹⁾ Vgl. hierzu A. SOMMERFELD, *Atombau*, 4. Aufl., VIII. Kap., § 8, S. 679.

²⁾ E. SCHRÖDINGER, *Ann. d. Phys.* Bd. 77, S. 43. 1925.

³⁾ E. SCHRÖDINGER, *ZS. f. Phys.* Bd. 4, S. 347. 1921.

⁴⁾ Eine vorläufige Publikation der Hauptresultate der Theorie ist von N. BOHR in *Nature* Bd. 107, S. 104 u. Bd. 108, S. 208. 1921 gegeben, die genauere Ausführung in *ZS. f. Phys.* Bd. 9, S. 1. 1922 [= 3. Aufs. der „Drei Aufsätze über Spektren und Atombau“]; und *Ann. d. Phys.* Bd. 74, S. 228. 1923.

BOHR hat vor allem betont, daß für den Energiewert einer in das Gebiet des Atomrestes eindringenden Bahn nicht nur der Wert der Hauptquantenzahl des Serienelektrons, sondern auch die Werte der Hauptquantenzahlen der Elektronen des Atomrestes ausschlaggebend sind. Man erkennt dies am einfachsten am folgenden, gegenüber der Wirklichkeit etwas vereinfachten, für qualitative Schlüsse aber durchaus zuverlässigen Bild des Zentralkraftfeldes. Man nehme an, daß außerhalb des Atomrestes auf das Leuchtelektron allein die COULOMBSche Kraft $\phi e^2/r^2$ wirkt, die der Gesamtladung ϕe des Atomrestes entspricht, während innerhalb desselben auf das Leuchtelektron dieselbe Kraft wirkt wie auf ein Elektron des Atomrestes in der gleichen Entfernung r vom Kern.

Es besteht dann die Bahn im Gebiete außerhalb des Atomrestes aus kongruenten elliptischen Schleifen, die um einen bestimmten Winkel gegeneinander verdreht sind. Daß diese Schleifen genau kongruent sind, bedeutet physikalisch, daß erstens eine bleibende Übertragung von Energie vom Atomrest auf das Elektron während seines Durchganges durch dessen Gebiet nicht stattgefunden hat. Es wäre dies zwar nach der Mechanik keineswegs mit so großer Genauigkeit, wie es tatsächlich der Fall ist, zu erwarten, kann aber mit dem elastischen Verlauf des Stoßes zwischen Elektron und Atom, wenn dessen Anfangsenergie kleiner ist als die Anregungsenergie, in natürliche Verbindung gebracht werden; es ist nämlich zu erwarten, daß es keinen wesentlichen Unterschied bedingt, ob das Elektron aus dem Unendlichen oder aus endlicher Entfernung in das Gebiet des Atomrestes gelangt. Zweitens findet auch keine bleibende Übertragung von Drehimpuls auf das Leuchtelektron bei seinem Durchgang durch das Innere des Atomrestes statt. Dies hängt direkt zusammen mit der Auswahlregel $\Delta k = \pm 1$ für die Impulsquantenzahl, die ja auf Grund des Korrespondenzprinzips als Bewegungstypus eine rein periodische Bewegung mit überlagerter gleichförmiger Präzession des Perihels fordert. Auf Grund des angenommenen Bildes des Zentralkraftfeldes läßt sich offenbar ferner die Größe der Halbachse a der äußeren Schlingen direkt aus der Energie der Bahn entnehmen; dies ist damit gleichbedeutend, daß diese Halbachse mit der effektiven Quantenzahl in einer zu Ziff. 20, Gleichung (30) analogen Weise zusammenhängt:

$$a = a_1 \frac{n^{*2}}{\phi}$$

(a_1 = Wasserstoffradius, ϕ = Ladungszahl des Atomrestes).

Nun teilen wir das radiale Phasenintegral über die wirkliche Bahn S

$$(n - k) h = \oint_S \phi_r dr$$

in zwei Teile, die der inneren Schlinge S_i und der äußeren Schlinge S_a entsprechen. Ferner ergänzen wir die äußere Keplerschleife zu einer vollen Keplerellipse, deren innerer Teil S_i^* demnach nicht wirklich vom Elektron durchlaufen wird, und bilden das radiale Phasenintegral auch über diese Keplerellipse S^* , das offenbar den Wert hat

$$(n^* - k) h = \oint_{S^*} \phi_r dr.$$

Da der Teil S_a beiden Integralen gemeinsam ist, folgt durch Subtraktion

$$(n - n^*) h = \int_{S_i} \phi_r dr - \int_{S_i^*} \phi_r dr. \quad (19)$$

Diese inneren Schlingen sind nun für die Bahnen mit gleichem k , also gleichem

Parameter, nahezu dieselben. Man sieht daher hier unmittelbar die annähernde Konstanz von $n - n^*$ ein, die in der Rydbergformel zum Ausdruck kommt.

Nun nützen wir die Annahme aus, daß auf dem inneren Bahnteil das Elektron demselben Kraftfeld ausgesetzt ist wie ein Elektron des Atomrestes. Wir vergleichen zu diesem Zweck die Bahn des Leuchtelektrons mit der Bahn derjenigen Elektronen des Atomrestes, die von allen Atomrestelektronen mit demselben k -Wert wie das äußere Elektron den größten Wert \bar{n} der Hauptquantenzahl besitzen. Es gilt nun im Innern des Atomrestes wegen

$$p_r^2 = 2mW - \frac{\bar{p}_r^2}{r^2} + 2mE_{\text{pot}},$$

für die Differenz von p_r des Leuchtelektrons und \bar{p}_r des Atomrestelektrons offenbar

$$p_r^2 - \bar{p}_r^2 = 2m(W - \bar{W}),$$

wenn mit W und \bar{W} die Energiekonstanten des Leuchtelektrons und des Atomrestelektrons bezeichnet werden. Da nun für den Maximalwert von r des Atomrestelektrons $\bar{p}_r = 0$, aber $p_r > 0$ ist, folgt $W > \bar{W}$ also für alle r der inneren Schleife $p_r > \bar{p}_r$, folglich

$$\int_{S_i} p_r dr > \oint \bar{p}_r dr$$

oder

$$\int_{S_i} p_r dr > (\bar{n} - k)h. \quad (20)$$

Erst recht gilt daher für die ganze Bahn

$$\oint p_r dr > (\bar{n} - k)h,$$

d. h.

$$n > \bar{n}. \quad (21)$$

Die Hauptquantenzahl einer Tauchbahn muß größer sein als die Hauptquantenzahlen der im Atomrest vorhandenen Bahnen mit dem gleichen Wert von k .

Zu einer ersten groben Abschätzung der effektiven Quantenzahl, die jedoch nur dann näherungsweise richtig ist, wenn das Kraftfeld im Gebiet des Atomrestes groß ist gegen das Kraftfeld im Außengebiet, gelangt man, wenn man in (19) das Integral über die innere Schleife S^* der Keplerellipse vernachlässigt und das Integral über die innere Schleife der wirklichen Bahn ersetzt durch das entsprechende Integral über die Bahn des Atomrestelektrons mit dem gleichen k ; die letztere Annahme kommt darauf hinaus, in (20) den Unterschied der linken und der rechten Seite zu vernachlässigen. Wir erhalten demnach bei dem angegebenen Verfahren $n - n^* = \bar{n} - k$ oder

$$n^* = n - \bar{n} + k. \quad (22)$$

Betrachten wir nun die den s - und p -Termen der Alkalien entsprechenden stationären Zustände, von denen bereits hervorgehoben wurde, daß sie zu eindringenden Bahnen gehören, etwas näher. Beim Li zeigt zunächst der empirische Wert des tiefsten s -Termes, daß er unmöglich zu einer mit den bereits vorhandenen zwei 1_1 -Elektronen des Atomrestes äquivalenten 1_1 -Bahn gehören kann, da er sonst einen viel kleineren Wert haben müßte. Da ferner eine weiter außen befindliche 1_1 -Bahn, wie in der vorigen Ziffer bemerkt wurde, infolge der Polarisationskräfte nicht möglich ist, muß der tiefste s -Term von Li einer 2_1 -Bahn entsprechen. Daß die p -Terme bei Li, im Gegensatz zu den übrigen Alkalien, Bahnen erster Art entsprechen und ihre Hauptquantenzahlen daher mit $n = 2$ beginnen, wurde bereits in der vorigen Ziffer besprochen. Beim Na enthält

nun der Atomrest sicher 2_1 - und 2_2 -Bahnen, bei K 3_1 - und 3_2 -, bei Rb 4_1 - und 4_2 -, bei Cs 5_1 - und 5_2 -Bahnen, wie sich aus der in der folgenden Ziffer näher besprochenen BOHRschen Systematik des periodischen Systems der Elemente ergibt. Da die Abschätzung der Bahndimensionen bei den s - und p -Termen dieser Elemente ergibt, daß die betreffenden Bahnen Tauchbahnen sind, folgt zunächst

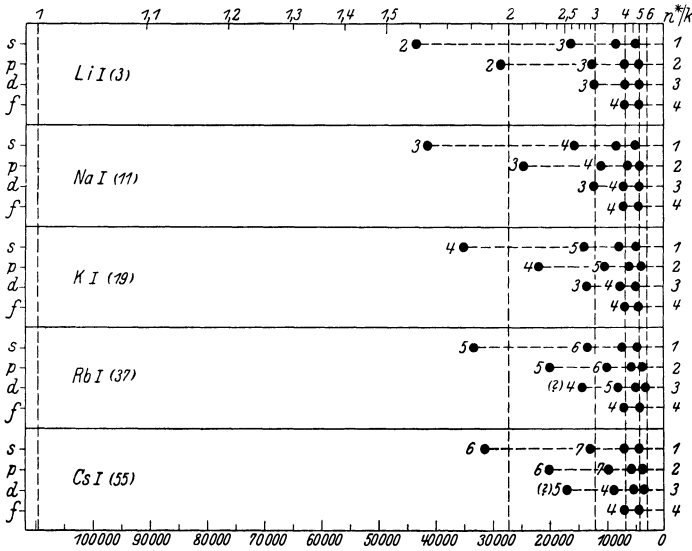


Abb. 6. Spektraltermine der Alkalibogenspektren.

aus (21), daß die Hauptquantenzahlen der betreffenden Zustände dieser Elemente mit wachsender Ordnungszahl anwachsen müssen. Für die s - und p -Terme von Na, K, Rb, Cs gilt daher der Reihe nach $n \geq 3$, $n \geq 4$, $n \geq 5$, $n \geq 6$.

Die Abschätzung (22) zeigt dann weiter, daß dieses regelmäßige Anwachsen der Hauptquantenzahl nicht unvereinbar ist mit dem nur schwachen Anwachsen der effektiven

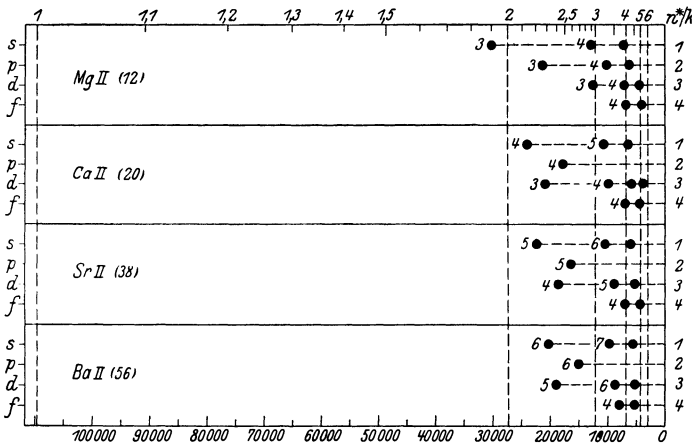


Abb. 7. Spektraltermine der Erdalkalifunkenspektren.

Quantenzahlen mit der Ordnungszahl. Diese liegt in der Tat bei allen betrachteten Elementen für den tiefsten s -Term zwischen 1,5 und 2, für den tiefsten p -Term zwischen 2 und 2,5. Die rechte Seite von (22) ergibt andererseits für diese tiefsten Terme, bei denen $n - \bar{n} = 1$ ist, für die effektiven Quantenzahl beim s -Term ($k=1$) $n^* = 2$, beim p -Term ($k=2$) $n^* = 3$. Bemerkt sei noch, daß bei halbzahliger Wahl der k -Werte aus (22) offenbar kleinere Werte von n^* folgen würden. Diese nur sehr grobe Abschätzung der effektiven Quantenzahl ist jedoch wohl kaum ausreichend, um zwischen halbzahligem und ganzzahligem k zu entscheiden. Soviel können wir aber mit BOHR aus dieser Abschätzung entnehmen, daß das zugrunde gelegte Zentralkraftmodell des Atoms trotz ständig anwachsender Hauptquantenzahl der Zustände homologer Elemente mit wachsender Atomnummer dennoch zu annähernd ähnlichen Eigenschaften dieser Zustände führt.

In den Abbildungen 6, 7 und 8 sind im Anschluß an die von BOHR¹⁾ gegebenen Tafeln die Termwerte der Alkalibogenspektren, Erdalkalifunkenspektren und Erdalkalibogenspektren angeführt. Bei letzteren sind die verschiedenen n_k -Terme entsprechend den beiden vorhandenen Termsystemen doppelt, dagegen ist auf Berücksichtigung der Komplexstruktur verzichtet. Die Abstände der Terme entsprechen der Skala der Wellenzahlen

und sind bei den Funkenspektren noch durch 4 dividiert entsprechend der Darstellung (5); am oberen Rande der Tafel findet sich auch eine Skala der effektiven Quantenzahlen eingezeichnet.

Was die angegebenen Werte der Hauptquantenzahlen betrifft, so ist zunächst zu bemerken, daß der Charakter der d -Termen $k = 3$ von Rb und Cs entsprechenden Bahnen zweifelhaft ist. Sind sie Tauchbahnen, so muß ihre Hauptquantenzahl bei Rb mit $n = 4$, bei Cs

mit $n = 5$ beginnen, da, wie aus der folgenden Ziffer erhellen wird, in den Atomresten dieser Elemente 3_3 -Bahnen bei Rb und 4_3 -Bahnen bei Cs als vorhanden angenommen werden müssen. Jedoch muß auch als möglich in Betracht gezogen werden, daß es sich bei den tiefsten d -Termen dieser Elemente um 3_3 -Bahnen erster Art handelt, die ganz außerhalb des Gebietes des Atomrestes verlaufen. Während von BOHR die letztere Möglichkeit angenommen wird, möchten wir aus in der folgenden Ziffer zu besprechenden systematischen Gründen der zuerst erwähnten Möglichkeit den Vorzug geben. Die betreffenden Zahlen sind in den Tafeln mit einem Fragezeichen versehen. Bei den entsprechenden Termen der Spektren von Sr, Sr⁺ und Ba, Ba⁺ ist es jedoch nicht zweifelhaft, daß wir es bei den d -Termen mit Tauchbahnen zu tun haben und die Hauptquantenzahlen die angegebenen Werte haben. Von diesem fraglichen Fall abgesehen, gilt überdies stets, daß die Hauptquantenzahlen der Terme der Erdalkalibogen- und Funkenspektren dieselben sind wie die der entsprechenden Terme des Bogenspektrums des vorausgehenden Alkalimetalls. Ein besonderer Umstand ist jedoch, daß der tiefste s -Term in den Erdalkalibogenspektren nur im Einfachtermssystem vorhanden ist, während er im Tripletsystem fehlt. Die theoretische Deutung hiervon wird in Ziff. 47 erörtert.

¹⁾ N. BOHR, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 228. 1923.

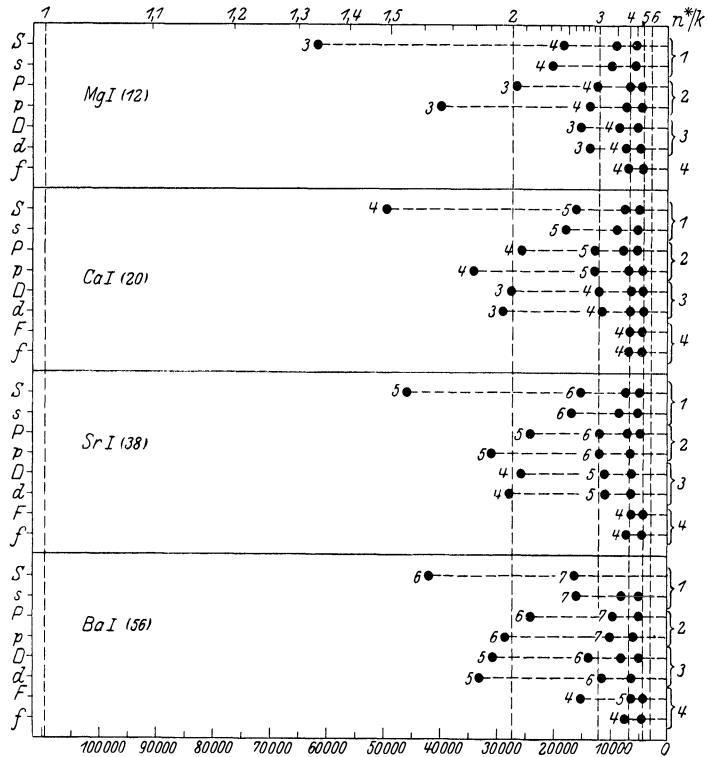


Abb. 8. Spektraltermen der Erdalkalibogenspektren.

Wir müssen nun noch das Verhältnis der Spektren von Atomen gleicher Elektronenzahl, aber verschiedener Gesamtladung näher ins Auge fassen. In der vorigen Ziffer wurde bereits hervorgehoben, daß die effektiven Quantenzahlen der Terme solcher Spektren bei Bahnen erster Art mit wachsender Ladung des Atoms abnehmen. Bei Tauchbahnen hingegen müssen die effektiven Quantenzahlen homologer Terme bei gleichbleibender Elektronenzahl und wachsender

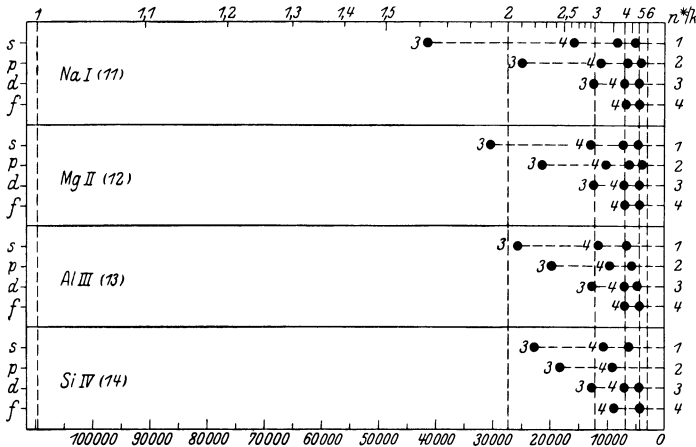


Abb. 9. Spektralenergieniveaus der natriumähnlichen Atomionen.

Kernladung zunehmen. In der Tat wird ja in dem Maße, als die Kernladung zunimmt, der relative Unterschied zwischen dem Kraftfeld im Außengebiet und im Inneren des Atomrestes zusehends geringer [wobei die Abschätzung (22) der effektiven Quantenzahl versagt], und daher müssen sich die energetischen Verhältnisse denen

des Atoms mit einem Elektron nähern, n^* rückt an n heran. Es kann daher dieses Verhalten, wie PASCHEN hervorgehoben hat, als Kriterium für Bahnen erster oder zweiter Art herangezogen werden. Es läßt sich dies sehr schön am Beispiel der natriumähnlichen Reihe Na, Mg⁺, Al⁺⁺, Si⁺⁺⁺ zeigen. Die effektiven Quantenzahlen der p - und d -Terme dieser Spektren, die den in Ziffer 28 zitierten Arbeiten von PASCHEN und FOWLER entnommen sind,

Tabelle 2. Effektive Quantenzahlen in Abhängigkeit von der Atomnummer.

	Na I	Mg II	Al III	Si IV
3 s	1,627	1,902	2,074	2,195
4 s	2,642	2,920	3,092	3,212
5 s	3,647	3,925	4,097	4,217
3 p ₁	2,117	2,265	2,370	2,450
4 p ₁	3,133	3,287	3,392	3,471
5 p ₁	4,138	4,294	4,399	3,478
3 d	2,989	2,969	2,949	2,935
4 d	3,987	3,961	3,938	3,922
5 d	4,986	4,958	4,933	4,917
4 f	3,9984	3,9965	3,9957	3,9955
5 f	4,9982	4,9959	4,9949	4,9939

sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt, ferner sind in der Abbildung 9 die Terme dieser Spektren wiedergegeben. Man sieht, wie bei den s - und p -Termen, die Tauchbahnen entsprechen, die Werte von n^* mit wachsender Kernladung zunehmen, während sie bei den zu Bahnen erster Art gehörigen d - und f -Termen abnehmen.

Ein anderes Beispiel des Verhaltens von Bogen- und Funkenspektren von Atomen gleicher Elektronenzahl, das von größerer prinzipieller Bedeutung ist, bietet der Vergleich der Spektren von K ($Z = 19$)

und Ca⁺ ($Z = 20$) dar. Im Kalium-Spektrum ist die 3_3 -Bahn noch von erster Art, man sieht jedoch aus Abb. 6 und 7, wie die Abnahme der effektiven Quantenzahl des $3d$ -Termes beim Übergang zum Ca⁺ so groß ist, daß dieser Term hier den tiefsten p -Term (4_2) bereits „überholt“ hat: während dieser im KI-Spektrum noch größer ist als der 3_3 -Term, ist er im Ca II-Spektrum bereits kleiner. Dies ist dadurch zu erklären, daß diese Bahn hier durch

die Polarisationskräfte bereits in das Gebiet des Atomrestes, das ja 3_1 - und 3_2 -Bahnen enthält, hineingezogen wird. Es muß ja bei zunehmender Kernladung die Energie des 3_3 -Zustandes wasserstoffähnlich werden, also sich dem der 3_1 - und 3_2 -Zustände annähern, während der 4_2 -Bahn bei größer werdender Kernladung eine beträchtlich größere Energie zukommen muß. Wir können überdies mit BOHR extrapolieren, daß im zweifach geladenen Ion des folgenden Elementes Skandium (Sc^{++}) die 3_3 -Bahn sogar die 4_1 -Bahn überholt hat, also dem Normalzustand des Atoms entsprechen wird. Ähnliches gilt von der 4_3 -Bahn im Verhältnis zur 5_1 - und 5_2 -Bahn bei den Atomen Rb, Sa^+ , Y^{++} der entsprechenden Elemente der vierten Periode des natürlichen Systems und der 5_3 -Bahn im Verhältnis zur 6_1 - und 6_2 -Bahn in den Spektren Cs I, Ba II, La III der ersten drei Elemente der sechsten Periode.

Allgemein können wir sagen: Das Eindringen der Bahnen in das Gebiet des Atomrestes begünstigt energetisch die Bahnen mit kleinem k vor denen mit großem k , und es kann daher vorkommen, daß von zwei Zuständen derjenige mit größerer Hauptquantenzahl die kleinere Energie besitzt (also tiefer liegt), wenn ihm ein kleinerer Wert von k zukommt als dem anderen Zustand. Betrachtet man aber diese Zustände (mit den ins Auge gefaßten Werten von n und k) bei gleicher Elektronenzahl und anwachsender Kernladung, so müssen die energetischen Verhältnisse schließlich wieder wasserstoffähnlich werden und es muß daher ein Punkt kommen, wo der Zustand mit der kleineren Hauptquantenzahl den anderen überholt und tiefer zu liegen kommt. Dieser Sachverhalt ist für die BOHRSCHE Theorie des periodischen Systems entscheidend.

Eine genauere Formulierung des Zusammenhanges zwischen homologen Bogen- und Funkenspektren konnte wenigstens bei alkaliähnlichen Atomen durch einen weiteren Ausbau des Zentralkraftmodelles erzielt werden. Zunächst hat VAN URK¹⁾ in Weiterbildung der ursprünglichen Betrachtung von SCHRÖDINGER gezeigt, daß man die s - und p -Terme des Natriumspektrums unter Zugrundelegung der von BOHR angenommenen Werte der Hauptquantenzahl gut darstellen kann, wenn man für den Atomrest das Modell einer gleichförmig geladenen Kugelschale mit dem Radius $1,358 a_0$ ($a_0 =$ Wasserstoffradius) verwendet²⁾. Eine beträchtlich genauere Darstellung des Natriumspektrums erreichten FUES³⁾ und HARTREE⁴⁾ durch ein empirisch ermitteltes Zentralkraftfeld, auf dessen theoretische Herleitung verzichtet wird. Man kann die potentielle Energie dieses Kraftfeldes in der Form schreiben

$$E_{\text{pot}} = -\frac{Z(r)e^2}{r},$$

worin die effektive Kernladung $Z(r)$ von ihrem vollen Betrag in Kernnähe bis zur früher mit p bezeichneten Gesamtladungszahl des Atomrestes im Außengebiet stetig abnimmt. Der Wert der auf diese Weise erreichten Darstellung der Terme liegt nun eben darin, daß er eine Voraussage über die Terme der homologen Funkenspektren erlaubt. Man kann nämlich versuchen, die Funktion $Z(r)$ in der Form zu schreiben

$$Z(r) = p + f\left(\frac{r}{r_0}\right),$$

worin r_0 eine die Dimensionen des Atomrestes repräsentierende Größe darstellt. Es ist daher die Funktion $Z(r)$ für die Funkenspektren von Atomen gleicher Elek-

¹⁾ TH. VAN URK, ZS. f. Phys. Bd. 13, S. 268. 1923.

²⁾ Die sich auf das Kugelschalenmodell beziehenden Formeln sind zusammengestellt bei A. SOMMERFELD u. G. WENTZEL, Hand. d. Radiol., Bd. VI.

³⁾ E. FUES, ZS. f. Phys. Bd. 11, S. 364. 1922; Bd. 12, S. 1. 1922; Bd. 13, S. 211. 1923.

⁴⁾ R. HARTREE, l. c. Fußnote 3, S. 174.

tronenzahl aus der empirisch ermittelten Funktion $Z(r)$ des Bogenspektrums der betreffenden Reihe durch eine Ähnlichkeitstransformation ableitbar. Bei der Ermittlung des Verhältnisses der Größen r_0 für diese Spektren sind von FUES die Röntgenterme in sinngemäßer Weise herangezogen worden. Man kann auch, entsprechend der umgekehrten Proportionalität der Bahndimensionen mit der Kernladung in den stationären Zuständen eines wasserstoffähnlichen Atoms den Ansatz

machen $r_0 = \frac{c}{Z-s}$ (c, s -Konstanten). Eigentlich müßte man aus der natriumähnlichen Reihe die Funktion $f\left(\frac{r}{r_0}\right)$ in zwei Teile $f_1\left(\frac{r}{r_1}\right) + f_2\left(\frac{r}{r_2}\right)$ mit verschiedenen

Radien r_1, r_2 spalten, die den innersten einquantigen und den äußeren zwei-quantigen Elektronen des Atomrestes entsprechen. Jedoch ist das zweite Glied wesentlich größer als das erste. Es ergibt sich weiter in der Darstellung (4) von $n - n^*$

$$-(n - n^*) = \delta_1 + \frac{\delta_2}{n^{*2}} \quad (4)$$

δ_1 als proportional zu $\frac{1}{Z-s}$, δ_2 als proportional zu $\frac{1}{(Z-s)^3}$. Alle diese theoretischen

Ergebnisse erwiesen sich, sowohl in der lithiumähnlichen als auch in der natriumähnlichen Reihe, als mit beträchtlicher Annäherung tatsächlich erfüllt, so daß aus dem Bogenspektrum eines Elementes diejenigen Terme der homologen Funkenpektren der folgenden Elemente, die in den Atomrest eindringenden Bahnen entsprechen, mit großer Genauigkeit vorausgesagt werden können.

Neuerdings hat FUES¹⁾ noch eine andere Darstellung dieses Zusammenhangs angegeben, die wegen ihrer Beziehung zur Theorie der Röntgenspektren von Interesse ist. Schreibt man für einen Term mit bestimmten Werten der Quantenzahlen an Stelle von (5)

$$E_{n,k} = -\frac{R\hbar}{n^2} Z_{\text{eff}}^2 = -\frac{R\hbar}{n^2} (Z-s)^2, \quad (23)$$

so kann die Abhängigkeit dieses Terms von der Atomnummer in Spektren von Atomen gleicher Elektronenzahl in der Form geschrieben werden

$$s = s_\infty + \frac{a}{Z-b}, \quad (24)$$

worin a und b Konstanten sind.

Die genannten Resultate über das Verhältnis von homologen Funken- und Bogenspektren beziehen sich zunächst nur auf den Fall, daß nur ein einziges Valenzelektron vorhanden ist. Anderenfalls sind die Verhältnisse viel verwickelter, da dann infolge der starken Beeinflussung der äußeren Elektronen des Atomrestes durch das Leuchtelektron diesem nicht mehr eine ein für allemal gegebene Konfiguration zugeschrieben werden kann²⁾.

Der in Rede stehende weitere Ausbau des Zentralkraftmodelles hat außer zur genaueren Formulierung der Beziehung zwischen Spektren von Atomen gleicher Elektronenzahl auch zu einem weiteren Kriterium zwischen Bahnen erster und zweiter Art geführt, das von FUES³⁾ angegeben wurde. Während in der RYDBERG-RITZschen Serienformel (4) die Konstante δ_1 im allgemeinen sowohl für Bahnen erster als auch für Bahnen zweiter Art negativ ist, hat die

¹⁾ E. FUES, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 299. 1925.

²⁾ Vgl. hierzu N. BOHR, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 228. 1923, wo verschiedene Fälle einer solchen Wirkung des Leuchtelektrons auf den Atomrest diskutiert sind.

³⁾ E. FUES, ZS. f. Phys. Bd. 11, S. 364. 1922; Bd. 12, S. 1. 1922; Bd. 13, S. 211. 1923.

Konstante δ_2 für Bahnen erster Art positives Vorzeichen [vgl. Gleichung (17) der vorigen Ziffer], für in den Atomrest eindringende Bahnen dagegen negatives Vorzeichen. Gemäß (13₂) und (14) bedeutet dies, daß bei den letztgenannten Bahnen die Umlaufzeit des Elektrons von einem Perihel bis zum nächsten kleiner ist als diejenige bei einer Keplerbahn mit gleicher Energie und gleichem Impulsmoment. Dies ist auch verständlich, da die beträchtliche Erhöhung der Geschwindigkeit des Elektrons auf der wirklichen Bahn, welche von der größeren Anziehungskraft gegenüber derjenigen auf der Keplerbahn im Innern des Atomrestes herrührt, den Umstand, daß infolge der Periheldrehung auch der zurückgelegte Weg etwas verlängert wird, bei Tauchbahnen im allgemeinen kompensiert. Die genannte Regel über das Vorzeichen der Ritzkonstante ist auch, von wenigen Ausnahmen abgesehen, tatsächlich erfüllt.

Was die Form der eindringenden Bahnen betrifft, so ist noch zu bemerken, daß die den s - und p -Termen der Alkalien (natürlich die p -Terme von Li ausgenommen) entsprechenden Bahnen ungefähr so tief in das Innere des Atoms eindringen, wie es bei einer Keplerbahn mit gleicher Energie und Impulsmoment der Fall wäre, die um einen Kern mit der vollen Ladungszahl Z (oder zumindestens einer nur wenig abgeschirmten Ladungszahl) beschrieben würde. (Es ergibt sich dies z. B. durch elementare Abschätzungen aus dem Modell der geladenen Kugelschalen für den Atomrest.) Es ist daher die Minimaldistanz dieser Bahn vom Kern ungefähr durch die Hälfte des Parameters ρ dieser Bahn, das ist durch $\frac{1}{2} \frac{k^2}{Z} a_0$ gegeben. Die den s -Termen entsprechenden Bahnen ($k = 1$) kommen demnach dem Kern sogar näher als die 1_1 -Elektronen, deren Abstand vom Kern etwa $\frac{1}{Z} a_0$ beträgt, während die den p -Termen entsprechenden Bahnen ($k = 2$) bis zum Gebiet zwischen den 1_1 - und den 2_2 -Elektronen des Atomrestes gelangen. Gemäß dem BOHRschen Zentralkraftmodell des Atoms durchdringen also die Bahnen der verschiedenen Elektronengruppen einander und es ist eigentlich nicht berechtigt, von bestimmten „Schalen“ zu sprechen. BOHR¹⁾ hat auch auf die Bedeutung hingewiesen, die das tiefe Eindringen der den s -Termen entsprechenden Bahnen für die Frage des Unterschiedes der Spektren von Isotopen möglicherweise haben könnte.

Das Problem der korrespondenzmäßigen Abschätzung der Intensitäten der Serienlinien auf Grund des zur Darstellung der Terme geeigneten Zentralkraftmodelles ist für das Beispiel des Na ausführlich von THOMAS²⁾ behandelt worden. Beim Vergleich mit der Erfahrung macht sich jedoch die prinzipielle Unbestimmtheit hinsichtlich des Quantitativen stark geltend, die den aus der jetzigen Fassung des Korrespondenzprinzips über die Intensität der Spektrallinien zu ziehenden Schlüssen anhaftet. Formeln für die Fourierzerlegung von in den Atomrest eindringenden Zentralbahnen wurden auch von HOYT³⁾ aufgestellt.

Auf einen merkwürdigen Übergangstypus zwischen Zentralbahnen erster und zweiter Art wurde von WENTZEL⁴⁾ hingewiesen. Es gibt nämlich solche Zentralkraftfelder, bei denen bei bestimmtem k ein Eindringen der Bahnen in den Atomrest erst von einem gewissen Wert der Hauptquantenzahl angefangen stattfinden würde, während für kleine Werte dieser Zahl die Bahnen im Außen-

¹⁾ N. BOHR, Nature Bd. 109, S. 745. 1922; vgl. auch S. ROSSELAND, ebenda Bd. 111, S. 357. 1923.

²⁾ W. THOMAS, ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 169. 1924.

³⁾ F. C. HOYT, Phys. Rev. Bd. 25, S. 174. 1925.

⁴⁾ G. WENTZEL, ZS. f. Phys. Bd. 19, S. 53. 1923.

gebiet verbleiben. An der kritischen Stelle kann hierbei die Hauptquantenzahl um einige Einheiten springen und man wird so zum Typus der „gebrochenen“ Rydbergserie geführt. Es ist aber bisher nicht erwiesen, daß solche Fälle auch wirklich auftreten. Die Spektren der auf den Abschluß der „Achtzehnerschale“ folgenden ein- bis dreiwertigen Elemente, die hierfür hauptsächlich in Betracht kämen, werden in Ziff. 32 in Verbindung mit der Systematik des periodischen Systems besprochen.

31. Die BOHRsche Theorie des natürlichen Systems der Elemente. Nachdem wir in der vorigen Ziffer die Aufschlüsse näher betrachtet haben, die sich aus den Serienspektren der Elemente vom Standpunkt der Quantentheorie des

Atombaues ergeben, wollen wir nun die BOHRsche Theorie des natürlichen Systems der Elemente in mehr systematischer Weise behandeln. Wir schicken eine von BOHR vielfach verwendete, von JULIUS THOMSEN herührende Darstellung des MENDELEJEFFSchen Systems voraus. Die aufeinanderfolgenden Kolonnen enthalten die sieben „Perioden“ des Systems der in der Reihenfolge wachsender Atomnummern geordneten chemischen Elemente. Jede dieser Perioden endet mit einem Edelgas und man muß annehmen, daß dies auch bei der siebenten Periode der Fall wäre, wenn

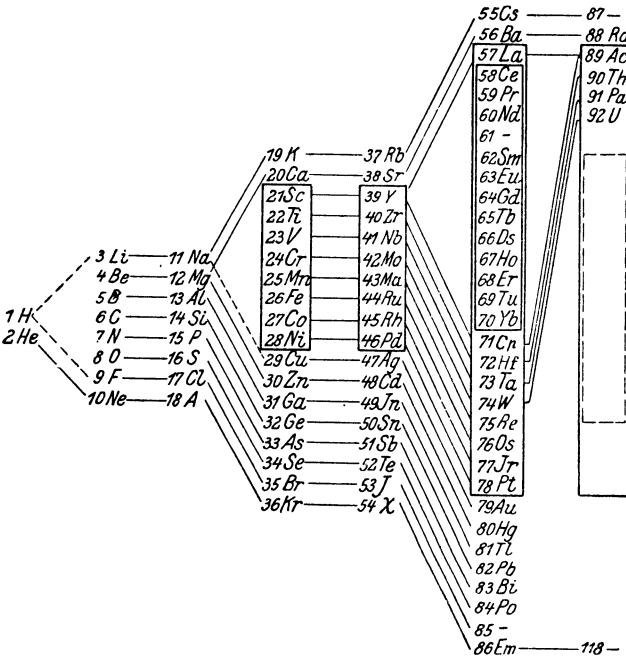


Abb. 10. Das natürliche System der Elemente.

die betreffenden Atomkerne nicht instabil würden, wie sich in den radioaktiven Eigenschaften dieser Elemente zeigt. Auf die Bedeutung der Einrahmungen in der Abbildung kommen wir später zurück. Die Längen der Perioden, das ist die Anzahl der in ihnen enthaltenen Elemente, beträgt der Reihe nach

$$2, 8, 8, 18, 18, 32, (32), \dots$$

und schon RYDBERG hat hervorgehoben, daß die Zahlen 2, 8, 18, 32, ... von der Form $2 \cdot 1^2, 2 \cdot 2^2, 2 \cdot 3^2, 2 \cdot 4^2, \dots 2n^2 \dots$ sind.

BOHRs quantentheoretische Deutung dieses natürlichen Systems beruht nun auf folgenden Prinzipien. In jedem stationären Zustand des Atoms wird jedem Elektron eine bestimmte der „ n_k -Bahnen“ zugeordnet, wie sie zuerst von SOMMERFELD in der Theorie der Feinstruktur des Wasserstoffspektrums angegeben und von ihm auch zur Klassifikation der Serienterme angewandt wurden. Diese Klassifikation wird von BOHR auch beibehalten, wenn mehrere äquivalente Elektronen mit dem gleichen Symbol n_k im Atom vorhanden sind. Dies rechtfertigt sich dadurch, daß erfahrungsgemäß auch in diesen Fällen die für Zentralbahnen gemäß dem Korrespondenzprinzip charakteristische Auswahlregel für

Übergangsprozesse, bei denen nur ein einziges Elektron seine Quantenzahlen ändert, gültig bleibt (obwohl die Mechanik hier zu verwickelteren Bahntypen als Zentralbahnen führen würde). Man gelangt auf diese Weise dazu, jede n -quantige Elektronengruppe im Atom, eben in Anlehnung an die stationären Zustände einer Zentralbewegung, in n -Untergruppen einzuteilen, den Werten $1, 2, \dots, n$ der Nebenquantenzahl k entsprechend.

Nun betrachtet BOHR die sukzessive Einfangung der Z -Elektronen durch einen bestimmten Kern der Ladung Ze . Von jedem dieser Bindungsprozesse erhalten wir Zeugnis durch die Emission eines Serienspektrums und den Z Stufen dieses Bindungsprozesses entsprechen in der Bezeichnung der Ziff. 28 die Spektren Z ter, $(Z - 1)$ ter, \dots 2ter, 1ter Art, von denen das letzte das Bogenspektrum des betreffenden Elementes darstellt. Zwar sind die Spektren, die einer sehr hohen Gesamtladung des Atoms entsprechen, im allgemeinen nicht bekannt, doch können Betrachtungen, die auf der Ähnlichkeit der Spektren von Atomen verschiedener Kernladung, aber gleicher Elektronenzahl beruhen, vielfach über diese Lücke hinweghelfen. Andererseits ist aber die entscheidende Bedeutung zu betonen, die in der BOHRschen Theorie den Fällen zukommt, wo diese Ähnlichkeit nicht mehr vorhanden ist, da die energetischen Verhältnisse der verschiedenen n_k -Zustände auch bei gleicher Zahl und Konfiguration der Elektronen wesentlich von der Größe der Kernladungszahl abhängen können. Das leitende Prinzip bei der Verfolgung des Bindungsprozesses der Elektronen durch einen bestimmten Kern ist die Permanenz der Quantenzahlen. Diese besagt, daß die Quantenzahlen n_k , die den verschiedenen Elektronen eines bestimmten Atomions in dessen Zustand kleinster Energie, dem Normalzustand, zukommen, bei Hinzukommen eines weiteren Elektrons (bei gleichbleibender Kernladung) ihre Werte behalten. Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei jedoch bemerkt, daß es natürlich auch solche stationären Zustände gibt, die der Anregung mehrerer Elektronen entsprechen und die z. B. entstehen, wenn von einem Ion ein weiteres Elektron eingefangen wird, bevor es in seinen Normalzustand gelangt ist (über solche Zustände vgl. Ziff. 46).

Ein für die Deutung des natürlichen Systems der Elemente wesentlicher Umstand ist ferner der Abschluß der Elektronengruppen im Atom. Dieser besteht darin, daß eine n -quantige Gruppe weder durch Emission und Absorption von Strahlung noch durch andere äußere Einwirkungen mehr als $2n^2$ -Elektronen aufzunehmen fähig ist. Die Zahl $2n^2$ ist dabei zunächst aus den angegebenen empirischen Periodenlängen entnommen. Wäre eine solche Beschränkung der Anzahl der Elektronen in einer n -quantigen Gruppe nicht vorhanden, so müßten offenbar im Normalzustand des Atoms sich alle Elektronen in einquantigen Zuständen befinden. Die Existenz mehrquantiger Bahnen im Normalzustand der Atome höherer Ordnungszahl wird aber nicht nur durch die chemischen Tatsachen gefordert, sondern auch durch die in Ziff. 33 zu besprechenden Gesetzmäßigkeiten der Röntgenspektren unzweideutig erwiesen. Was nun die theoretische Deutung des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom betrifft, so hat BOHR zunächst geglaubt, diesen mit den durch das Korrespondenzprinzip geforderten Beschränkungen der Übergangsprozesse in Zusammenhang bringen zu können. Gemäß der weiteren Entwicklung der Vorstellungen vom Atombau scheint es jedoch, daß dieser Gedanke nicht das Richtige trifft. Es hat sich vielmehr durch Untersuchungen von STONER¹⁾ ein Zusammenhang dieser Frage mit der Komplexstruktur der Spektren ergeben, der auch zu einer Deutung der Zahl $2n^2$ der Elektronen in einer abgeschlossenen n -quantigen Gruppe geführt hat. Wir können diesen Zusammenhang erst nach

¹⁾ E. C. STONER, Phil. Mag. Bd. 48, S. 719. 1924.

Besprechung der Gesetzmäßigkeiten der Komplexstruktur der Spektren näher erläutern (Ziff. 47), wollen aber bereits hier eine Frage berühren, die den Abschluß einer durch bestimmte Werte von n und k gekennzeichneten Untergruppe betrifft. BOHR hat die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß ein vorläufig abgeschlossener Zustand einer solchen Untergruppe existieren kann, derart, daß diese bei Hinzukommen weiterer Elektronen derselben Hauptquantenzahl wieder „geöffnet“ wird. Wir wollen hier jedoch die einfachere Annahme zugrunde legen, daß die Anzahl der Elektronen in einer abgeschlossenen n_k -Untergruppe eine für diese charakteristische Konstante ist, deren Wert vom Vorhandensein von Elektronen in anderen Untergruppen derselben n -quantigen Hauptgruppe nicht abhängt. Diese Annahme ist nicht nur in Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen von STONER, sondern scheint auch allen spektroskopischen und chemischen Erfahrungen Genüge zu leisten. Diese führen, wie sogleich näher erörtert wird, auf Grund dieser Annahme zu dem Resultat, daß die Konstante, welche die Anzahl der Elektronen in einer abgeschlossenen n_k -Untergruppe angibt, allgemein $2(2k - 1)$ beträgt.

Auf Grund der dargelegten Prinzipien sowie der in der vorigen Ziffer erörterten energetischen Verhältnisse des Zentralkraftmodells des Atoms soll nun die Deutung der Hauptzüge des natürlichen Systems der Elemente durch BOHR in der Reihenfolge wachsender Atomnummern der Elemente kurz besprochen werden.

Nachdem zunächst im Wasserstoffatom und im einfach ionisierten Helium das erste Elektron in einer 1_1 -Bahn gebunden wird, erhalten wir Zeugnis vom Bindungsprozeß des zweiten Elektrons im Bogenspektrum des Heliums, dessen Linien nunmehr von LYMAN¹⁾ auch im Ultraviolett gemessen wurden. Dieses besteht, wie bereits früher erwähnt, aus zwei Termsystemen, dem Ortho- und dem Parheliumsystem. Aus LYMAN'S Beobachtungen geht nun hervor, daß dem Normalzustand des Heliums ein tiefliegender $1S$ -Term (1_1 -Bahn) entspricht, der dem Parheliumsystem angehört, während der größte Term des Orthoheliumspektrums $2s$ wesentlich höher liegt und einem metastabilen Zustand des Heliums entspricht, in welchem das zweite Elektron in einer 2_1 -Bahn gebunden wird. Die Existenz eines solchen metastabilen Zustandes wurde zuerst von FRANCK und REICHE²⁾ erkannt und ist durch Elektronenstoßversuche von FRANCK selbst sowie von anderen Verfassern sicher erwiesen. Auf die theoretische Deutung dieses Ergebnisses werden wir bei der Besprechung der Komplexstruktur der Spektren (Ziff. 36) zurückkommen; hier sei nur auf die Analogie mit den gleichfalls aus zwei Termsystemen bestehenden Spektren der Erdalkalien hingewiesen, von denen das Einfachsystem den Normalzustand als S -Term enthält, während im anderen (Triplet-) System ein s -Term mit derselben Hauptquantenzahl wie der Normalzustand fehlt (vgl. die Abb. 8 in der vorigen Ziffer). Jedenfalls können wir feststellen, daß das zweite Elektron im Normalzustand des He in einer 1_1 -Bahn gebunden wird. Dasselbe wird man daher von zwei ersten Elektronen auch bei allen folgenden Elementen anzunehmen haben.

Hiermit ist die erste, einquantige, Periode des Systems beendet, denn wie aus Abb. 6 der vorigen Ziffer ersichtlich ist, und dort bereits hervorgehoben wurde, ist das dritte Elektron im Li im Normalzustand in einer 2_1 -Bahn gebunden und gleiches gilt auch vom vierten Elektron im Be, wie aus Analogie zu den Spektren der übrigen Erdalkalien geschlossen werden kann. Das Bogenspektrum von B ist noch nicht analysiert, wohl aber das Funkenspektrum von

¹⁾ TH. LYMAN, *Astrophys. Journ.* Bd. 60, S. 1. 1924; *Phil. Mag.* Bd. 41, S. 814. 1924.

²⁾ J. FRANCK u. F. REICHE, *ZS. f. Phys.* Bd. 1, S. 154. 1920.

Kohlenstoff (CII), dessen Serienordnung von FOWLER¹⁾ angegeben wurde und das sich ja gleichfalls auf die Bindung des fünften Elektrons bezieht. Es ergab sich, daß dieses Spektrum keinen s -Term mit $n = 2$ enthält, und daß der tiefste Term desselben ein p -Term ist, das fünfte Elektron im Normalzustand von C^+ demnach in einer 2_2 -Bahn gebunden wird. Wir schließen daraus, daß die 2_1 -Untergruppe mit zwei Elektronen abgeschlossen ist. Es ist anzunehmen, daß in allen folgenden Elementen bis einschließlich Neon (10) die auf das vierte Elektron folgenden Elektronen in 2_2 -Bahnen gebunden werden, was mit den bisherigen spektroskopischen Erfahrungen im Einklang ist. Insbesondere enthält das C-Atom neben zwei 1_1 -Elektronen und zwei 2_1 -Elektronen noch zwei 2_2 -Elektronen, während die im Ne realisierte abgeschlossene zweiquantige Gruppe aus zwei 2_1 - und sechs 2_2 -Elektronen besteht.

Die Ausbildung der dritten Periode von Na (11) bis Argon (18) erfolgt genau analog wie die der zweiten Periode: Daß die Valenzelektronen in Na, Mg^+ und Mg im Normalzustand in 3_1 -Bahnen gebunden werden, geht aus den Spektren dieser Elemente, wie in der vorigen Ziffer angegeben, unmittelbar hervor, während im folgenden Element Al (13) das letzte Elektron in einer 3_2 -Bahn gebunden wird (vgl. Abb. 13 der folgenden Ziffer). Der tiefste Term des Bogenspektrums dieses Elementes ist nämlich ein p -Term und ein $n = 3$ entsprechender s -Term ist in diesem Spektrum nicht vorhanden. Wir werden deshalb auch hier anzunehmen haben, daß die Untergruppe mit $k = 1$ mit zwei, die Untergruppe $k = 2$ mit sechs Elektronen abgeschlossen ist, und daß diese abgeschlossenen Formen der 3_1 - und der 3_2 -Gruppe in der dreiquantigen Konfiguration des Argon realisiert sind.

In der vierten Periode begegnen wir jedoch neuen Verhältnissen. In dem auf A folgenden Alkalimetall K wird das 19. Elektron im Normalzustand in einer 4_1 -Bahn gebunden, indem diese einer festeren Bindung entspricht als die 3_3 -Bahn. Dies folgt nicht nur empirisch aus den Spektren, sondern geht auch aus dem zugrunde gelegten Zentralkraftmodell durch eine einfache Abschätzung hervor [z. B. aus (22)]. Wie in der vorigen Ziffer gezeigt wurde, folgt jedoch eben aus diesem Modell, daß bei der Betrachtung der Bindung desselben 19. Elektrons durch einen Kern höherer Ladungszahl schließlich ein Punkt kommen muß, wo die wasserstoffähnlichen Energieverhältnisse wieder so weit hergestellt sind, daß die 3_3 -Bahn einer festeren Bindung entspricht als die 4_1 -Bahn. Die Diskussion der Spektren zeigte überdies, daß dieser Punkt schon beim nächstfolgenden Element Sc (21) erreicht ist. Das zweite Funkenspektrum dieses Elementes ist zwar noch nicht bekannt, aber aus dem ersten Funkenspektrum und dem Bogenspektrum dieses Elementes scheint hervorzugehen, daß im Normalzustand des Sc außer der Argonkonfiguration ein 3_3 -Elektron und zwei 4_1 -Elektronen vorhanden sind. Das Ion Sc^{++} hat demnach trotz gleicher Elektronenzahl (19) nicht die gleiche Konfiguration wie K. Ähnliches ist auch bei den folgenden Elementen zu erwarten, was Abweichungen vom SOMMERFELD-KOSSELSchen spektroskopischen Verschiebungssatz mit sich bringt.

Vom Standpunkt der Betrachtung der sukzessiven Einfangung und Bindung der Elektronen durch den Kern muß man nämlich bei den folgenden Elementen, wie BOHR hervorgehoben hat, einen Wettstreit zwischen 3_3 - und 4_1 -Bahnen erwarten, so daß in jedem Atom eine Art Gleichgewicht der Bindung der beiden Bahntypen herrschen wird. Die Vorstellung der gradweisen Ausbildung einer inneren Elektronengruppe des Atoms in der dritten Periode, zu welchem die von BOHR zugrunde gelegten quantentheoretischen Gesichtspunkte zwangsläufig führen, liefert nun ein Verständnis für die wichtigsten chemischen und physi-

¹⁾ A. FOWLER, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 105, S. 299. 1924.

kalischen Eigenschaften der Elemente dieser Gruppe, der sog. Eisenmetalle (in Abb. 10 in Einrahmung). Dies hatte bereits LADENBURG¹⁾ gezeigt, der vor Aufstellung der BOHRschen Theorie, zunächst ohne Zusammenhang mit der Quantentheorie, eine ähnliche Vorstellung zur Deutung der Eigenschaften dieser Elemente (und der homologen Elemente der folgenden Periode sowie der seltenen Erden) entwickelt hatte. Erstens bringt die Ausbildung einer inneren Elektronengruppe mit sich, daß die äußere Konfiguration und daher die chemischen Eigenschaften der aufeinanderfolgenden Elemente ähnliche sind. Zweitens ist die Bindung der 3_s - und 4_1 -Elektronen eine lockere, was die Neigung dieser Elemente, Ionen verschiedener Wertigkeit zu bilden sowie die Färbung der dissoziierten Salzlösungen (Kationen) dieser Metalle, die ja Vorhandensein von Absorptionslinien im sichtbaren Spektralgebiet bedeutet, erklärt. Weiter erhält man auch ein Verständnis für das Auftreten von Paramagnetismus in den dissoziierten Lösungen dieser Metalle. Während nämlich die Kationen vieler Metalle, z. B. der Alkali- und Erdalkalimetalle eine dem Edelgasatom homologe, abgeschlossene Konfiguration besitzen und diese stets ein verschwindendes resultierendes Impuls- und magnetisches Moment besitzen, ist die Elektronengruppierung der Kationen der Eisenmetalle offenbar ungeschlossen und daher die Möglichkeit zu Paramagnetismus gegeben (näheres vgl. Ziff. 48). Endlich sind nach einer neueren Untersuchung von HUND²⁾ auch die Spektren der betrachteten Elemente, deren Deutung jedoch ein genaues Eingehen auf die Gesetzmäßigkeiten der Komplexstruktur erfordert, mit der angenommenen Elektronenanordnung in bestem Einklang.

Nachdem die dreiquantige Gruppe abgeschlossen ist, werden sich wieder 4_1 - und 4_2 -Elektronen anlagern, bis sich im Kr (36), das den Abschluß der vierten Periode bildet, wieder die für die Edelgase charakteristische „Achterschale“ bildet, die aus zwei Bahnen mit $k = 1$ und sechs Bahnen mit $k = 2$ besteht. Da die Länge der ganzen vierten Periode 18 beträgt, muß auch die abgeschlossene dreiquantige Gruppe 18 Elektronen enthalten, wovon gemäß unserer Grundannahme der Unabhängigkeit der Elektronenzahl einer abgeschlossenen Untergruppe von den übrigen Untergruppen auf die 3_s -Bahnen zehn Elektronen entfallen. Man könnte daher vielleicht zunächst meinen, daß der Abschluß der dreiquantigen Gruppe im Ni (28) erreicht wird, wo außer der Argonkonfiguration gerade zehn weitere Elektronenbahnen vorhanden sind. Indessen liegen die energetischen Verhältnisse hier so, daß der Konfiguration der abgeschlossenen dreiquantigen Gruppe ein angeregter Zustand des Ni entsprechen muß, während im Normalzustand des Ni wahrscheinlich neben acht 3_s -Elektronen zwei 4_1 -Elektronen vorhanden sind: Vom einfach geladenen Ion Cu^+ des folgenden Elementes Kupfer ist jedoch anzunehmen, daß es die abgeschlossene dreiquantige Gruppe realisiert. Dies geht erstens aus dem Diamagnetismus der dieses Ion enthaltenden Lösungen hervor und zweitens aus dem Bogenspektrum des Cu, das in seinem Hauptteil von einem ähnlichen einfachen Bau ist wie die Spektren der Alkalimetalle.

Gleichzeitig weisen jedoch sowohl die chemischen wie die spektralen Eigenschaften von Kupfer darauf hin, daß bei diesem Element die 3_s -Elektronen noch sehr locker gebunden sind. So kommt Kupfer außer in einer chemisch einwertigen in einer zweiwertigen Form vor und das Spektrum enthält auch zahlreiche Terme, die der gleichzeitigen Anregung eines Atomrestelektrons neben der des äußersten Elektrons entsprechen. Der tiefste dieser Terme, der wie die alkaliähnlichen Terme aus einem engen Dublet besteht und hinsichtlich magnetooptischen Verhaltens und Kombinationsfähigkeit den Charakter eines

¹⁾ R. LADENBURG, ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 262. 1920.

²⁾ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 345. 1925.

d -Terms aufweist, kann nach HUND¹⁾ und SHENSTONE¹⁾ wie folgt gedeutet werden. Es ist hier ein Elektron der dreiquantigen Gruppe in eine 4_1 -Bahn gehoben, so daß in der ersteren Gruppe eine Lücke vorhanden ist, während sich zwei Elektronen in 4_1 -Bahnen bewegen, die 4_1 -Untergruppe also abgeschlossen ist. Der Charakter des Terms wird in einem solchen Fall eben durch die Lücke in einer Gruppe bestimmt, wofür wir noch zahlreichen Beispielen begegnen werden. Dieser Konfiguration entspricht ein metastabiler Zustand des Kupferatoms. Ein ähnlicher Term findet sich auch in dem kürzlich von G. v. SALIS²⁾ geordneten Funkenspektrum des folgenden Elementes Zn. In diesem sind die 3_3 -Elektronen jedoch bereits so fest gebunden, daß es chemisch ausschließlich zweiwertig auftritt. Das Bogenspektrum ist von ähnlichem Bau wie das der Erdalkalien. Das folgende Element, das dreiwertige Ga (31), besitzt ein Spektrum, das dem des Al ähnlich ist. Der Normalzustand entspricht einer 4_2 -Bahn, während ein s -Term mit $n = 4$ fehlt, in Übereinstimmung mit der Annahme des Abschlusses der 4_1 -Untergruppe mit zwei Elektronen (vgl. Abb. 13 der folgenden Ziffer). Auf die Frage nach den Werten der Hauptquantenzahlen der Terme dieser Spektren kommen wir in der folgenden Ziffer zurück.

Genau analog wie in der vierten Periode sind die Verhältnisse in der fünften Periode. Nachdem in Rb (37) und Sr (38) das 37. und 38. Elektron in einer 5_1 -Bahn gebunden wird, tritt bei den folgenden Elementen der Paladiummetalle ein Wettstreit zwischen der 4_3 - und der 5_1 -Bahn ein, wobei das 37. Elektron im Y^{++} zum erstenmal in einer 4_3 -Bahn gebunden wird. Im Ag^+ ist außer der 4_1 - und 4_2 -Gruppe (Kryptonkonfiguration) auch die 4_3 -Gruppe mit zehn Elektronen abgeschlossen. Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Palladiummetalle gilt dasselbe wie von denen der Eisenmetalle, auch die Spektren von Ag, Cd und Jn sind denen von Cu, Zn und Ga vollständig analog. Auch das Funkenspektrum von Cd wurde von G. v. SALIS in Serien geordnet. Im Edelgas X (54), das den Abschluß der fünften Periode bildet, ist außer der 4_1 -, 4_2 - und 4_3 -Gruppe („Achtzehnerschale“) auch die 5_1 - und 5_2 -Gruppe („Achterschale“) abgeschlossen.

In der sechsten Periode werden in den ersten Elementen Cs und Ba die folgenden Elektronen zunächst in 6_1 -Bahnen gebunden, während im zweifach geladenen Ion La^{++} des folgenden Elementes Lanthan das 55. Elektron in einer 5_3 -Bahn gebunden wird und das neutrale La ein 5_3 - und zwei 6_1 -Elektronen enthält. Bei den folgenden Elementen macht sich jedoch ein neuer Umstand geltend, indem nicht nur die 5_3 -Bahn fester wird als die 6_1 -Bahn, sondern auch die 4_4 -Bahn fester als die 5_3 -Bahn. In diesen Elementen, von Ce (58) einschließlich angefangen, werden daher bei ähnlich bleibender Außenkonfiguration 4_4 -Elektronen angelagert. Da diese gradweise Ausbildung hier eine noch weiter innen befindliche Elektronengruppe betrifft, sind die betreffenden Elemente einander chemisch noch weit ähnlicher als in den früheren Perioden. Sie bilden die Familie der seltenen Erden, deren Glieder sämtlich chemisch dreiwertig sind. Die einfachste Möglichkeit für die Ausbildung der vierquantigen Gruppe bestände darin, daß in den Atomen der seltenen Erden die Außenkonfiguration stets die gleiche ist und aus einer 5_2 - und zwei 6_1 -Bahnen besteht, während die in den Salzlösungen dieser Elemente auftretenden dreifach geladenen Ionen die 5_3 - und 6_1 -Bahnen verloren haben und außer der Xenonkonfiguration ausschließlich aus 4_4 -Bahnen bestehen. Auch diese Salzlösungen sind im allgemeinen gefärbt und paramagnetisch (vgl. Ziff. 48).

¹⁾ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 345. 1925; A. G. SHENSTONE, Nature Bd. 116, S. 467. 1925. Ein früherer Deutungsversuch dieser Terme durch BOHR (Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 228. 1923) dürfte sich kaum aufrecht erhalten lassen.

²⁾ G. v. SALIS, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 145. 1925.

Tabelle 3. Übersicht über die Elektronengruppen im Normalzustand der Atome der Elemente

Element	1 ₁	2 ₁ 2 ₂	3 ₁ 3 ₂ 3 ₃	4 ₁ 4 ₂ 4 ₃ 4 ₄	5 ₁ 5 ₂ 5 ₃ 5 ₄	6 ₁ 6 ₂ 6 ₃	7 ₁ 7 ₂
1 H	1						
2 He	2						
3 Li	2	1					
4 Be	2	2					
5 B	2	2 1					
6 C	2	2 2					
—	—	—					
10 Ne	2	2 6					
11 Na	2	2 6	1				
12 Mg	2	2 6	2				
13 Al	2	2 6	2 1				
14 Si	2	2 6	2 2				
—	—	—	—				
18 A	2	2 6	2 6				
19 K	2	2 6	2 6	1			
20 Ca	2	2 6	2 6	2			
21 Sc	2	2 6	2 6 1	2			
22 Ti	2	2 6	2 6 2	2			
—	—	—	—	—			
28 Ni	2	2 6	2 6 8	2			
29 Cu	2	2 6	2 6 10	1			
30 Zn	2	2 6	2 6 10	2			
31 Ga	2	2 6	2 6 10	2 1			
32 Ge	2	2 6	2 6 10	2 2			
—	—	—	—	—			
36 Kr	2	2 6	2 6 10	2 6			
37 Rb	2	2 6	2 6 10	2 6	1		
38 Sr	2	2 6	2 6 10	2 6	2		
39 Y	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2		
40 Zr	2	2 6	2 6 10	2 6 2	2		
—	—	—	—	—	—		
47 Ag	2	2 6	2 6 10	2 6 10	1		
48 Cd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2		
49 In	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1		
50 Sn	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 2		
—	—	—	—	—	—		
54 X	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6		
55 Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1	
56 Ba	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2	
57 La	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6 1	2	
58 Ce	2	2 6	2 6 10	2 6 10 1	2 6 1	2	
59 Pr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 2	2 6 1	2	
—	—	—	—	—	—	—	
71 Cp	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 1	2	
72 Hf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2	
—	—	—	—	—	—	—	
79 Au	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	1	
80 Hg	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2	
81 Tl	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1	
82 Pb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2	
—	—	—	—	—	—	—	
86 Em	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	
87 —	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1
88 Ra	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2
—	—	—	—	—	—	—	—
118 —	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 10	2 6

Aus der Länge 32 der sechsten Periode geht hervor, daß die vierquantige Gruppe im ganzen eben 32 Elektronen enthält, wovon also vierzehn auf die abgeschlossene 4_4 -Untergruppe entfallen. Es ist demnach im Element Cp (71) der Abschluß der vierquantigen Gruppe anzunehmen, was auch mit den Eigenschaften dieses Elementes im Einklang ist. Das folgende Element mit der Atomnummer 72 war zur Zeit der Aufstellung der BOHRschen Theorie des natürlichen Systems noch unbekannt. Da hier die vierquantige Schale nunmehr abgeschlossen ist, mußte theoretisch erwartet werden, daß dieses Element nicht mehr dreiwertig, also keine Erde, sondern vierwertig analog dem Zirkon sei. Es bedeutete deshalb eine eindrucksvolle Bestätigung der BOHRschen Theorie, als es G. v. HEVESY und D. COSTER im BOHRschen Laboratorium gelang, in zirkonhaltigen Mineralien das Element mit der Atomnummer 72, für das sie den Namen Hafnium (Hf) vorschlugen, tatsächlich aufzufinden und seine Eigenschaften auch den theoretischen Erwartungen entsprachen.

Bei den folgenden Elementen der sechsten Periode (Familie der Platinmetalle) wird zunächst, analog zur vorangehenden Periode, die 5_3 -Untergruppe weiter ausgebildet, die ihren Abschluß („Achtzehnerschale“) im einfach geladenen Goldion Au^+ erreicht. Die Spektren der Elemente Au (79), Hg (80), Tl (81) sind sodann denen der entsprechenden Elemente Ag, Cd, In in der vorhergehenden Periode analog. Im Edelgas Emanation (86) sind außer der vierquantigen Gruppe und der Untergruppen 5_1 , 5_2 , 5_3 auch die beiden ersten Untergruppen 6_1 und 6_2 der sechsquantigen Elektronen („Achterschale“) abgeschlossen.

Über die siebente und letzte Periode ist nur zu sagen, daß die beiden folgenden Elektronen, das 87. und 88. zunächst in 7_1 -Bahnen angelagert werden, während in den folgenden radioaktiven Elementen bis zum Uran mit der höchsten realisierten Atomnummer 92 auch 6_3 -Elektronen angenommen werden müssen.

Die Ausbildung einer inneren Elektronengruppe ist in der obigen Abb. 10 durch Einrahmung gekennzeichnet, und es sind homologe Elemente verschiedener Perioden durch Striche verbunden. Außerdem ist auf S. 192 im Anschluß an BOHR eine Übersichtstabelle gegeben, die zu den in der ersten Kolonne angegebenen Elementen die Anzahl der in ihrem Normalzustand in den verschiedenen Zuständen n_k gebundenen Elektronen angibt. Die hier angegebenen Zahlen unterscheiden sich von denen BOHRs hinsichtlich der Anzahl der Elektronen in den abgeschlossenen Untergruppen. Die Gesichtspunkte, die hierfür maßgebend waren, wurden bereits oben erörtert. Hier sei noch erwähnt, daß BOHR provisorisch stets Gleichheit der Elektronenzahlen der abgeschlossenen Untergruppen derselben Hauptgruppe angenommen hatte, jedoch das Hypothetische dieser Voraussetzung besonders betonte.

32. Näheres über die Spektren der auf den Abschluß der Achtzehnerschalen folgenden Elemente. Wir müssen hier noch die für die Deutung der Serienspektren wichtige Frage besprechen, ob es stationäre Zustände eines Atoms geben kann, bei denen die Quantenzahlen n_k des Serienelektrons mit denen von im Atomrest vorkommenden Bahnen übereinstimmen, ohne daß hierbei die Bahn des Serienelektrons mit derjenigen der Bahnen der Atomrestelektronen äquivalent ist. Bei geeigneter Form des Zentralkraftfeldes wäre vom Standpunkt des Modells aus ein solches Vorkommnis sicherlich möglich, indem eine n_k -Bahn in solchen Feldern sowohl innerhalb des Atomrestes als auch im Außengebiet verlaufen kann. BOHR¹⁾ hat diesen Fall vielfach als tatsächlich realisiert angenommen. So zunächst bei den tiefsten d -Termen von Rb und Cs, die von ihm als einer 3_3 -Bahn des Leuchtelektrons entsprechend gedeutet wurden, während im Atomrest dieser Elemente gleichzeitig eine abgeschlossene dreiquantige

¹⁾ N. BOHR, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 228. 1923.

Gruppe vorhanden ist. Wie wir in Ziff. 30 gesehen haben, ist indessen auch eine Deutung der *d*-Terme dieser Spektren durch Tauchbahnen in Betracht zuziehen.

Insbesondere hat BOHR jedoch n_k -Bahnen sowohl im Atomrest als auch im Außengebiet bei den auf den Abschluß der Achtzehnerschale folgenden drei Elementen Cu (29), Zn (30), Ga (31) in der vierten, Ag (47), Cd (48), In (49) der fünften und Au (79)¹⁾, Hg (80), Tl (81) der sechsten Periode angenommen. Zweifellos ist zunächst, daß die *s*-Terme dieser Elemente eindringenden Bahnen entsprechen, also in den angegebenen Perioden des Systems bei den ein- und zweiwertigen Elementen der Reihe nach mit $n = 4$, $n = 5$ und $n = 6$, bei den dreiwertigen Elementen Ga, In, Tl wegen des Abschlusses der betreffenden Untergruppe (s. oben) mit $n = 5$, $n = 6$ und $n = 7$ beginnen. Ferner ist klar, daß die *f*-Terme der in Rede stehenden Elemente der vierten und fünften Periode Bahnen erster Art entsprechen und mit $n = 4$ beginnen. Unsicher ist jedoch die Deutung der *p*- und *d*-Terme und bei den Elementen der sechsten Periode auch der *f*-Terme. Was zunächst die *p*-Terme betrifft, so hat sie BOHR nur bei den dreiwertigen Elementen als Tauchbahnen angenommen, bei den ein- und zweiwertigen jedoch als Bahnen erster Art, beginnend mit im Außenraum verlaufenden 2_2 -Bahnen; konsequenterweise mußten dann auch die *d*-Terme dieser Elemente als Bahnen erster Art, mit 3_3 beginnend, gedeutet werden, was BOHR, darüber hinausgehend, auch noch bei den *d*-Termen der dreiwertigen Elemente Ga, In als richtig annimmt²⁾.

Ein Hauptgrund für diese Wahl der Quantenzahlen war das Vorhandensein wasserstoffähnlicher Aufspaltungen der *p*-Terme hoher Hauptquantenzahlen von Hg im elektrischen Feld. Wir werden jedoch bei der Besprechung des Stark-

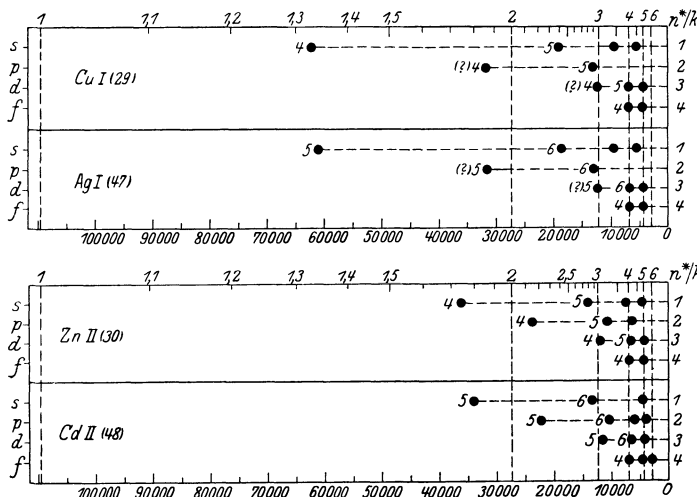


Abb. 11. Spektraltermen von Atomen mit Achtzehnerschale und einem Valenzelektron.

effektes der Serienpektren in Ziff. 42 zu zeigen versuchen, daß dieses Argument keineswegs zwingend ist. Ein weiterer Grund war der Umstand, daß dem Atomrest, der hier eine Achtzehnerschale bildet, zweifellos geringere Dimensionen zugeordnet werden müssen als der edelgasähnlichen Achterschale gleicher Hauptquantenzahl bei gleicher Gesamtladung des Atom-

restes, was das Außenbleiben der Bahnen des Leuchtelektrons zu begünstigen scheint. Es ist indessen zu beachten, daß wegen der lockeren Bindung der Bahnen mit $k = 3$ in der Achtzehnerschale ein viel größerer Wert der Polarisierbarkeit dieser Schale als bei der entsprechenden Achterschale zu erwarten ist. Daher müssen bei der Diskussion dieser Spektren die von dieser Polarisier-

¹⁾ Das Au-Spektrum ist bisher nur teilweise entwirrt (vgl. V. THORSEN, Naturwissensch. Bd. 11, S. 500. 1923) und soll daher aus der folgenden Betrachtung ausscheiden.

²⁾ Über die Notwendigkeit, die *d*-Terme von Tl als Tauchbahnen, beginnend mit $n = 6$, anzusehen, vgl. W. KUHN, Naturwissensch. Bd. 13, S. 724. 1925.

barkeit herrührenden Anziehungskräfte zwischen Atomrest und Leuchtelektron sowie bei den eindringenden Bahnen die starke Beeinflussung der Bahnen des Atomrestes durch das Leuchtelektron berücksichtigt werden, was nur durch eingehendere Berechnungen geschehen kann.

Wir können daher das gleichzeitige Vorkommen desselben n_k -Bahntyps im Atomrest und im Außengebiet in keinem Fall als zweifelsfrei erwiesen ansehen. Schließt man einen solchen Fall aus, was uns in quantentheoretischer Hinsicht befriedigender erscheint, so gelangt man dazu, die p - und d -Terme der genannten Elemente mit einem Wert beginnen zu lassen, der mit der Nummer der betreffenden Periode übereinstimmt. Ferner müssen dann auch die f -Terme der Elemente Hg, Tl der sechsten Periode durch Tauchbahnen gedeutet werden, die mit $n = 5$ beginnen. Die weitere Entwicklung muß zeigen, ob sich diese Auffassung durchführen läßt.

In der Abb. 11 (S. 194), sind zunächst die Terme der Bogenspektren von Cu und Ag sowie die Terme der von G. v. SALIS geordneten Funkenpektren von Zn und Cd, letztere mit den von diesem Verfasser angenommenen Werten der Hauptquanten-

zahlen, in einer zu den Abb. von Ziff. 30 analogen Weise dargestellt. Die Terme des Cu- und Ag-Spektrums, die zu angeregten Atomresten gehören, sind nicht eingezeichnet, auch nicht diejenigen, die dem metastabilen Zustand dieser Atome entsprechen, bei denen in der dreiquantigen Gruppe eine leere Stelle vorhanden ist, während sich zwei äquivalente Elektronen in 4_1 - bzw. 5_1 -Bahnen bewegen. Ferner sind in Abb. 12 die Spektraltermine der Bogenspektren der zweiwertigen Elemente Zn, Cd, Hg, in Abb. 13 die Terme der dreiwertigen Elemente

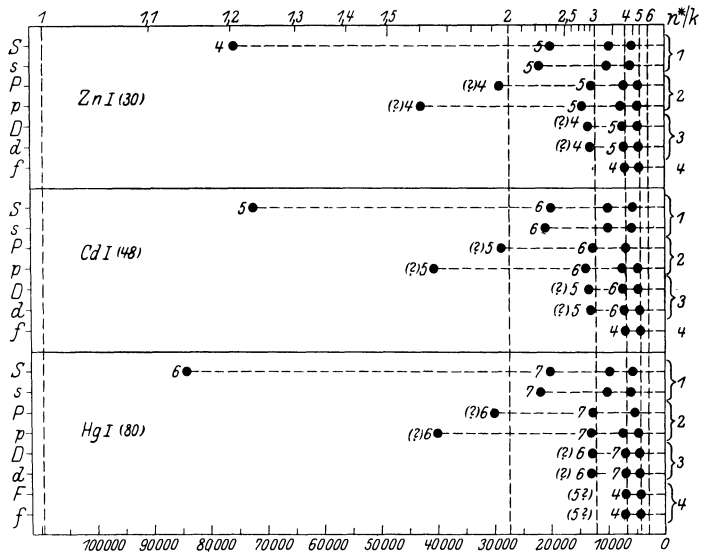


Abb. 12. Spektraltermine von Atomen mit Achtzehnerschale und zwei Valenzelektronen.

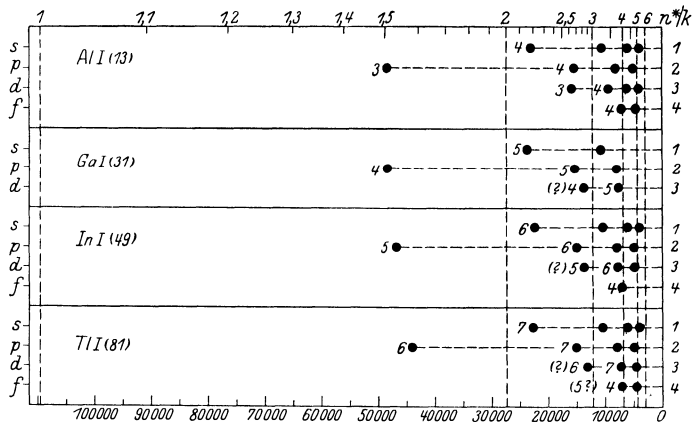


Abb. 13. Spektraltermine von Atomen mit drei Valenzelektronen.

Ga, In, Tl und des analogen Bogenspektrums von Al eingezeichnet. Diejenigen Werte der Hauptquantenzahlen, die von den von BOHR angegebenen abweichen, sind mit einem Fragezeichen versehen.

Allgemein können wir sagen, daß BOHR'S Deutung des natürlichen Systems der Elemente, die eine naturgemäße Zusammenfassung der spektroskopischen und chemischen Tatsachen und insbesondere eine Erklärung des Auftretens von chemisch ähnlichen Elementen in den späteren Perioden des Systems enthält, als einer der eindrucksvollsten Erfolge der Quantentheorie des Atombaues angesehen werden kann. Auf die Beziehungen zur Chemie und zu den von KOSSEL und von LEWIS und LANGMUIR entwickelten Vorstellungen wird in Bd. XXII dieses Handbuches näher eingegangen.

33. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten der Röntgenspektren. Eine der ältesten und überzeugendsten Stützen der RUTHERFORD'Schen Vorstellung des Kernatoms und der allgemeinen Grundlagen des BOHR'Schen Atommodelles bildete MOSELEYS¹⁾ grundlegende Entdeckung der weitgehenden Unabhängigkeit der Röntgenspektren vom chemischen Zustand des betreffenden Atoms und des gleichmäßigen Fortschreitens der Schwingungszahlen der Röntgenlinien mit der Atomnummer, der im Gegensatz zu denjenigen Eigenschaften der Elemente steht, deren periodischer Wechsel bei anwachsender Ordnungszahl im natürlichen

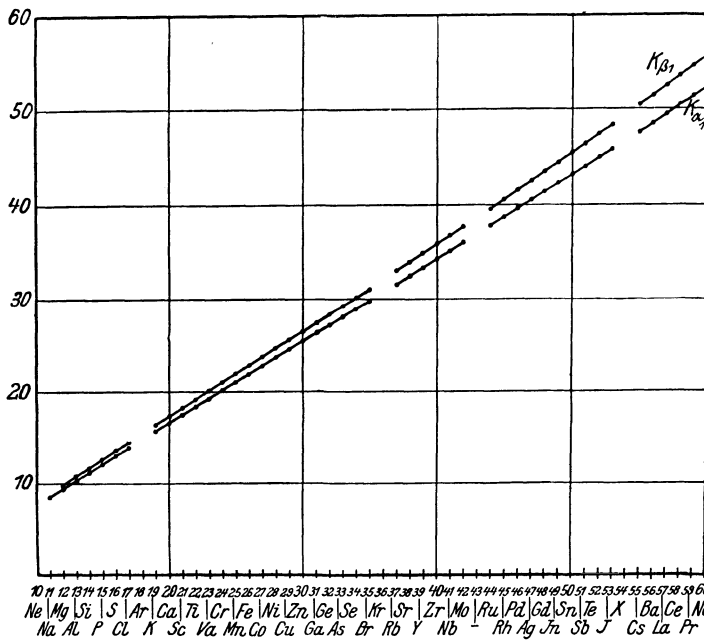


Abb. 14. Die Quadratwurzel aus der Schwingungszahl zweier Röntgenlinien in Abhängigkeit von der Atomnummer.

System der Elemente zum Ausdruck gebracht ist. Es lassen sich nämlich die Röntgenspektren in Serien ordnen, die in der Reihenfolge abnehmender Schwingungszahlen als K -, L -, M -, ... Serie bezeichnet werden, derart daß sich homologe Linien in den Spektren aufeinanderfolgender Elemente wiedererkennen lassen. Die Schwingungszahlen homologer Linien befolgen nun nach MOSELEY das einfache Gesetz, daß ihre Qua-

dratwurzeln mit großer Annäherung linear von der Ordnungszahl des Elementes abhängen. Durch dieses Resultat wurde es zunächst ermöglicht, die Atomnummern der Elemente, deren Reihenfolge übrigens an einigen Stellen von der der wachsenden Atomgewichte abweicht, definitiv festzulegen und insbesondere die im natürlichen System noch verbleibenden Lücken zu ermitteln, die vorläufig noch unbekanntem Elementen entsprechen. Dies möge durch die Abb. 14 illu-

¹⁾ H. G. J. MOSELEY, Phil. Mag. Bd. 26, S. 1024. 1913; Bd. 27, S. 703. 1914.

striert werden, welche die Schwingungszahl zweier der K -Serie angehörender, mit $K\alpha_1$ und $K\beta_1$ bezeichneter Linien in ihrer Abhängigkeit von der Atomnummer wiedergibt. Die Lücken entsprechen hier den Edelgasen Ar (18), Kr (36), X (54), wo eine Messung der Röntgenlinien bisher nicht möglich war, sowie dem Element mit der Atomnummer $Z = 43$, das erst in allerletzter Zeit aufgefunden wurde.

Es ergab sich weiterhin, daß die numerischen Werte der Schwingungszahlen der Röntgenlinien sich bei Einführung der RYDBERGSchen Konstante R durch die Formel darstellen ließen

$$\nu = R \left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2} \right) (Z - s)^2, \quad (25)$$

worin für die K -Serie $n'' = 1$, $n' = 2, 3, \dots$ für die L -Serie $n'' = 2$, $n' = 3, 4, \dots$ zu setzen ist und s eine von der Ordnungszahl Z annähernd unabhängige positive Größe ist, die für die erste langwelligste Linie der K -Serie ungefähr den Wert 1, für die erste Linie der L -Serie ungefähr den Wert 7,4 besitzt. Es sei noch hinzugefügt, daß von MOSELEY ursprünglich nur den beiden ersten angegebenen Werten von n' entsprechende Linien gemessen wurden, während später nicht nur höhere Linien in der K - und L -Serie, sondern auch mit M -, N -, ... bezeichnete, zu größeren Werten von n'' gehörige Serien mit langwelligeren Linien aufgefunden wurden; ferner weisen die Röntgenspektren eine größere Komplexität auf, indem zu gleichen Werten von n' und n'' im allgemeinen mehrere Linien gehören.

Auf Grund des RUTHERFORD-BOHRschen Atommodelles sind die Hauptzüge der von MOSELEY entdeckten Gesetzmäßigkeiten, wie dieser Forscher selbst hervorgehoben hat, unmittelbar verständlich unter der Annahme, daß man es bei der Entstehung der Röntgenspektren mit Vorgängen zu tun hat, die sich im Innern des Atoms abspielen, wo bei höherer Kernladung die Anziehung der Elektronen durch den Kern die Wechselwirkungskräfte zwischen den Elektronen bei weitem überwiegt. Hierdurch ist zunächst ein Verständnis der weitgehenden Unabhängigkeit des Röntgenspektrums eines Atoms von der chemischen Verbindung, in der es auftritt, gegeben, da diese ja im wesentlichen nur die Verhältnisse in den äußeren Gebieten des Atoms modifiziert. Ferner folgt ja aus dem BOHRschen Atommodell gemäß Gleichung (27) der Ziff. 20, daß die Schwingungszahl einer Spektrallinie, die beim Übergang eines unter dem alleinigen Einfluß eines Kernes der Ladung Ze stehenden Elektrons von einer Bahn mit der Hauptquantenzahl n' nach einer solchen mit der Hauptquantenzahl n'' emittiert wird, gerade durch

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

gegeben ist. Um (25) zu erhalten, braucht nur noch die Annahme hinzugefügt werden, daß sich die Wechselwirkung der Elektronen untereinander in erster Näherung durch eine teilweise Abschirmung der vollen Kernladung Z bemerkbar macht. Diese dem Atommodell durchaus angemessene Annahme ergab sich zwar zunächst theoretisch aus Modellen spezieller Art, bei denen die Elektronen einer Schale als stets in den Ecken eines regulären Polygons befindlich angenommen werden, kann jedoch allgemeinere Gültigkeit beanspruchen. Man bezeichnet die in die Spektralformeln eingehenden, von der Kernladungszahl Z subtrahierten Größen als Abschirmungszahlen, und es entspricht der theoretischen Vorstellung, daß sie um so größere Werte haben, je größer die Quantenzahl n'' ist. In den MOSELEYSchen Ergebnissen kann daher auf Grund des BOHRschen Atommodelles eine direkte und endgültige Bestätigung der VAN DEN BROEKschen Hypothese der Übereinstimmung von Kernladungszahl und Atomnummer

erblickt werden. Wir müssen uns ferner vorstellen, daß z. B. bei der Emission der ersten Linie der *K*-Serie ein Elektron im Innern des Atoms aus einem zwei-quantigen in einem einquantigen Zustand, bei der ersten Linie der *L*-Serie aus einem dreiquantigen in einen zweiquantigen Zustand übergeht.

Einen weiteren Einblick in die Vorgänge bei der Emission der Röntgenlinien gewähren Vorstellungen, die von KOSSEL¹⁾ entwickelt wurden und die seither eine direkte und allgemeine Bestätigung in den Beziehungen der Emissionen zu den Absorptionsspektren im Röntgengebiet sowie in den Anregungsbedingungen der Röntgenlinien erhalten haben. KOSSEL nahm an, daß im Innern der neutralen Atome von Elektronen vollständig besetzte Ringe oder, wie wir heute sagen, Schalen vorhanden sind. Um daher die Emission einer Linie der *K*-Serie zu ermöglichen, ist es notwendig, ein Elektron aus der einquantigen Schale, der *K*-Schale, zu entfernen. Nachdem dies geschehen ist, kann aus einer höherquantigen Schale ein Elektron in die einquantige Schale zurückspringen, wobei Energie frei wird und sich gemäß der Frequenzbedingung in monochromatische Strahlung umsetzt. Es bleibt dann in dieser höherquantigen, sich weiter nach außen erstreckenden Schale wieder eine leere Stelle zurück, was zur Emission langwelligerer Röntgenstrahlung Anlaß geben kann. Ebenso ist die Vorbedingung zur Emission der Linien der *L*-Serie die Entfernung eines Elektrons aus der zweiquantigen *L*-Schale usf. Das Elektron muß hierbei entweder vollständig vom Atom entfernt, oder in eine unbesetzte Bahn der Atomperipherie gebracht werden. Man kann daher mit BOHR die mit der Emission der Röntgenlinien verknüpften Übergangsprozesse als eine Reorganisation des Atoms nach einer durch äußeren Eingriff hervorgebrachten Störung bezeichnen, im Gegensatz zum Bindungsprozeß der Elektronen, von dem die optischen Spektren Zeugnis ablegen. BOHR wies ferner darauf hin, daß sich diese KOSSELSchen Vorstellungen in seine Theorie des periodischen Systems der Elemente naturgemäß einfügen, indem ja in dieser Theorie bereits zur Deutung der optischen Spektren die Annahme notwendig war, daß in eine abgeschlossene Gruppe kein Elektron durch Emission oder Absorption von Strahlung übergehen kann. Andererseits müßte man nach dieser Theorie Absorptionslinien im Röntgengebiet, die einem Übergang eines Elektrons aus einer inneren Schale in eine unabgeschlossene äußere Schale entsprechen, z. B. bei den seltenen Erden, erwarten. Der Nachweis solcher Absorptionslinien ist jedoch bisher noch nicht gelungen.

Wenn wir nun die Folgerungen über die Absorption der Röntgenstrahlen näher betrachten, die sich aus den genannten Vorstellungen ergeben, so sehen wir zunächst, daß keine Absorptionslinien zu erwarten sind, deren Schwingungszahlen mit denen der Emissionslinien der *K*-, *L*-, *M*-... Serie übereinstimmen, da ja in den Schalen, von denen aus bei der Emission dieser Linien ein Elektron zurückspringt, im unerregten Atom kein leerer Platz vorhanden ist. Diese Erwartung, die in besonders starkem Gegensatz zu den Verhältnissen im optischen Gebiet steht, hat sich nun in der Tat als erfüllt erwiesen. Wie namentlich durch Untersuchungen von WAGNER und DE BROGLIE erwiesen wurde, setzt die Absorption bei bestimmten Werten der Frequenz scharf ein und erstreckt sich von diesen Stellen des Spektrums, den sog. Absorptionskanten, nach kürzeren Wellenlängen. Analog zum kontinuierlichen Spektrum im optischen Gebiet sind diese Spektren als Ionisation des Atoms durch Absorption zu deuten, wobei die $h\nu$ -Werte der Absorptionskanten der Ablösearbeit des Elektrons aus der betreffenden inneren Schale gleich sind. Jedesmal, wenn die Frequenz der

¹⁾ W. KOSSEL, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 899 u. 953. 1914; Bd. 18, S. 339. 1916. Vgl. auch N. BOHR, Abhandl. über Atombau, Abh. IX.

einfallenden Strahlung eine solche Kante in anwachsender Richtung überschreitet, nimmt der Absorptionskoeffizient diskontinuierlich zu, indem hier die Möglichkeit der Ablösung von Elektronen aus einer weiteren, tieferliegenden Schale hinzutritt. Von diesen abgelösten Elektronen, die unter anderem als sekundäre Kathodenstrahlen in Erscheinung treten, wurde zuerst von DE BROGLIE¹⁾ und hernach auch von anderen Verfassern direkt experimentell gezeigt, daß die bei Bestrahlung mit monochromatischem Röntgenlicht der Frequenz ν auftretenden Werte ihrer kinetischen Energie gerade

$$E_{\text{kin}} = h\nu - h\nu_0.$$

betragen, wenn ν_0 die Frequenzen allen Absorptionskanten, die kleiner sind als ν , durchläuft. H. ROBINSON²⁾ hat diese Methode des lichtelektrischen Effektes sogar verwenden können, um solche Absorptionskanten nachzuweisen, die spektroskopisch wegen ihrer zu kleinen Schwingungszahl nicht mehr wahrgenommen werden können. Es haben sich auf diese Weise bei den Elementen mit höherer Atomnummer sieben Kanten ergeben, die zur Entfernung eines Elektrons aus der vierquantigen N -Schale gehören. Die spektroskopischen Beobachtungen ergaben ferner bei diesen Elementen fünf verschiedene M -Grenzen³⁾, und stets drei verschiedene L -Grenzen⁴⁾ und eine einzige K -Grenze. Diese Grenzen mögen in Reihenfolge wachsender Schwingungszahlen vorläufig durch K ; L_I , L_{II} , L_{III} ; M_I , M_{II} , M_{III} , M_{IV} , M_V ; bezeichnet werden.

Ohne uns eine nähere Vorstellung von der Komplexität der Grenzen zu bilden, die zur Entfernung eines Elektrons aus einer Schale mit bestimmter Hauptquantenzahl gehören, können wir bereits einen allgemeinen Schluß ziehen über die Beziehung der Werte der Frequenzen der Absorptionskanten zu denen der Emissionslinien. Entgegen früher gebräuchlichen Vorstellungen muß man zunächst mit BOHR annehmen, daß nur eine, völlig bestimmte Konfiguration des unerregten neutralen Atoms existiert. Dagegen kann ein Atom, aus welchem ein Elektron aus einer inneren Schale entfernt ist, in mehreren Zuständen mit verschiedenen Energiewerten existieren. Es ist praktisch, diese Energiewerte hier, im Gegensatz zu dem bei den optischen Spektren üblichen Gebrauch, auf das eine neutrale Atom als Nullpunkt zu beziehen. Dann entspricht offenbar jede Kante einem solchen Zustand des ionisierten Atoms und die mit h multiplizierte Schwingungszahl dieser Kante gibt direkt den Energiewert des zugehörigen Zustandes, auf den genannten Nullpunkt bezogen, an. Diese durch den jeweiligen leeren Platz im Atom gekennzeichneten Zustände mögen wie die zugehörigen Kanten in der Reihenfolge abnehmender Energiewerte als K -, L_I -, L_{II} -, L_{III} - . . . Zustand bezeichnet werden. Nun kann nach KOSSEL jede Röntgenemissionslinie als Übergang zwischen zwei solchen Zuständen des ionisierten Atoms aufgefaßt werden, wenn man statt auf das Springen eines Elektrons nunmehr auf das des leeren Platzes im Atom achtet. Auf Grund der BOHRschen Frequenzbedingung folgt daher unmittelbar, daß die Schwingungszahl jeder Röntgenlinie der Differenz der Schwingungszahlen zweier Absorptionskanten gleich sein muß. Die letzteren spielen demnach im Röntgengebiet die Rolle der spektroskopischen Terme.

Diese Beziehung hat sich nun in der Tat stets als exakt erfüllt erwiesen, wo die Absorptionskonstanten bekannt sind. Und die weitere Entwirrung der Röntgenspektren gipfelte schließlich in der Aufstellung eines Term- oder Niveau-

¹⁾ M. DE BROGLIE, Journ. de phys. (6) Bd. 2, S. 265. 1921.

²⁾ H. ROBINSON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 104, S. 455. 1923.

³⁾ D. COSTER, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 139. 1921.

⁴⁾ Zum erstenmal von G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 19. 1920 nachgewiesen.

schemas durch WENTZEL¹⁾ und COSTER²⁾). Diese wurde erst durch die wesentliche Erhöhung der Meßgenauigkeit bei der Bestimmung der Röntgenwellenlängen, die man SIEGBAHN³⁾ verdankt, und die beträchtliche Erweiterung des Beobachtungsmateriales durch die in dessen Laboratorium ausgeführten Arbeiten, insbesondere die von COSTER selbst herrührenden, ermöglicht. Wir wollen hier nicht im einzelnen auf die historische Entwicklung eingehen und nur noch außer den vorbereitenden Arbeiten von KOSSEL⁴⁾ und SMEKAL⁵⁾ besonders den Anteil von SOMMERFELD an der Ausbildung der Theorie der Röntgenspektren und deren Ordnung erwähnen. Gleich bei Aufstellung seiner Theorie der Feinstruktur der wasserstoffähnlichen Spektren zeigte SOMMERFELD nämlich, daß die Frequenzunterschiede gewisser Röntgenlinien sich durch dieselbe Formel darstellen lassen wie der Frequenzunterschied gewisser Feinstrukturkomponenten des Wasserstoffspektrums, nur daß wegen des Auftretens des Faktors Z^4 in dieser Formel [Ziff. 21, Gleichung (53)] die entsprechende Auseinanderlegung der Röntgenlinien in getrennte Komponenten, in Schwingungszahlen gemessen, eine enorm viel größere ist. Auch bei der Darstellung der Absolutwerte der Terme müssen als wesentliche Korrektur der nur sehr ungenauen MOSELEYSchen Darstellung Relativitätsglieder hinzugefügt werden, die ein rascheres Anwachsen der Terme als mit dem Quadrat der Atomnummer zur Folge haben und bei der K -Grenze der schwersten Elemente bis zu 30% des Termwertes betragen können. Die nähere Besprechung dieses Sachverhaltes und der Gesetzmäßigkeiten des Niveauschemas soll der folgenden Ziffer vorbehalten bleiben.

Zunächst mögen die Anregungsbedingungen der verschiedenen Röntgenlinien auf Grund der KOSSELSchen Vorstellungen betrachtet werden. Vorbedingung für das Auftreten einer bestimmten Röntgenlinie ist die Herstellung des zugehörigen Anfangszustandes. Alle zum gleichen Anfangszustand gehörigen Linien sind daher zu einer Serie zusammenzufassen. So gehört die K -Serie zum K -Zustand, bei dem ein Elektron aus der K -Schale entfernt wurde, ferner gibt es drei L -Serien, die den drei Zuständen L_I , L_{II} , L_{III} entsprechen usw. Die Linien einer solchen Serie haben offenbar kleinere Schwingungszahlen als die Absorptionskante, die der Herstellung des der Serie gemeinsamen Anfangszustandes entspricht. Betrachtet man nun die Anregung der Serie durch Kathodenstrahlen, so ist hierzu offenbar eine solche Spannung V nötig, die gemäß der lichtelektrischen Gleichung

$$eV = h\nu_0$$

zur Kantenfrequenz ν_0 gehört, und bei dieser Anregungsspannung müssen alle Röntgenserienlinien auf einmal erscheinen. Diese zu den früher besprochenen Anregungsverhältnissen bei den optischen Serienlinien in Gegensatz stehende Folgerung aus den KOSSELSchen Vorstellungen wurde durch die eingehenden Messungen von WEBSTER⁶⁾ und seinen Mitarbeitern bei der K -Serie und den drei L -Serien aufs genaueste bestätigt.

Bevor wir in der folgenden Ziffer auf die quantitativen Gesetzmäßigkeiten der Röntgenterme eingehen, mögen hier noch einige Ergänzungen über die zur Emission und Absorption der Röntgenspektren Anlaß gebenden Prozesse hinzu-

¹⁾ G. WENTZEL, ZS. f. Phys. Bd. 6, S. 84. 1921.

²⁾ D. COSTER, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 139. 1921 u. Bd. 6, S. 185. 1921; Phil. Mag. Bd. 43, S. 1070. 1922 u. Bd. 44, S. 546. 1922; Dissert. Leiden 1922.

³⁾ M. SIEGBAHN, Ann. d. Phys. Bd. 59, S. 56. 1919. Vgl. ferner dessen Buch Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Berlin 1924.

⁴⁾ W. KOSSEL, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 119. 1920.

⁵⁾ A. SMEKAL, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 91. 1921.

⁶⁾ D. L. WEBSTER, Phys. Rev. Bd. 7, S. 599. 1916 (K -Serie); D. L. WEBSTER u. H. CLARK, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 3, S. 181. 1917; D. L. WEBSTER, ebenda Bd. 6, S. 26. 1920; F. C. HOYT, ebenda Bd. 6, S. 639. 1920 (L -Serien).

gefügt werden. Was zunächst die Absorption betrifft, so hat sich auf Grund der Versuche verschiedener Verfasser ergeben, daß die Absorptionskanten, namentlich der *K*- und *L*-Serie, nicht streng einheitlich sind¹⁾, sondern eine feinere Struktur besitzen und überdies von der chemischen Verbindung, in der das betreffende Element auftritt, insbesondere von deren Oxydationsstufe, abhängig ist²⁾. Dies ist ja auch, wie KOSSEL³⁾ hervorgehoben hat, gemäß den zugrunde gelegten theoretischen Vorstellungen zu erwarten, wenn man bedenkt, daß die Entfernung des Elektrons aus dem Innern des Atoms statt bis in praktisch unendlich großen Abstand vom Atom auch in eine äußere unbesetzte Bahn, deren Energie von den Nachbaratomen stark beeinflußt wird, oder, wenn es sich um ein Kristallgitter handelt, zu einem benachbarten Atomion erfolgen kann. Neuerdings wurde auch bei Emissionslinien eine Abhängigkeit von der chemischen Verbindung des Atoms festgestellt.

Was ferner die quantitativen Verhältnisse bei der Absorption betrifft, so befolgen sie im Falle kurzweiliger Röntgenstrahlen und schwerer Elemente einfache quantitative Gesetzmäßigkeiten. Für die sog. wahre, mit lichtelektrischer Ionisation verbundene Absorption, von der früher die Rede war (neben der noch die den Comptoneffekt begleitende Streuung der Röntgenstrahlen vorhanden ist), gilt nämlich das Gesetz, daß der atomare Streukoeffizient (der „wirksame Querschnitt“ der Atome) α_μ im angegebenen Bereich proportional ist zu Z^4 und λ^3 , wenn Z die Atomnummer und $\lambda = \frac{c}{\nu}$ die Wellenlänge der als monochromatisch vorausgesetzten einfallenden Strahlung bedeutet⁴⁾. Ein vielversprechender Versuch einer theoretischen Begründung dieses Ergebnisses rührt von KRAMERS⁵⁾ her, der für α_μ den Ausdruck

$$\alpha_\mu = g \frac{64\pi^4}{3\sqrt{3}} \frac{e^{10} m_0}{c^4 h^6} Z^4 \lambda^3 = g 0,0104 Z^4 \lambda^3$$

herleitete. Es bedeutet darin e und m_0 Ladung und Masse des Elektrons und g einen Faktor von der Größenordnung 1, der überdies beim Hinwegstreichen der Wellenlänge der einfallenden Strahlung über eine Absorptionskante aus den oben angegebenen Gründen jedesmal einen Sprung erleidet. Auch der numerische Wert des Absorptionskoeffizienten stimmt mit dem experimentell gefundenen befriedigend überein. Die Voraussetzungen und der Gedankengang der KRAMERSchen Theorie sind folgende. Vermöge der EINSTEINSchen Beziehung zwischen den Wahrscheinlichkeitskoeffizienten der Emission und der Absorption läßt sich zunächst das Problem darauf reduzieren, die Häufigkeit des umgekehrten Prozesses zu ermitteln, bei dem ein Elektron von gegebener kinetischer Energie durch ein ionisiertes Atom, das in seinem Innern einen leeren Platz aufweist, unter Emission von monochromatischer, die Frequenzbedingung erfüllender Strahlung eben in diese leere Stelle des Atoms eingefangen wird. In erster Näherung kann man dieses Problem bei höheren Werten der Kernladung „wasserstoffähnlich“ behandeln, d. h. der Einfangung eines Elektrons durch einen allein vorhandenen Kern der Ladung Ze in die betreffende Quantenbahn äqui-

¹⁾ W. STENSTRÖM, Dissert. Lund 1919; G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 19. 1920; H. FRICKE, Phys. Rev. Bd. 16, S. 202. 1920; D. COSTER, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 83. 1924.

²⁾ J. BERGENGREN, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 247. 1920; A. E. LINDH, ebenda Bd. 6, S. 303. 1921; Dissert. Lund 1923; s. auch STEGBAHNS Buch S. 137–143; D. COSTER, l. c.; O. LUNDQUIST, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 901. 1925.

³⁾ W. KOSSEL, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 18, S. 339. 1916; ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 119. 1920.

⁴⁾ F. RICHTMEYER, Phys. Rev. Bd. 18, S. 13. 1921; K. A. WINGÄRDH, ZS. f. Phys. Bd. 8, S. 365. 1922; Dissert. Lund 1923; E. C. STONER und L. H. MARTIN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 107, S. 312. 1925. Bezüglich weiterer Literatur s. Kap. 3 und 4 des vorliegenden Bandes.

⁵⁾ H. A. KRAMERS, Phil. Mag. Bd. 46, S. 836. 1923.

valent setzen, von der Wirkung der übrigen Elektronen also absehen. Es kommt nämlich hierbei wesentlich nur auf den Teil der Bahn des von außen kommenden Elektrons an, der in großer Nähe des Kernes verläuft. Man kann nun versuchen, auf Grund des Korrespondenzprinzips aus einer Berechnung der spektralen Verteilung (Fourierzerlegung) der klassischen Ausstrahlung des Elektrons auf einer solchen Bahn zu einer Abschätzung der in Frage stehenden Übergangswahrscheinlichkeit zu gelangen. Hier macht sich jedoch die in der bisherigen Fassung des Korrespondenzprinzips, welche die Wahl der klassischen Anfangs- oder End- oder Zwischenbahn für eine solche Abschätzung offen läßt, enthaltene Unbestimmtheit sehr störend bemerkbar. Die von KRAMERS getroffene Wahl der Anfangsbahn sowie das von ihm vorgenommene spezielle Zusammenschieben des klassischen Spektrums kann nur als eine provisorische Lösung der Frage angesehen werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß das Resultat der KRAMERSschen Berechnung im wesentlichen auch in einer künftigen Theorie, welche die quantitative Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten ermöglichen wird, bestehen bleiben und nur quantitative Verschärfungen erfahren wird. Letztere scheinen insbesondere auch bei der Ermittlung des genaueren Wertes des Sprunges des Absorptionskoeffizienten an den Stellen der Kanten erforderlich zu sein. Über die Beziehungen der KRAMERSschen Theorie zum kontinuierlichen Röntgenspektrum vgl. Kap. 4 des vorliegenden Bandes.

Während bisher nur von solchen Röntgenlinien die Rede war, die von einfach ionisierten Atomen herrühren, müssen, wie WENTZEL¹⁾ gezeigt hat, gewisse Linien, die sich nicht in das früher erwähnte Niveauschema einordnen lassen, als zu mehrfach ionisierten Atomen gehörig angesehen werden. Betrachten wir in einem Atom, das zwei leere Stellen in seinem Innern enthält (in derselben oder in verschiedenen Schalen), zunächst einen Übergang, bei dem nur ein Elektron seine Quantenzahlen ändert, indem es eine der leeren Stellen ausfüllt und dafür in einer anderen Schale eine neue entstehen läßt. Das Vorhandensein der zweiten leeren Stelle, die bei dem Übergangsprozeß in derselben Schale verbleibt, wird sich dann im Energieunterschied von Anfangs- und Endzustand nur in einer Änderung der Abschirmungszahlen geltend machen. Es wird demnach die Linie des mehrfach ionisierten Atoms als Satellit einer Linie des gewöhnlichen Röntgenspektrums erscheinen. Eine so systematische Ordnung dieser Röntgenspektren höherer Art („Funkenlinien“) wie die der gewöhnlichen Röntgenlinien und die Aufstellung eines entsprechenden vollständigen Niveauschemas konnte bisher wegen des hier viel lückenhafteren experimentellen Materials noch nicht gegeben werden²⁾. Wir wollen daher vorsichtshalber auf die speziellen Zuordnungen der einzelnen Röntgenlinien höherer Art, die WENTZEL gegeben hat, nicht näher eingehen. Was die Anregung dieser Linien betrifft, so muß angenommen werden, daß die mehrfache Ionisation des Atoms, die den diesen Linien entsprechenden Anfangszustand bildet, in einem einzigen Elementarakt erfolgen muß, da die Verweilzeit eines Atoms in einem Zustand, wo in einer inneren Schale desselben ein leerer Platz vorhanden ist, als äußerst gering angenommen werden muß. Diese Vorstellung von der Anregung der Röntgenlinien höherer Art entspricht auch den bisher darüber vorliegenden Beobachtungen³⁾. Als ionisierender Elementarakt kommt hier nicht nur Elektronenstoß in Frage, welche Möglichkeit

¹⁾ G. WENTZEL, Ann. d. Phys. Bd. 66, S. 437. 1921; Bd. 73, S. 647. 1924; vgl. hierzu auch A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 4. Kap., § 9.

²⁾ Die Gesetzmäßigkeiten der Komplexstruktur der optischen Spektren gestatten verschiedene Voraussagen über den mutmaßlichen Bau eines solchen Niveauschemas. Vgl. hierzu G. WENTZEL, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 445. 1925. Die Angaben in dieser Note, die nicht mehr in jeder Hinsicht dem jetzigen Stande der Theorie der Komplexstruktur entsprechen, sind von G. WENTZEL ergänzt in ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 730. 1925.

³⁾ D. COSTER, Phil. Mag. Bd. 44, S. 546. 1922, insbes. S. 567 ff.

theoretisch von ROSSELAND¹⁾ näher untersucht wurde, sondern auch die gleichzeitige lichtelektrische Auslösung von zwei aus inneren Schalen des Atoms entstammenden Elektronen durch Absorption monochromatischer Röntgenstrahlung. Daß solche Prozesse wirklich auftreten können, ergibt sich aus der Energiebilanz der Röntgenstrahlung und der sekundären Kathodenstrahlen²⁾ und in besonders eindrucksvoller Weise aus Aufnahmen von AUGER³⁾ nach der C. T. R. WILSONschen Nebelmethode, welche den Fall zweier von einem Atom ausgehender Elektronenbahnen bei Bestrahlung mit Röntgenlicht direkt zeigen. Solchen Prozessen können offenbar Diskontinuitätsstellen des Absorptionskoeffizienten für monochromatische Röntgenstrahlen entsprechen, die bei höheren Schwingungszahlen liegen als die *K*-Kante. Ob die von BARKLA und WHITE⁴⁾ als Anzeichen einer „*J*-Strahlung“ gedeuteten Unregelmäßigkeiten

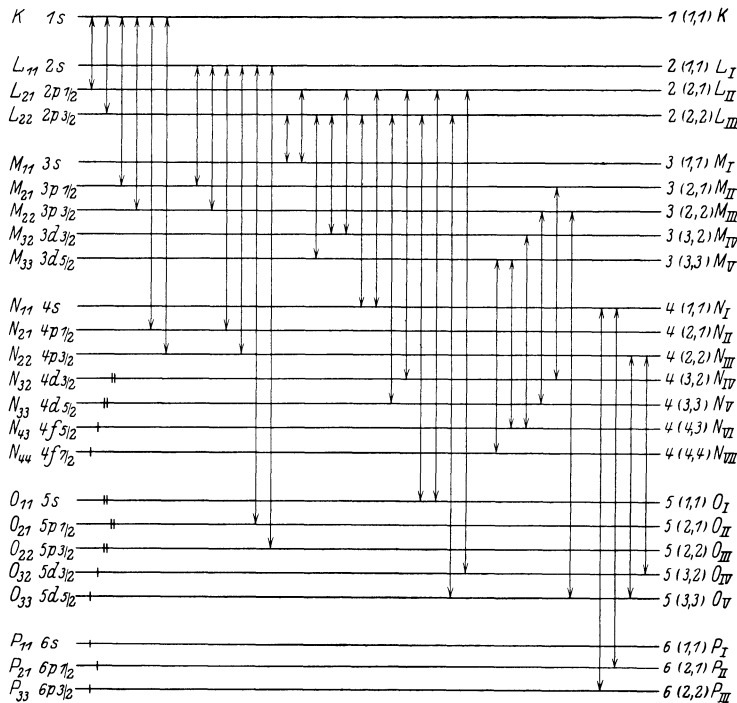


Abb. 15. Niveauschema der Röntgenlinien.

im Absorptionsverlauf, deren Realität aber vielfach besprochen wird, solchen Vorgängen entsprechen, müssen wir dahingestellt sein lassen. Auch solche Röntgenemissionslinien höher ionisierter Atome, die einem gleichzeitigen Sprung zweier Elektronen entsprechen, müssen als möglich angesehen werden, da analoge Vorkommnisse bei den optischen Spektren vielfach eintreten (vgl. hierzu Ziff. 46). Über die sog. „Tertiärstrahlung“ vgl. Kap. 3 des vorliegenden Bandes.

34. Das Niveauschema der Röntgenspektren. Relativitäts- und Abschirmungsdublets. Die Struktur des von WENTZEL und COSTER aufgestellten Niveauschemas der Röntgenspektren, zu welchem die Ordnung der beobachteten Linien schließlich geführt hat, zeigt die obige Abb. 15. Jeder horizontale

¹⁾ S. ROSSELAND, Phil. Mag. Bd. 45, S. 65. 1923; vgl. auch R. A. MILLIKAN, Phys. Rev. Bd. 18, S. 456. 1921.

²⁾ W. BOTHE, Phys. ZS. Bd. 26, S. 410. 1925.

³⁾ P. AUGER, C. R. Bd. 180, S. 65. 1925.

⁴⁾ C. G. BARKLA u. M. P. WHITE, Phil. Mag. Bd. 34, S. 270. 1917.

Strich bezeichnet ein Energieniveau des Atoms, aus dem in der rechts angegebenen Schale ($K; L_I, L_{II}, L_{III}; \dots$) ein Elektron entfernt wurde. Die auf das neutrale Atom als Nullpunkt bezogenen Energiewerte wachsen, wenn man von unten nach oben geht. Auf der rechten Seite findet sich ferner ein Symbol $n(k_1, k_2)$, das außer der Hauptquantenzahl n zwei Nebenquantenzahlen k_1 und k_2 enthält. Diese wurden zuerst von WENTZEL¹⁾ eingeführt, die Bezeichnung k_1, k_2 , die von der ursprünglich von WENTZEL verwandten etwas abweicht, rührt von BOHR und COSTER²⁾ her. Diese Verfasser haben auch Tabellen der numerischen Werte der Termniveaus bei den verschiedenen Elementen angegeben³⁾. Nur bei den schwersten Elementen sind alle in der Abbildung angegebenen Niveaus vorhanden. Zwischen den Edelgasen Em (86) und X (54) fallen die mit einem kleinen vertikalen Strich, zwischen X (54) und Kr (36) außerdem noch die mit zwei Strichen bezeichneten Niveaus aus. Auf der linken Seite findet sich zunächst eine von SOMMERFELD eingeführte Bezeichnung der Niveaus, bei der den Buchstaben K, L, M, \dots statt der römischen Ziffern die Werte von k_1 und k_2 als Indizes beigefügt sind. Auf die Bedeutung der weiteren links stehenden Symbole, die sich der Bezeichnungsweise der optischen Terme anschließen, kommen wir später zurück.

Die zur Emission der Spektrallinien Anlaß gebenden Übergangsprozesse sind durch vertikale Pfeile kenntlich gemacht. Von einer Bezeichnung der Linien durch griechische Buchstaben, die aus Gründen der Praxis in die Röntgenspektroskopie eingeführt wurde, haben wir hier gänzlich Abstand genommen. Man sieht, daß nicht alle denkbaren Übergangsprozesse tatsächlich auftreten, sondern daß die folgenden Auswahlregeln bestehen. Die Quantenzahl k_1 kann sich nur um eine Einheit ändern, die Quantenzahl k_2 kann sich entweder um eine Einheit ändern oder unverändert bleiben¹⁾:

$$\Delta k_1 = \pm 1, \quad \Delta k_2 = 0, \quad \pm 1. \quad (26)$$

Das quantitative Verhalten der Termwerte $\nu = E/h$ und ihrer Abstände fassen wir in Anlehnung an SOMMERFELD und WENTZEL⁴⁾ in die Formel zusammen

$$\left. \begin{aligned} \frac{\nu}{R} &= \left(\frac{Z}{n} - a_{Z,n} - b_{n,k_1} \right)^2 + \alpha^2 \left(\frac{Z - d_{n,k_1,k_2}}{n} \right)^4 \left(\frac{n}{k_2} - \frac{3}{4} \right) \\ &+ \frac{\alpha^4 (Z - d_{n,k_1,k_2})^4}{n^6} \left[\frac{1}{4} \left(\frac{n}{k_2} \right)^3 + \frac{3}{4} \left(\frac{n}{k_2} \right)^2 - \frac{3}{2} \frac{n}{k_2} + \frac{5}{8} \right] \\ &+ \frac{\alpha^6 (Z - d_{n,k_1,k_2})^6}{n^8} \left[\frac{1}{8} \left(\frac{n}{k_2} \right)^5 + \frac{3}{8} \left(\frac{n}{k_2} \right)^4 + \frac{1}{8} \left(\frac{n}{k_2} \right)^3 - \frac{15}{8} \left(\frac{n}{k_2} \right)^2 + \frac{15}{8} \frac{n}{k_2} - \frac{35}{64} \right] + \dots \end{aligned} \right\} (27)$$

Es bedeutet hierin R die Rydbergzahl und α die Feinstrukturkonstante, die bei den Abschirmungszahlen a, b und d beigefügten Indizes bezeichnen diejenigen Größen, von denen diese Zahlen abhängig sind. Die dem ersten Glied folgenden „relativistischen“ Glieder sind durch Reihenentwicklung des wasserstoffähnlich berechneten, durch SOMMERFELDS Formel [Ziff. 21, Gleichung

¹⁾ G. WENTZEL, ZS. f. Phys. Bd. 6, S. 84. 1921. COSTER hatte statt der zweiten Nebenquantenzahl ursprünglich Buchstaben a und b eingeführt und dementsprechend auch die Auswahlregel etwas anders formuliert.

²⁾ N. BOHR u. D. COSTER, ZS. f. Phys. Bd. 12, S. 342. 1923.

³⁾ Als später hinzugekommene, ergänzende Arbeiten sind bezüglich der numerischen Werte der Niveaus zu nennen D. COSTER, S. WERNER u. Y. NISHINA, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 207. 1923; Y. NISHINA, Phil. Mag. Bd. 49, S. 521. 1925. Eine ausführliche Zusammenstellung ist im SOMMERFELDSchen Buch „Atombau und Spektrallinien“, 4. Auf., Kap. 4 gegeben.

⁴⁾ A. SOMMERFELD u. G. WENTZEL, ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 86. 1921.

chung (50)] gegebenen Energieausdruckes nach Potenzen von α^2 gewonnen¹⁾. Es müssen um so mehr Glieder dieser Entwicklung praktisch in Betracht gezogen werden, je größer die Kernladung ist. Daß in den verschiedenen Relativitätsgliedern dieselbe Abschirmungszahl \bar{d}_{n,k_1,k_2} verwendet wird, ist vielleicht nur als vorläufig anzunehmen, auch ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß analog zum ersten Glied auch \bar{d} in zwei Teile gespalten werden müßte, von denen der eine von Z und n , der zweite von n und k_1, k_2 abhängig ist. Ferner müssen im ersten Glied bei höherer Annäherung möglicherweise noch nach fallenden Potenzen von Z fortschreitende Reihen hinzugefügt werden. Zur Schreibweise des ersten Gliedes sei noch bemerkt, daß es sich als zweckmäßig erweist, entgegen der auf MOSELEY zurückgehenden Schreibweise (25), die von der Abschirmung herrührenden Terme nicht von vornherein durch n^2 zu dividieren.

Das Charakteristische an der Termformel (27) ist der Umstand, daß die eine Nebenquantenzahl k_2 die Größe der Relativitätskorrektur, die andere Nebenquantenzahl k_1 die Größe der Abschirmungszahlen bestimmt. Dies hat das getrennte Auftreten von relativistischen Dublets und Abschirmungsdublets beim Vergleich aufeinanderfolgender Termwerte derselben Hauptquantenzahl zur Folge. Für den Unterschied der Terme mit gleichem n und k_1 erhält man nämlich aus (27)

$$\left(\frac{\Delta\nu}{R}\right)_{n,k_1,k_2-1-n,k_1,k_2} = \alpha^2 \frac{(Z - \bar{d}_{n,k_1,k_2})^4}{n^3} \frac{1}{k_2(k_2 - 1)} + \dots, \quad (28)$$

worin die Abschirmungszahl \bar{d}_{n,k_1,k_2} durch geeignete Mittelbildung aus den Werten von \bar{d}_{n,k_1,k_2} für die beiden Niveaus des Dublets entsteht. Ein solches relativistisches Dublet bilden z. B. die Niveaupare (L_{II}, L_{III}), (M_{II}, M_{III}), (M_{IV}, M_V)... Durch das rasche Kleinerwerden der Größe dieser Dublets bei kleinen Werten von Z ist die Gleichheit der Werte der Abschirmungszahlen a und b im ersten Term von (27) bei gleichem n und k_1 , aber verschiedenem k_2 mit großer Genauigkeit verbürgt. Für ein Abschirmungsdublet, wo n und k_2 gemeinsam, k_1 aber verschieden ist, gilt nach (27) das Gesetz

$$\left(\Delta\sqrt{\frac{\nu}{R}}\right)_{n,k_1-1,k_2-n,k_1,k_2} = (b_{n,k_1-1} - b_{n,k_1}) + \dots \quad (29)$$

d. h. die Differenz der Quadratwurzeln aus den Termwerten ist von der Ordnungszahl unabhängig (die Größe $a_{Z,n}$ hat sich bei der Differenzbildung weggehoben). Wie in (29) angedeutet, gilt dies jedoch nicht vollkommen genau wegen des Hinzukommens von (relativ kleinen) Gliedern, die vom Unterschied der relativistischen Abschirmungszahlen \bar{d}_{n,k_1,k_2} bei beiden Niveaus herrühren. Eigentlich gilt (29) nur für die „reduzierten“, d. h. von den Relativitätsgliedern befreiten Termwerte. Bei kleinen Ordnungszahlen überwiegen ihrer Größe nach die Abschirmungsdublets, bei großen Ordnungszahlen die Relativitätsdublets. Abschirmungsdublets bilden die Niveaupare (L_I, L_{II}); (M_I, M_{II}), (M_{III}, M_{IV})...

Historisch sei noch bemerkt, daß das Vorhandensein der relativistischen Dublets zuerst von SOMMERFELD, und zwar bereits bei Aufstellung seiner Theorie der relativistischen Feinstruktur der wasserstoffähnlichen Spektren bemerkt wurde. Das erste Beispiel für ein Abschirmungsdublet war die Differenz der von G. HERTZ gemessenen L_I - und L_{II} -Grenzen. Das alternierende Auftreten der relativistischen und Abschirmungsdublets ergab sich bei Aufstellung des Niveauschemas durch COSTER und WENTZEL.

¹⁾ Vgl. A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., VI. Kap., S. 422, Gl. (6a).

Die theoretische Deutung der in Rede stehenden Gesetzmäßigkeiten stößt auf große Schwierigkeiten, von denen in der folgenden Ziff. 35 ausführlicher die Rede sein wird. Doch haben BOHR und COSTER¹⁾ gezeigt, daß diese Gesetzmäßigkeiten wenigstens teilweise in natürliche Verbindung mit dem Zentralkraftmodell des Atoms und der BOHRschen Deutung des periodischen Systems der Elemente gebracht werden können, wenn man die „anormalen“ Niveaus, für die k_1 von k_2 verschieden ist, zunächst außer Betracht läßt und nur die „normalen“ Niveaus mit $k_1 = k_2$ ins Auge faßt, die ja gemäß (26) untereinander wie die optischen Serienterme kombinieren. Zunächst entspricht die Anzahl dieser normalen Niveaus bei den schweren Elementen genau den aus Tab. 3 zu entnehmenden, gemäß der BOHRschen Theorie als durch Elektronen besetzt angenommenen n_k -Untergruppen in der letzten Periode des Systems, nämlich allen Untergruppen der ein- bis vierquantigen Schale, den ersten drei Untergruppen der fünfquantigen Schale und der 6_1 - und 6_2 -Gruppe. Ferner ist zu erwarten, daß die zu einem gewissen Niveau gehörenden Röntgenlinien bei abnehmender Atomnummer der Elemente dann verschwinden oder wenigstens eine geringere und von den Anregungsbedingungen abhängige Intensität erhalten werden, wenn im neutralen Atom keine dem betrachteten Niveau entsprechenden Elektronen mehr vorhanden sind²⁾. Dann muß nämlich als Vorbedingung der Entstehung der betreffenden Röntgenlinien offenbar erst ein Elektron durch Anregung in das betreffende Niveau gebracht werden. Tatsächlich findet das Ausbleiben (bzw. das Schwach- und Unregelmäßigwerden) der zu den sechs- und fünfquantigen Niveaus sowie zu den 4_4 - und 4_3 -Niveaus gehörigen Röntgenlinien an denjenigen Stellen des periodischen Systems statt, wo es die BOHRsche Theorie verlangt (vgl. die durch einen und zwei Vertikalstriche gekennzeichneten Niveaus in Abb. 15). Was die „anormalen“ Niveaus betrifft, so hat sich gezeigt, daß die von Termen mit gleichem k_1 , aber ungleichem k_2 ausgehenden Linien stets zusammen auftreten oder ausbleiben.

Ein weiterer Zusammenhang der Röntgenspektren mit dem periodischen System ergibt sich durch Berücksichtigung der sog. „äußeren Abschirmung“, die das Auftreten der von der Ordnungszahl abhängigen Größe $a_{z,n}$ im ersten Glied von (27) bedingt. Diese besteht darin, daß beim Entfernen eines Elektrons aus einer bestimmten Gruppe mit der Hauptquantenzahl n die Elektronen mit einer Hauptquantenzahl größer als n fester gebunden werden, da sie hernach einer höheren effektiven Kernladung gegenüberstehen. Dies hat eine Verminderung der die Größe des Röntgenterms bestimmenden Ablösearbeit des Elektrons aus einer inneren Schale zur Folge. In erster Näherung kann man diese Änderung der Bindungsenergie der äußeren Gruppen wasserstoffähnlich berechnen, indem man für die letztere eine Abschirmungszahl zugrunde legt, die gleich ist der Anzahl der in den weiter innen befindlichen Gruppen vorhandenen Elektronen. Wie BOHR und COSTER gezeigt haben, ergibt sich auf diese Weise die Größe $a_{z,n}$ in (27) als annähernd gleich der Anzahl der Hauptgruppen mit einer Hauptquantenzahl größer als n . Insbesondere folgt für die Änderung der Größe $a_{z,n}$ beim Übergang von einer Periode zur nächsten annähernd der Wert 1. Dies erwies sich in der Tat in den drei letzten Perioden bei der K - und L -Schale, in den zwei letzten Perioden auch bei der M -Schale als erfüllt.

Die äußere Abschirmung $a_{z,n}$ weist ferner dort Unregelmäßigkeiten ihres Wachstums mit der Ordnungszahl auf, wo sich die Untergruppe einer inneren

¹⁾ N. BOHR u. D. COSTER, ZS. f. Phys. Bd. 12, S. 342. 1923.

²⁾ Dieser Zusammenhang der Röntgenspektren mit dem periodischen System wurde auf Grund theoretischer Überlegungen bereits von R. SWINNE, Phys. ZS. Bd. 17, S. 481. 1916 gefordert.

Schale gradweise ausgebildet, wie bei den Eisen- und Platinmetallen und besonders den seltenen Erden. Dies hat entsprechende Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Werte der Röntgenniveaus bei den betreffenden Elementen zur Folge. Dies

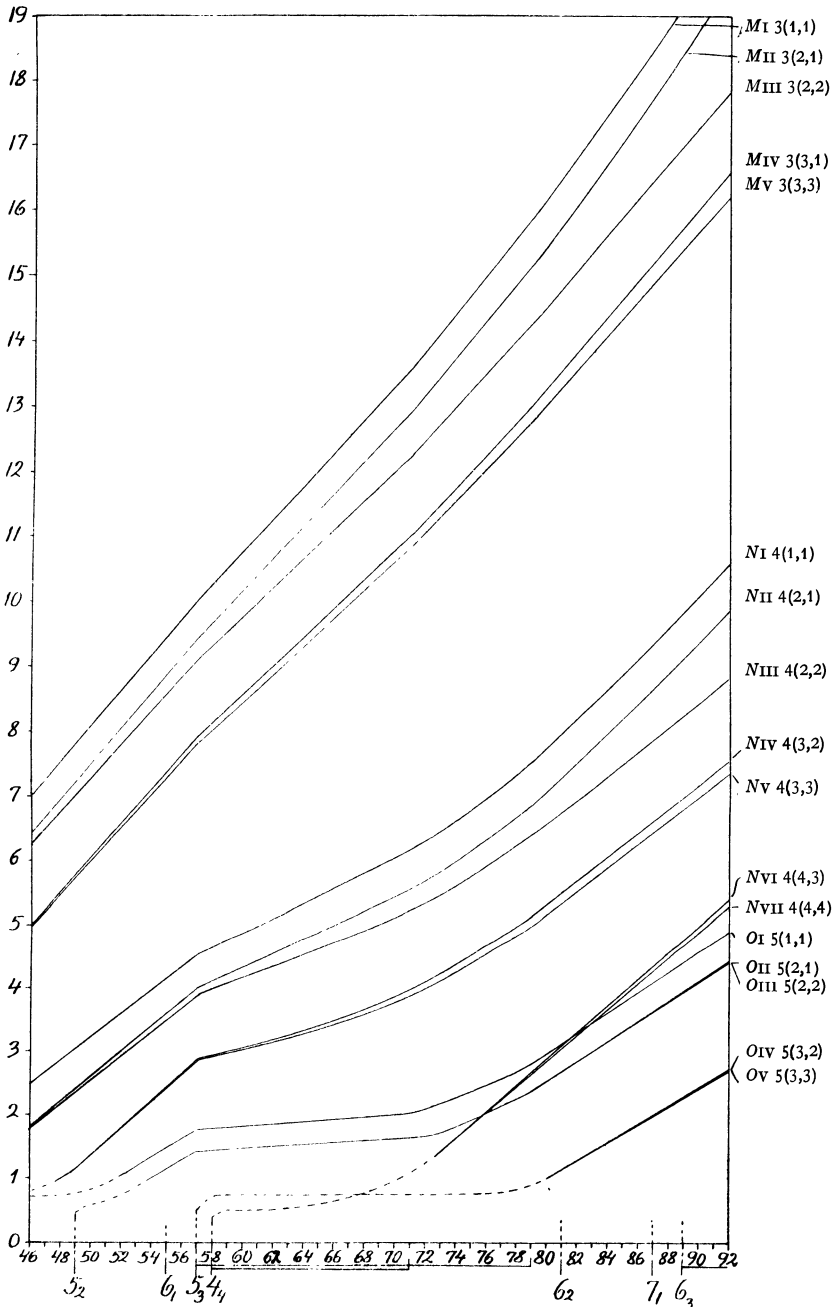


Abb. 16. $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ -Werte der Röntgenterme in Abhängigkeit von der Atomnummer.

möge aus der obigen, der Arbeit von BOHR und COSTER entnommenen Abb. 16 ersehen werden, in der die Atomnummer als Abszisse und die Werte

von $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ als Ordinate aufgetragen sind. Man sieht, wie die den Relativitätsdublets entsprechenden Kurven bei kleinen Werten von Z zusammenlaufen, während die den Abschirmungsdublets entsprechenden Kurven bei großen Werten von Z annähernd parallel laufen. Nach dem MOSELEYSchen Gesetz sollten die Kurven geradlinig sein, während sie bei großen Z infolge der Relativitätsglieder eine beträchtliche Krümmung nach oben aufweisen. Man sieht ferner die erwarteten Unregelmäßigkeiten der Kurven der M -Niveaus im Gebiete der Palladiumfamilie und der seltenen Erden, schwächere Unregelmäßigkeiten sind auch in den L -Kurven bei der Eisenfamilie vorhanden (letztere in der Abbildung nicht eingezeichnet). Besonders charakteristisch ist das Überschneiden der zu 4_4 -Elektronen gehörenden Niveaus N_{VI} und N_{VII} mit den zu 5_1 - und 5_2 -Bahnen gehörenden Niveaus O_I und O_{II}, O_{III} im Gebiet der seltenen Erden, das ja nach der BOHRschen Theorie zu erwarten ist. Auch zeigen die übrigen N -Niveaus sowie die O -Niveaus einen Knick ihrer Kurven in der Nähe von Ce (58), wo zum erstenmal eine 4_4 -Bahn im Atom auftritt.

Auch für die inneren Abschirmungszahlen b_{n, k_1} haben sich einfache Gesetzmäßigkeiten ergeben. WENTZEL¹⁾ hat nämlich zunächst empirisch gefunden, daß diese, von den obersten N - und O -Termen abgesehen, in der Form dargestellt werden können

$$b_{n, k_1} = 0,58 \cdot \frac{k_1(k_1 - 1)}{2} \quad (30)$$

(wobei ein additives, von k_1 unabhängiges und allein von n abhängiges Glied unbestimmt bleibt), so daß sich für den Wert $\Delta\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ der reduzierten Terme eines Abschirmungsdublets ergibt

$$b_{n, k_1 + 1} - b_{n, k_1} = 0,58 k_1. \quad (30')$$

Neuerdings ist es WENTZEL²⁾ auch gelungen, eine modellmäßige Deutung dieser Gesetzmäßigkeit aufzufinden. Er legt dabei das Zentralkraftmodell des Atoms zugrunde und nimmt an, daß der Unterschied der Abschirmungszahlen aufeinanderfolgender n_k -Bahnen im wesentlichen vom verschieden starken Eindringen dieser Bahnen in das Gebiet der inneren Schalen herrührt. Die Dimensionen der letzteren können hier wasserstoffähnlich berechnet werden. Dann ergibt sich für die Differenz der Werte von b_{n, k_1} , für gleiches n und um eine Einheit unterschiedenes k_1 gemäß der Mechanik für $k_1 < n$ in erster Näherung

$$\Delta\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{4\sqrt{2}}{3\pi} \bar{k} = 0,60 \bar{k}, \quad (31)$$

wenn \bar{k} das arithmetische Mittel der k -Werte der verglichenen Bahnen bedeutet. Um Übereinstimmung mit dem Erfahrungsergebnis (30) zu erhalten, müssen die Werte von k_1 der für die Energieberechnung auf Grund der Mechanik verwendeten Bahnen offenbar halbzahlrig angenommen werden, denn nur dann wird ihr arithmetisches Mittel \bar{k} ganzzahlrig. Wir möchten dies sogar als das am meisten einwandfreie Argument zugunsten der halbzahligen k -Werte bei der Berechnung der Wechselwirkungsenergie des Zentralkraftmodelles ansehen (vgl. oben das über die Resultate von BORN und HEISENBERG bei den optischen Termen Gesagte). Trifft man diese Wahl der k_1 , so läßt sich die Übereinstimmung mit der Erfahrung noch verbessern bei genauerer Berechnung der wenig exzentrischen Bahnen. Für diese ergibt sich nämlich $\Delta\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ etwas kleiner als

¹⁾ G. WENTZEL, ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 46. 1923.

²⁾ G. WENTZEL, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 803. 1925.

gemäß (31), was mit dem kleineren Zahlenfaktor in (30) im Einklang ist. Es sei noch die Bemerkung von WENTZEL hier angeführt, daß zwischen den Energiewerten, die durch Mittelung der klassischen Energie über ein zwischen aufeinanderfolgenden ganzzahligen k -Werten liegendes Intervall resultieren, und den früher erwähnten für halbzahlige k erhaltenen Werten innerhalb der hier in Betracht kommenden Genauigkeit nicht unterschieden werden kann.

35. Übergang vom Röntgen- ins sichtbare Spektralgebiet. Relativistische und Neigungsauffassung der Komplexstruktur der Dubletspektren. Gehen wir nun zur näheren Betrachtung der relativistischen Dublets über, so begegnen wir bei einem Versuch ihrer theoretischen Deutung, wie bereits erwähnt, fundamentalen Schwierigkeiten. Vom Standpunkt des Atommodelles aus wäre es zwar ohne weiteres verständlich, daß nach Entfernung eines Elektrons aus einer bestimmten n_k -Untergruppe mehr als ein Zustand des zurückbleibenden Atoms vorhanden sein kann. Denn es könnten ja die Bahnebenen der eine leere Stelle aufweisenden Untergruppe evtl. in verschiedener Weise gegeneinander geneigt sein, so daß sich die zu den gleichen Werten von n und k gehörigen Zustände des ionisierten Atoms durch den Wert des resultierenden Impulsmomentes unterscheiden würden. Es möge dies als Neigungsauffassung der Komplexität der Röntgenterme bezeichnet werden. Da die Gesamtimpulsquantenzahl, wie in Ziff. 11, bereits hervorgehoben wurde, sich bei den mit Ausstrahlung verbundenen Übergangsprozessen nur um 0 oder ± 1 ändern kann, würde sich auf diese Weise sogar ein Verständnis der Auswahlregel der neu hinzukommenden Quantenzahl ergeben. Gemäß dieser Deutung müßte jedoch erstens der Quantenzahl, welche die Größe der Relativitätskorrektur bestimmt, die Auswahlregel $\Delta k = \pm 1$ zukommen, denn sie wäre ja vom Standpunkt des Modelles aus mit der Quantenzahl k zu identifizieren, welche das Impulsmoment des dem Atom entnommenen Elektrons in seiner Bahnebene festlegt. Zweitens könnte es keine reinen Relativitätsdublets geben, sondern neben evtl. vorhandenen Abschirmungsdublets nur solche Dublets, die sich sowohl durch die Relativitätsglieder als auch durch die Größe der Abschirmungszahlen unterscheiden. Denn vom gewöhnlichen Modellstandpunkt aus müßten Abschirmungszahlen und Relativitätsglieder beide wesentlich von der Quantenzahl k abhängen.

Es hat sich gezeigt, daß die Schwierigkeit, der wir hier begegnen, nur eine spezielle Äußerung eines allgemeinen Zuges der Spektren und des Atombaus ist, mit dem unsere bisherigen Modellvorstellungen des Atoms völlig unvereinbar sind. Dieser macht sich insbesondere in den Gesetzmäßigkeiten der Komplexstruktur der Spektren und ihrem anomalen Zeemaneffekt geltend und ist auch für den im natürlichen System der Elemente zum Ausdruck kommenden Abschluß der Elektronengruppen im Atom bei einer bestimmten Maximalzahl der in ihr vorhandenen Elektronen von entscheidender Bedeutung. Wir können diese Eigenschaft des Kernatoms beim jetzigen Stande unseres Wissens etwa folgendermaßen charakterisieren: Es ist nicht in physikalisch sinnvoller Weise möglich, alle Eigenschaften eines Atoms in einem bestimmten seiner stationären Zustände durch die Zuordnung einer und derselben Bahn zu jedem seiner Elektronen zu interpretieren. Vielmehr sind wir genötigt, für die Deutung verschiedener Gruppen von Eigenschaften des Atoms verschiedene Bahnen eines ins Auge gefaßten Elektrons heranzuziehen. Offenbar ist letzteres nur als ein provisorisches Hilfsmittel gegenüber dem Versagen der klassischen Kinematik bei der Beschreibung der stationären Zustände der Atome anzusehen, solange wir noch nicht diejenigen Begriffe kennen, die in einer konsequenten Quantentheorie an die Stelle derjenigen der klassischen Kinematik treten werden. [Über die

Anhaltspunkte für das Versagen dieser Kinematik, die sich aus den undulatorischen Eigenschaften des Lichtes in Verbindung mit der BOHR'schen Frequenzbedingung ergeben und insbesondere auch in der Dispersionstheorie zutage treten, vgl. Ziff. 16 und 27¹⁾].

Wir wollen also das alternierende Auftreten der Relativitäts- und Abschirmungsdublets in den Röntgenspektren zunächst als Tatsache hinnehmen: Wir brauchen in denjenigen stationären Zuständen des Atoms, die anomalen Niveaus ($k_1 \neq k_2$) entsprechen, für das aus dem Atom entfernte Elektron zwei verschiedene Bahnen, z. B. beim L_{II} -Zustand eine die Größe der Relativitätskorrektur bestimmende 2_1 -Bahn und eine die Größe der Abschirmungszahlen bestimmende 2_2 -Bahn. Bevor wir nun die Versuche besprechen werden, auf dieser Basis zu einer mehr quantitativen Beschreibung der Komplexstruktur der Röntgenspektren zu gelangen, wollen wir statt dieser Spektren, die von Atomen emittiert werden, in denen in einer inneren Schale ein Elektron fehlt, von solchen Atomen herrührende Spektren betrachten, die außer abgeschlossenen Elektronengruppen nur ein weiteres, seine Quantenzahlen bei der Linienemission veränderndes Elektron enthalten. Dank den eingehenden experimentellen Untersuchungen von MILLIKAN und BOWEN²⁾ über weit im Ultravioletten gelegene Spektren hochionisierter Atome ist es nämlich möglich gewesen, in diesem Falle den Übergang vom Röntgen- ins optische Gebiet genauer zu verfolgen. Der Zusammenhang dieser Spektren mit den gewöhnlichen Röntgenspektren wird durch einen allgemeinen Reziprozitätssatz vermittelt, der die Ähnlichkeit des Baues zweier Atome näher präzisiert, bei denen die leeren Stellen jeder Elektronengruppe des einen Atoms mit den durch Elektronen besetzten Stellen des anderen Atoms (und umgekehrt) übereinstimmen. Insbesondere haben wir es hier mit dem Fall zu tun, daß einmal eine einzige leere Stelle, das andere Mal eine einzige besetzte Stelle in einer gewissen n -quantigen Gruppe des Atoms vorhanden ist.

Zu den Spektren der letzteren Art gehören vor allem die Bogenspektren der Alkalien. Die früher mit $p, d, f \dots$ bezeichneten Terme dieser Spektren sind alle doppelt, sie bestehen eigentlich aus zwei eng nebeneinanderliegenden Termen, nur die s -Terme sind einfach. Wie SOMMERFELD³⁾ gezeigt hat, kann man nun die Kombinationen dieser Terme einfach beschreiben, wenn man ihnen eine dritte Quantenzahl j zuordnet. Setzt man diese bei den s -Termen (zunächst willkürlich) gleich $\frac{1}{2}$ (über den Grund dieser Normierung siehe später Ziff. 36 und 37), so hat man den beiden p -Termen im allgemeinen in der Reihenfolge wachsender Energie die Werte $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$, den beiden d -Termen die Werte $\frac{3}{2}, \frac{5}{2}$, allgemein zu einem bestimmten k -Wert die Werte $k - \frac{3}{2}$ und $k - \frac{1}{2}$ der dritten Quantenzahl zuzuordnen, um die Kombinationsmöglichkeiten in der einfachen Regel zusammenfassen zu können, daß die dritte Quantenzahl sich bei Ausstrahlungsprozessen nur um 0 oder ± 1 ändern kann. Dies führt nun, wie besonders von LANDÉ⁴⁾ hervorgehoben und durch mehrere Argumente gestützt wurde, dazu, die früher mit k bezeichnete Quantenzahl mit der Quantenzahl k_1 , der Röntgenspektren, die SOMMERFELD'sche dritte Quantenzahl j (abgesehen von der konstanten Differenz $\frac{1}{2}$ zwischen k_2 und j , die von der getroffenen Normierung der letztgenannten Zahl herrührt) mit k_2 in Analogie zu setzen. Sowohl die Termmannigfaltigkeit und der Wertevorrat der verglichenen Zahlen als auch ihre Aus-

¹⁾ Anm. bei der Korrektur: Vgl. jedoch Fußnote 1, S. 1, am Beginn dieses Kapitels sowie die folgende Fußnote 2, S. 215.

²⁾ R. A. MILLIKAN u. J. S. BOWEN, Phys. Rev. Bd. 23, S. 1. 1924; Bd. 24, S. 209 u. 223. 1924; Bd. 25, S. 295, 591 u. 600. 1925; Bd. 26, S. 150 u. 310. 1925; Phil. Mag. Bd. 48, S. 259. 1924.

³⁾ A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. Bd. 63, S. 221. 1920.

⁴⁾ A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 391. 1923.

wahregeln [vgl. (26)] sind nämlich in den beiden Arten von Spektren bei gegebener Hauptquantenzahl dieselben. Dies wurde bereits in Abb. 15 durch Anbringung der Symbole $1s$; $1s$, $2p_{\frac{1}{2}}$, $2p_{\frac{3}{2}}$. . . auf der linken Seite zum Ausdruck gebracht. Es steht uns nunmehr frei, die Röntgenterme neben der früher verwandten Bezeichnung auch durch die letztgenannten Symbole, die Terme der Alkalibogenspektren außer durch diese auch durch Symbole $n(k_1, k_2)$ zu bezeichnen. Ein Unterschied sei jedoch hervorgehoben: Der Reihenfolge wachsender Energie der Terme der Alkalispektren entspricht die Reihenfolge abnehmender Energie der Röntgenterme. Diese Inversion der energetischen Verhältnisse werden wir später als allgemeine Eigenschaft von Atomen kennenlernen, die zueinander in bezug auf leere und besetzte Stellen konjugiert sind.

MILLIKAN und BOWEN ist es nun gelungen, die alkaliähnlichen Spektren der lithiumähnlichen Reihe von Li I bis C IV und in der natriumähnlichen Reihe in Ergänzung der Resultate von PASCHEN und FOWLER über Al III und Si IV sogar von Na I bis CIVII zu messen und in Serien zu ordnen. Dabei ergab sich durch Verfolgung der Termabstände in Abhängigkeit von der Atomnummer das wichtige Resultat: Das Dublet $n p_{\frac{3}{2}} - n p_{\frac{1}{2}}$ ist ein relativistisches Dublet, darstellbar in der Form (28) mit $k_2 = 2$, der Termabstand

$n p_{\frac{3}{2}} - n s$ bildet ein Abschirmungsdublet, dessen Wert von $\Delta \sqrt{\frac{\nu}{R}}$

durch (29) darstellbar ist. Dies entspricht gerade der in Rede stehenden Analogie zwischen Röntgen- und Alkalispektren und zeigt, daß diese Analogie nicht nur äußerlich, sondern sehr weitgehend und tieflegend ist. Allerdings sind die Abschirmungszahlen b_{n, k_1} und d_{n, k_1, k_2} hier nicht genau konstant, sondern nähern sich bei wachsendem Z abnehmend einem konstanten Grenzwert. Dies ist aber auch verständlich, da Z hier relativ klein und daher die Wechselwirkungskräfte der Elektronen untereinander mit ihrer Anziehung durch den Kern vergleichbar werden. Eine genauere theoretische Abschätzung des Ganges der im reduzierten Term auftretenden Abschirmungsgröße b_{n, k_1} mit der Ordnungszahl wurde durch Erweiterung der WENTZELschen Berechnungen der Abschirmungszahlen im Röntgengebiet von UNSÖLD¹⁾ durchgeführt.

Unabhängig von MILLIKAN und BOWEN wurde die relativistische Auffassung der Dubletstruktur der alkalischen Spektren von LANDÉ²⁾ entwickelt und besonders im optischen Spektralgebiet durchgeführt. Auch hier werden für die Berechnung der Größe der Relativitätskorrektion und der Zentralkraftwechselwirkung in den stationären Zuständen, für welche k_1 von k_2 verschieden ist, zwei verschiedene Bahnen herangezogen, da ja sonst überhaupt keine relativistische Dubletstruktur resultieren würde. In diesem Fall genügt es jedoch nicht mehr, als einzige Abweichung von der Feinstrukturformel der wasserstoffähnlichen Spektren das Auftreten einer Abschirmungszahl anzunehmen, sondern man muß hier den Wert der relativistischen Korrektion für eine Bahn des Leuchtelektrons berechnen, die in demselben Zentralfeld verläuft, das sich auch zur Darstellung der Serienterme als geeignet erweist. Für eine in das Gebiet des Atomrestes eindringende Bahn (Tauchbahn) kann man dabei nach LANDÉ folgendermaßen vorgehen. Wie in Ziff. 21 gezeigt, ist der Einfluß der Relativitätsglieder in erster Näherung äquivalent einem zusätzlichen Feld mit der in Gleichung (57) dieses Kapitels angegebenen, über die

¹⁾ A. UNSÖLD, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 843. 1925.

²⁾ A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 88. 1924; Bd. 25, S. 46. 1924; vgl. auch A. LANDÉ u. E. BACK, Zeemaneffekt und Multipletstruktur der Spektrallinien, 5. Abschn., §§ 22, 23. Berlin 1925.

ungestörte Bahn zu mittelnden Störungsenergie

$$H_1 = -\frac{1}{2m_0c^2} \left(H_0 + \frac{Ze^2}{r} \right)^2,$$

worin Z nunmehr jedoch als Funktion von r zu denken ist. Bei wasserstoffähnlichen Bahnen ist bei vorgegebener Hauptquantenzahl n nur der Term

$$H_1 = -\frac{1}{2m_0c^2} \left(\frac{Ze^2}{r} \right)^2$$

von k abhängig, und auch bei eindringenden Bahnen ist dieser allein ausschlaggebend, da wegen der höheren Potenz von r im Nenner bei diesem der innere Teil der

Bahn begünstigt ist und er daher viel größer wird als der Term $-\frac{1}{m_0c^2} H_0 \frac{Ze^2}{r}$.

Um nun die zeitliche Mittelbildung wirklich ausführen zu können, benützt LANDÉ das bereits in Ziff. 30 herangezogene vereinfachte Bild, gemäß welchem im Außengebiet Z einen konstanten Wert Z_a besitzt (1 bei den Bogenspektren, 2 bei den einfachen Funkenspektren usw.) und bei Eintritt des Elektrons in das Gebiet des Atomrestes auf einen anderen Wert Z_i springt, der sich nur wenig von der vollen Kernladung Z unterscheidet. Ist nun, im Gegensatz zu dem von MILLIKAN und BOWEN untersuchten Fall, Z_i groß gegenüber Z_a , so kann man den Anteil der äußeren Schlinge zum Mittelwert von $Z^2 e^4 / r^2$ über die ganze Bahn vernachlässigen und den Anteil der inneren Schlinge gleichsetzen dem Mittelwert über diese Schlinge multipliziert mit dem Verhältnis t_i/t_a der Durchlaufzeit der inneren Schlinge und der gesamten Umlaufzeit. Der Mittelwert von $-\frac{1}{2m_0c^2} \frac{Z^2 e^4}{r^2}$ über die innere Schlinge ist nun eben aus der relativistischen Feinstruktur zu entnehmen, wenn für die Kernladung Z_i eingesetzt wird. Die Umlaufzeit auf der Keplerellipse ist aber proportional zu Z^2/n^3 , so daß man für die Differenz der Terme mit den Werten k_2 und $k_2 - 1$ der relativistischen Nebenquantenzahl erhält

$$\Delta\nu = \alpha^2 R \frac{Z_a^2 Z_i^2}{n_a^3 k_2 (k_2 - 1)}. \quad (32)$$

Die Hauptquantenzahl n_i für die innere Schleife ist herausgefallen, und die Quantenzahl n_a kann mit der früher [Gleichung (2)] eingeführten, direkt aus der Größe des Termes zu entnehmenden effektiven Quantenzahl n^* identifiziert werden. Das Auftreten des Nenners n_a^3 bedeutet, daß bei der RYDBERGSchen Darstellung (3) der Serienterme die Dublets durch einen innerhalb einer bestimmten Serie annähernd konstanten Unterschied der Größe δ_1 dargestellt werden können. Von wesentlicher Bedeutung ist das Auftreten des Faktors Z_i^2 im Zähler von (32). Er enthält die Aussage, daß z. B. in der Reihe der Alkalien Li, Na, K, Rb, Cs die Quadratwurzel aus den Werten der Dublets der p -Terme in erster Näherung linear mit der Atomnummer ansteigt. Dies wurde bereits früher von GOUDSMIT¹⁾ bemerkt. Darüber hinausgehend konnte LANDÉ mittels plausibler Werte für die Abschirmungszahl $s = Z - Z_i$ auch den absoluten Wert der Dublettintervalle bei den p -Termen darstellen, und zwar außer bei den Spektren der genannten Alkalien und den Funkenspektren der Erdalkalien auch bei den diesen ähnlichen Dublettspektren der Elemente Cu, Ag, Au, den Funkenspektren von Zn und Cd und den Bogenspektren der dreiwertigen Elemente Al, Ga, In, Tl, die gleichfalls Dublettstruktur besitzen. Bei den höheren Atom-

¹⁾ S. GOUDSMIT, Arch. Neerland. Bd. 6, S. 116. 1922.

nummern hat LANDÉ überdies auch die zu höheren Potenzen von α^2 proportionalen Relativitätsglieder berücksichtigt.

Bei den Dublets der d - und f -Terme dieser Spektren liegen die Verhältnisse weniger einfach und sind noch nicht völlig geklärt. Bei diesen tritt vielfach der Fall „verkehrter“ Terme ein. Damit ist gemeint, daß derjenige Term, dem zufolge der Auswahlregel $\Delta k_2 = 0, \pm 1$ der größere Wert von k_2 zugeordnet werden muß, die kleinere Energie besitzt. In dieser Verbindung sind die Ergebnisse von MILLIKAN und BOWEN¹⁾ über das d -Dublet der natriumähnlichen Reihe Na I bis Cl VII von Interesse. Bei Na I ist dieses Dublet nicht aufgelöst, bei Mg II und Al III ist es verkehrt, von Si IV angefangen ist es wieder „regelmäßig“, jedoch kleiner, als es die relativistische Formel verlangen würde. Mit wachsender Atomnummer nähert es sich jedoch rasch dem dieser Formel entsprechenden Wert. Man hat demnach den Eindruck, daß hier noch eine andere Ursache für die Dubletaufspaltung mitwirkt, die dann merklich ins Gewicht fällt, wenn die relativistische Aufspaltung klein ist, für hohe Kernladungszahlen Z_i oder Z_a gegenüber dieser jedoch vernachlässigt werden kann.

Eine Verschärfung der ja nur als erste Annäherung geltenden LANDÉschen Berechnung der optischen Dublets wäre sehr zu wünschen. Der nächstliegende Ansatz, der hierfür in Frage kommt, kann im Anschluß an HEISENBERG²⁾ und WENTZEL³⁾ folgendermaßen formuliert werden. Es liege ein Zentralkraftfeld mit gegebener potentieller Energiefunktion vor. (Bei den optischen Spektren könnte z. B. das von FUES und HARTREE aus den empirischen Termwerten entnommene Kraftfeld zugrunde gelegt werden.) Aus der Anwendung der Theorie der Periodizitätssysteme erhält man nun aus der Quantenbedingung

$$nh = kh + \oint p_r dr$$

bei Berücksichtigung der Relativitätskorrekturen eine bestimmte Entwicklung nach Potenzen der Feinstrukturkonstante α^2 :

$$n = f_0(W, k) + \alpha^2 f_1(W, k) + \alpha^4 f_2(W, k) + \dots,$$

wo bei einem gegebenen Zentralfeld f_0, f_1, \dots bestimmte Funktionen der Energie W und der Azimutalquantenzahl k sind. Durch Auflösen nach W ergebe sich hieraus

$$W = F_0(n, k) + \alpha^2 F_1(n, k) + \alpha^4 F_2(n, k) + \dots \quad (33)$$

Nun ersetze man im nichtrelativistischen Glied die Quantenzahl k durch k_1 , in den relativistischen Gliedern aber durch eine von dieser verschiedene Quantenzahl k_2 . Die Anwendung dieses Prozesses auf (32) führt zur Vorschrift

$$W = F_0(n, k_1) + \alpha^2 F_1(n, k_2) + \alpha^4 F_2(n, k_2) + \dots \quad (34)$$

Dabei sind gemäß den früher besprochenen Anhaltspunkten aus den Röntgenspektren die Werte von k_1 halbzahlrig, die von k_2 ganzzahlrig anzusetzen; zu $k_1 = \frac{1}{2}$ gehört nur der Wert $k_2 = 1$, zu jedem anderen halbzahlrigen Werte von k_1 kann sowohl der Wert $k_2 = k_1 + \frac{1}{2}$ als auch der Wert $k_2 = k_1 - \frac{1}{2}$ gehören. (Man könnte noch in Betracht ziehen, die klassische Funktion F_0 über das Intervall $(k_1 - \frac{1}{2}, k_1 + \frac{1}{2})$ zu mitteln, was am resultierenden Energiewert praktisch wenig ändern würde.)

Die Anwendung der Vorschrift (34) auf die Röntgenspektren führt zum Resultat, daß die relativistischen Abschirmungszahlen d , wenigstens soweit die innere Abschirmung in Frage kommt, von k_1 nicht abhängen, für zwei Terme

¹⁾ R. A. MILLIKAN u. J. S. BOWEN, Phys. Rev. Bd. 25, S. 295. 1925.

²⁾ W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 841. 1925.

³⁾ G. WENTZEL, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 803. 1925; ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 849. 1925.

eines Abschirmungsdublets also dieselben sind. Um die Durchführbarkeit dieses Ansatzes zu erweisen, werden noch nähere Berechnungen erforderlich sein. Vorläufig hat WENTZEL unter Zugrundelegung desselben Modells, das die durch (30) gegebenen Werte der Abschirmungszahlen b_{n,k_1} des Hauptgliedes ergab, auch die sich auf Grund der genannten Vorschriften ergebenden numerischen Werte der relativistischen Abschirmungszahlen d_{n,k_1,k_2} der Röntgenspektren näherungsweise berechnet und in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung gefunden¹⁾.

Eine die formelmäßige Darstellung der Relativitätsdublets in den Röntgenspektren betreffende Frage soll hier noch kurz besprochen werden. Im Hinblick auf den in Ziff. 13 dargelegten, von BOHR vertretenen Standpunkt, daß die Vernachlässigung der klassischen Strahlungsreaktion eine Unschärfe in der Definition der Energieniveaus von eben dieser Größenordnung nach sich ziehe, hat man verschiedentlich²⁾ die Größenordnung derjenigen Relativitätskorrekturen, die zur Darstellung der Röntgendublets noch berücksichtigt werden müssen, mit derjenigen des gesamten klassischen Strahlungswiderstandes verglichen. Neuerdings stellte nun SOMMERFELD³⁾ fest, daß bei der Darstellung des L -Dublets bei hohen Atomnummern noch die vierte Relativitätskorrektur mitgenommen werden muß, die nur einen kleinen Bruchteil des gesamten klassischen Strahlungswiderstandes eines Elektrons in der L -Schale ausmacht. Bezüglich der Bedeutung dieses Resultates möge jedoch folgendes bemerkt werden. Gemäß der ursprünglichen BOHRschen Auffassung sollte die Größe des Strahlungswiderstandes die natürliche Linienbreite bestimmen, es lag also jedenfalls im Sinne dieser Auffassung, daß jedes Korrektionsglied in der Darstellung der Schwingungszahlen der Emissionslinien, das größer ist als die Linienbreite, zur Berechnung der Schwingungszahlen der Linien herangezogen werden darf. Wie in Ziff. 13 näher ausgeführt wurde, ist diese Auffassung gemäß dem jetzigen Stand der Strahlungstheorie dahin zu präzisieren, daß die natürliche Breite einer Spektrallinie direkt durch die mittlere Lebensdauer des Anfangszustandes bei der Emission dieser Linie bestimmt ist. Diese Lebensdauer ist gleich dem reziproken Wert der Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten aller von diesem Zustand ausgehenden Emissionsprozesse. Sie kann korrespondenzmäßig abgeschätzt werden durch die klassische Ausstrahlung, die zu den korrespondierenden harmonischen Partialschwingungen des elektrischen Momentes gehört, nicht aber durch die klassische Gesamtausstrahlung. Der genaue Wert der Übergangswahrscheinlichkeiten, die den Röntgenlinien entsprechen, ist zur Zeit noch nicht bekannt und das SOMMERFELDSche Resultat steht daher jedenfalls nicht im Widerspruch mit dem allgemeinen Zusammenhang zwischen Linienbreite und Lebensdauer des angeregten Zustandes. Auch bleibt zu berücksichtigen, daß der Schwerpunkt einer Linie möglicherweise mit größerer Genauigkeit bestimmt werden kann als die Breite der Linie beträgt.

Kehren wir nun wieder zur allgemeinen Diskussion der relativistischen Auffassung der Röntgendublets zurück. Die Anwendung von dem Verzicht auf die Beschreibung der stationären Zustände des Atoms durch eindeutige Elektronenbahnen, die wir hier bei der Deutung der Röntgendublets gemacht haben, ist möglicherweise eine zu radikale, und man hat verschiedentlich versucht, einen anderen Ausweg zu finden. Wie aus den Darlegungen am Beginn dieser

¹⁾ G. WENTZEL, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 803. 1925; ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 849. 1925. Vgl. hierzu auch A. SOMMERFELD, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 7, S. 503. 1923, wo empirische Regelmäßigkeiten der numerischen Werte der relativistischen Abschirmungszahlen angegeben sind.

²⁾ A. SOMMERFELD u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 10, S. 393. 1922; J. GREEN, Phys. Rev. Bd. 21, S. 397. 1923.

³⁾ A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., VI. Kap., § 6, 1924.

Ziffer hervorgeht, wäre ein solcher Ausweg dann möglich, wenn man, unter der Annahme verschiedener Orientierungen der Elektronenbahnen zueinander bzw. der Bahn des Leuchtelektrons zum Atomrest bei gleicher Gestalt derselben, für allein durch den k_2 -Wert unterschiedene stationäre Zustände Energiewerte erhalten könnte, die, von einer nur von n und k_1 abhängigen Größe abgesehen, gerade der Differenz von (33) und (34) gleich wären. Diese von der verschiedenen Neigung der Elektronenbahnen zueinander herrührenden Energieunterschiede müßten daher bei den Röntgenspektren in erster Näherung zu $\alpha^2 Z^4$, bei den optischen Spektren zu $\alpha^2 Z_i^2 Z_a^2$ proportional sein. Die COULOMBSchen Kräfte, die höchstens zu Z proportionale Beiträge ergeben können, kommen hierfür von vornherein nicht in Frage. Vielfach hat man magnetische Kräfte heranzuziehen versucht. Diese ergeben jedoch, wie u. a. von LANDÉ ausgeführt wurde, nur zu $\alpha^2 Z^3$ bzw. bei den optischen Spektren zu $\alpha^2 Z_i Z_a^2$ proportionale Beiträge, die bei hohen Kernladungen viel zu klein sind (von derselben Größenordnung wie die magnetischen Terme sind auch etwaige von der Retardierung der Potentiale herrührende Glieder). MILLIKAN und BOWEN¹⁾ haben neuerdings vorgeschlagen, eine noch unbekannte Ursache anzunehmen, die gerade die erforderlichen Energieunterschiede bei verschiedener Neigung der Elektronenbahnen ergibt²⁾.

In der genannten Arbeit haben MILLIKAN und BOWEN auch in interessanter Weise die Abweichungen des Verhaltens der relativistischen Dublets der höheren Atome von denen der wasserstoffähnlichen Atome mit einem einzigen Elektron diskutiert. Solche Abweichungen sind im Prinzip durchaus verständlich. Erstens ist ja die quantitative Größe der relativistischen Dublets bei den Atomen mit mehreren Elektronen durch die genauere Form des Zentralkraftfeldes mitbestimmt. Zweitens können, namentlich bei kleineren Atomnummern, außer der relativistischen Ursache noch andere störende Kräfte, wie z. B. die oben erwähnten magnetischen, zur Größe der Aufspaltung beitragen (vgl. das über die d - und f -Terme Gesagte).

Wir haben in dieser Ziffer die relativistische Auffassung der Alkalidublets so weit verfolgt, als sie sich als fruchtbar erwiesen hat. Ihre Begrenzung zeigt sich vor allem darin, daß sie keine Rechenschaft gibt von der Auswahlregel $\Delta k_2 = 0, \pm 1$ für die Quantenzahl k_2 der Dubletstruktur. Gemäß dem Korrespondenzprinzip läßt sich diese Auswahlregel nur auf Grund der Annahme naturgemäß deuten, daß die Bahnebene des äußeren Elektrons um eine ausgezeichnete Achse eine Präzession vollführt, und daß die Quantenzahl k_2 zur Umlaufzahl ω_{k_2} dieser Präzession gehört. Dadurch würde nämlich jede harmonische Partialschwingung mit der Frequenz ω der ursprünglichen Bewegung in eine lineare Schwingung parallel der Präzessionsachse mit unveränderter

¹⁾ R. A. MILLIKAN u. J. S. BOWEN, Phil. Mag. Bd. 49, S. 923. 1925.

²⁾ Anm. bei der Korrektur: Eine solche Ursache ergibt sich in der Tat, wenn man gemäß einer zuerst von S. GOUDSMIT und G. E. UHLENBECK zur Deutung der Spektren herangezogenen Hypothese (Naturwissensch. Bd. 13, S. 953. 1925; Nature Bd. 117, S. 264. 1926; vgl. auch F. R. BICHOWSKY und H. C. UREY, Proc. Nat. Akad. Amer. Bd. 12, S. 80. 1926) dem freien Elektron ein magnetisches Moment von der Ordnung eines Magnetons und ein Impulsmoment von der Ordnung $h/2\pi$ zuspricht. Der Energieunterschied des Atoms bei verschiedener Orientierung der magnetischen Achse des Elektrons zu seiner Bahnebene ist dann gerade von der zur Erklärung der Alkali- und Röntgendublets erforderlichen Größenordnung. Es ist zu hoffen, daß diese Hypothese über die Natur des Elektrons im Verein mit der in Anm. 1, S. 1, erwähnten neuen Quantenmechanik zu einer Überwindung der Schwierigkeiten führen wird, die mit der weiter unten im Text besprochenen Begrenzung der relativistischen Auffassung der Alkalidublets zusammenhängen, und daß sie ferner eine Deutung der anomalen Zeemantypen der Spektrallinien ermöglichen wird.

Frequenz ω und in eine links- und rechtszirkulare Schwingung in der Ebene senkrecht zu dieser Achse mit den Frequenzen $\omega + \omega_{k_2}$ und $\omega - \omega_{k_2}$ zerlegt; diese drei Frequenzen korrespondieren nun offenbar gerade den Änderungen um 0 und ± 1 der Quantenzahl k_2 . Dieses Modell, das wieder zur bereits erwähnten Neigungsauffassung der Komplexstruktur führt, bewährt sich auch bei einer näheren Diskussion der Intensität der Dubletkomponenten sowie auch der Komplexstrukturkomponenten der komplizierteren Spektren. Bevor wir hierauf näher eingehen (Ziff. 41), müssen wir erst in den folgenden Ziffern die Gesetzmäßigkeiten des Zeemaneffektes der Spektren besprechen.

Noch deutlicher als bei dem Alkalispektren tritt die Begrenzung der relativistischen Auffassung der Komplexstruktur bei den Spektren der Atome mit zwei Valenzelektronen (Erdalkalien) zutage. Diese bestehen aus zwei Termssystemen, von denen das eine einfach ist, während beim zweiten System, abgesehen von den einfachen s -Termen, alle Terme aus Triplets bestehen. MILLIKAN und BOWEN sowie LANDÉ haben nun in ihren genannten Untersuchungen gezeigt, daß der Abstand der beiden äußersten Terme des Triplets der p -Terme durch eine relativistische Formel von genau derselben Art dargestellt werden kann, wie das p -Dublet der Atome mit einem Valenzelektron. Für die mittlere Termkomponente, die, wie die Intervallregeln zeigen, zweifellos mit den beiden anderen physikalisch zusammengehört, ist aber bei dieser rein relativistischen Deutung kein Platz vorhanden. In Ziff. 44 werden wir auf diese Frage noch zurückkommen.

36. Näheres über die Komplexstruktur der alkali- und erdalkaliähnlichen Spektren (Dublet- und Tripletspektren). Bevor wir zur Besprechung der Gesetzmäßigkeiten der Zeemaneffekte selbst übergehen, sollen erst noch einige nähere Angaben über die Struktur der genannten Spektren gemacht werden, wobei wir auch die historische Entwicklung dieses Gebietes berühren werden. Die eine Grundlage für die quantentheoretische Beschreibung des spektroskopischen Sachverhaltes wurde von SOMMERFELD¹⁾ gelegt, indem er zeigte, wie bei den Spektren der Alkalien und Erdalkalien eine dritte, die Terme charakterisierende Quantenzahl j eingeführt werden kann, die der Auswahlregel

$$\Delta j = 0, \pm 1 \dots \quad (35)$$

genügt. Was die Alkalien betrifft, so haben wir ja schon in der vorigen Ziffer gesehen, daß bei diesen Spektren die Zuordnung und der Wertevorrat der Quantenzahl j gekennzeichnet ist durch die Termreihe

$$s_{\frac{1}{2}}; \quad p_{\frac{1}{2}}, p_{\frac{3}{2}}; \quad d_{\frac{1}{2}}, d_{\frac{3}{2}}; \quad f_{\frac{1}{2}}, f_{\frac{3}{2}}; \dots$$

in der der Index den Wert von j angibt. Die Kombinationen der s - und p -Terme geben demnach Anlaß zu einem Dublet $s_{\frac{1}{2}} p_{\frac{1}{2}}, s_{\frac{1}{2}} p_{\frac{3}{2}}$. Unter diesen Fall fällt insbesondere die Resonanzlinie der Alkaliatome, z. B. die gelben D -Linien des Na. Die Kombinationen der p - und d -Terme (ebenso die der d - und f -Terme usw.) geben Anlaß zu einem sog. „zusammengesetzten Dublet“, das aus den $1 + 2$ -Linien $p_{\frac{1}{2}} d_{\frac{1}{2}}; p_{\frac{3}{2}} d_{\frac{1}{2}}, p_{\frac{3}{2}} d_{\frac{3}{2}}$ besteht und dessen Struktur zuerst von RYDBERG erkannt wurde.

Hier ergibt sich bereits eine Schwierigkeit, welche die Normierung der dritten Quantenzahl betrifft. Diese ist nämlich durch die Auswahlregel allein offenbar nur bis auf eine freibleibende, allen Termen gemeinsame additive Konstante bestimmt. Wir haben uns hier der im SOMMERFELDSchen Buche verwendeten Normierung angeschlossen, gemäß welcher bei den Dubletspektren j um $\frac{1}{2}$ kleiner zu wählen ist als die die Größe der Relativitätskorrektur bestimmende Quantenzahl k_2 :

$$j = k_2 - \frac{1}{2}. \quad (35)$$

¹⁾ A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. Bd. 63, S. 221. 1920.

Der Grund hierfür wird bei der Besprechung des anomalen Zeemaneffektes dieser Spektren ersichtlich werden. Es sei zur Orientierung hier bemerkt, daß von LANDÉ in seinen Arbeiten durchweg eine Quantenzahl J verwendet wird, die in allen Fällen um $\frac{1}{2}$ größer ist als die im folgenden benutzte SOMMERFELDsche Quantenzahl j , so daß also bei den Dublettspektren J mit k_2 übereinstimmt.

Gemäß dem spektroskopischen Verschiebungssatz von SOMMERFELD und KOSSEL weisen auch die Erdalkalifunkenspektren eine der der Alkalibogenspektren analoge Dubletstruktur auf und gleiches gilt für alle Spektren von Atomen mit einer Elektronenkonfiguration, bei der außer abgeschlossenen Elektronengruppen nur ein weiteres Elektron (Valenzelektron) vorhanden ist. Dies gilt überdies auch von den Bogenspektren derjenigen Elemente der dritten Kolonne des natürlichen Systems der Elemente, bei denen keine Ausbildung einer inneren Elektronengruppe (Zwischenschale) erfolgt, nämlich bei Al, In, Ga, Tl. Wie bereits in Ziff. 31 hervorgehoben wurde, entspricht jedoch bei den Atomen dieser Elemente im Gegensatz zu den Alkalien dem Normalzustand ein p -Term, indem der s -Term mit derselben Hauptquantenzahl fortfällt.

Dagegen weisen die Bogenspektren der Erdalkalien eine hiervon abweichende Struktur auf. In den zur Emission dieser Spektren gehörigen stationären Zuständen dieser Atome sind außer abgeschlossenen Elektronengruppen noch zwei Valenzelektronen vorhanden, von denen das eine in seiner normalen, am festesten gebundenen Bahn mit $k = 1$ (dem Normalzustand des betreffenden Ions entspricht ja ein s -Term) gebunden ist. (Von stationären Zuständen der Erdalkaliatome, in denen beide Valenzelektronen sich in angeregten Zuständen befinden, wird erst später in Ziff. 46 die Rede sein.) Es hat sich nun gezeigt, daß diese Spektren zunächst aus zwei Termsystemen bestehen, einem Einfachsystem und einem Tripletsystem. Im Tripletsystem ist der s -Term einfach, alle anderen Terme sind dreifach. Auch hier konnte SOMMERFELD den Termen eine dritte Quantenzahl j zuordnen, die ihre Kombinationsmöglichkeiten gemäß der Auswahlregel (35) beherrscht. Und zwar hat man hier die Termreihe

$$s_1; \quad p_0, p_1, p_2; \quad d_1, d_2, d_3; \quad f_2, f_3, f_4.$$

Die $s \cdot p$ -Kombinationen geben Anlaß zu einem Triplet $s_1 p_0, s_1 p_1, s_1 p_2$, die übrigen Kombinationen ergeben ein ebenfalls bereits von RYDBERG analysiertes zusammengesetztes Triplet von $1 + 2 + 3$ Linien, z. B.

$$p_0 d_1; \quad p_1 d_1, \quad p_1 d_2; \quad p_2 d_1, \quad p_2 d_2, \quad p_2 d_3$$

Die Einfachterme unter sich kombinieren normal gemäß der Auswahlregel $\Delta k = \pm 1$. Es gibt jedoch auch Kombinationen zwischen Einfach- und Triplettermen, die zu den sog. Interkombinationslinien Anlaß geben. LANDÉ¹⁾ konnte zeigen, daß auch diese durch die Auswahlregel (35) beherrscht werden, wenn man den Einfachtermen $S, P, D, F \dots$ der Reihe nach die Werte $0, 1, 2, 3 \dots$ der dritten Quantenzahl j beilegt. So kommen von den Kombinationen $p d$ nur $p d_1, p d_2$, nicht aber $p d_3$, von den Kombinationen $p D$ nur $p_1 D, p_2 D$ nicht aber $p_0 D$ vor. Eine Besonderheit tritt jedoch ein bei den Kombinationen $S p$. Hier fehlt nicht allein die Kombination $S p_2$, die nach (35) ausgeschlossen ist, sondern auch die Kombination $S p_0$. LANDÉ hat deshalb (35) durch die Zusatzregel ergänzt, daß solche Übergänge ausgeschlossen sind, bei denen sowohl im Anfangs- als auch im Endzustand die Quantenzahl j den Wert 0 hat:

$$\Delta j \neq 0 \rightarrow 0. \quad (35')$$

Diese Regel hat sich allgemein auch bei anderen Spektren bewährt. Von ihrer

¹⁾ A. LANDÉ, Phys. ZS. Bd. 22, S. 417. 1921.

theoretischen Begründung wird später die Rede sein. Hier sei jedoch hervorgehoben, daß diese Regel eine bestimmte Normierung des Absolutwertes von j in allen Spektren, wo sie Anwendung findet, in sich schließt. Zunächst war ja auf Grund von (35) auch bei den Erdalkalitermen die Quantenzahl j nur bis auf eine additive Konstante bestimmt. Eine weitere Rechtfertigung der getroffenen Normierung wird sich aus dem Zeemaneffekt dieser Spektren ergeben.

Der Normalzustand der Atome mit zwei Valenzelektronen ist ein Singulett-S-Term, indem, wie bereits in Ziff. 30 bemerkt wurde, die s-Terme des Triplet-systems erst mit einer um 1 größeren Hauptquantenzahl beginnen. In diesem Normalzustand müssen die beiden Valenzelektronen als äquivalent angesehen werden. Von ihm gehen zwei Resonanzlinien aus, eine Singulettlinie SP und eine Interkombinationslinie $S\phi_1$, die, wie oben erwähnt, gleichfalls einfach ist. Eine experimentelle Bestimmung des genauen Wertes des Intensitätsverhältnisses dieser beiden Linien aus Dispersions- oder Absorptionsmessungen wäre von großem Interesse. Bisher ist bei Hg nur die Linie $S\phi_1$, nicht aber die Linie SP ihrer absoluten Stärke nach bestimmt worden.

Was das Vorkommen der Interkombinationslinien betrifft, so sind diese bei den echten Erdalkalien Mg, Ca, Sr, Ba, wo der Abstand der Einfach- von den Triplettermen groß ist gegenüber dem Abstand der Tripletterme voneinander, im allgemeinen schwach und unregelmäßig. Die stärkste Interkombinationslinie ist stets die Resonanzlinie $S\phi_1$. Anders ist es bei Hg; nicht nur haben hier die Interkombinationslinien der Größenordnung nach dieselbe Intensität wie die Einfach- und Tripletlinien, sondern auch der Abstand der verschiedenen, zu einem bestimmten k gehörigen vier Terme mit den j -Werten k , $k-1$, $k-1$, $k-2$ voneinander ist nicht beträchtlich verschieden. Die Bezeichnung „Einfach“- und „Triplet“-system ist in diesem Fall nur eine formale und es kommt ihr hier offenbar keine unmittelbare physikalische Bedeutung mehr zu.

Dem anderen Extremfall zweier voneinander weitgehend unabhängiger Termsysteme begegnet man im Heliumspektrum. Zwar ist die Feinstruktur des einen dieser beiden Systeme, des Orthoheliums, anscheinend von anderer Art als die des Tripletsystems der Erdalkalien. Dennoch ist es naheliegend, die beiden Termsysteme des Heliums mit den beiden Termsystemen der Erdalkalien, von ihrer Komplexstruktur abgesehen, zu vergleichen, da man es ja bei Helium auch mit einem Zweielektronensystem zu tun hat. Nun sind Kombinationen zwischen Orthohelium und Parhelium kürzlich von LYMAN¹⁾ im äußersten Ultraviolett gefunden worden, und zwar gerade die Resonanzlinie $S\phi$, die ja auch bei den Erdalkalien unter allen Interkombinationslinien die stärkste ist. Es scheint hier nur ein quantitativer Unterschied zwischen dem Verhalten des Heliums und dem der Erdalkalien vorhanden zu sein, da die übrigen Interkombinationslinien, die beim Helium praktisch überhaupt nicht mehr beobachtet werden, bei den Erdalkalien auch sehr schwach sind. Daß die Stärke dieser übrigen Interkombinationslinien beim He eine noch geringere ist, scheint damit in Zusammenhang zu stehen, daß das Verhältnis der Feinstrukturaufspaltung des Orthoheliumspektrums zum Abstand der Ortho- und Parheliumterme mit gleichem k wesentlich kleiner ist als das entsprechende Verhältnis bei den Erdalkalien. Eine weitere Analogie zwischen den beiden Termsystemen der Erdalkalien und denen des Heliums besteht darin, daß der Normalzustand ein s-Term ist, der bei He dem Parhelium-, bei den Erdalkalien dem Singulettssystem angehört, während im anderen System (Orthohelium, Triplet) ein s-Term mit derselben Hauptquantenzahl nicht vorhanden ist. Dem größten s-Term des letztgenannten Systems

¹⁾ TH. LYMAN, Phil. Mag. Bd. 41, S. 914. 1924; Astrophys. Journ. Bd. 60, S. 1. 1924.

entspricht dabei sowohl bei He wie bei den Erdalkalien ein metastabiler Zustand des Atoms.

Um nun von der Anzahl der Terme, die bei gegebenem n und k möglich sind, und dem Wertevorrat der Quantenzahl j Rechenschaft zu geben, war es am nächstliegenden, dem Atomrest für jedes Termsystem einen bestimmten Impuls s zuzuordnen, der sich mit dem Impuls k des Leuchtelektrons zu einem resultierenden Impuls

$$|s - k| \leq j \leq s + k$$

zusammensetzt. (Die Impulsmomente sind hier und im folgenden stets in der Einheit $h/2\pi$ ausgedrückt.) Diese auf Arbeiten von LANDÉ¹⁾ zurückgehende Vorstellung wurde später von BOHR²⁾ dadurch wesentlich präzisiert, daß er sie durch Anwendung des Korrespondenzprinzips mit der von SOMMERFELD aufgedeckten Auswahlregel für die Quantenzahl j in Verbindung brachte. Diese läßt sich nämlich, wie bereits in der vorigen Ziff. 35 erwähnt, korrespondenzmäßig durch eine überlagerte Präzession der Bahnebene des Leuchtelektrons um die resultierende Impulsachse interpretieren.

Indessen läßt sich, wie sich bald herausstellte, diese einfache Neigungsauffassung der Komplexstruktur nicht vollständig durchführen. So würde zwar aus den angegebenen Ungleichungen für j eine für $k \geq s$ erreichte permanente Maximalzahl der Terme, nämlich $2s + 1$, folgen, aber diese wäre zunächst immer ungerade. Um geradzahlige Multiplizitäten, z. B. Dublets, zu erhalten, müßten auch halbzahlige Werte von s zugelassen werden, falls man nicht zu einem willkürlichen Ausschluß einzelner Terme seine Zuflucht nimmt. Ferner müssen für das Einfach- und für das Tripletsystem der Erdalkalien auf Grund der zugrunde gelegten Vorstellung dem Atomrest zwei verschiedene Werte des Impulsmomentes s zuerkannt werden, während andererseits aus der genauen Übereinstimmung der Seriegrenzen der Einfach- und der Tripletterme die Gleichheit der Energie des Atomrestes in beiden Fällen mit Sicherheit hervorgeht. Vollends endlich versagt die Neigungsauffassung der Komplexstruktur bei der Deutung der absoluten Intervallgröße. Diese ließ sich ja, gemäß den Darlegungen der vorigen Ziffer bei den Dublets durch relativistische Formeln darstellen, während sich andererseits bei den Alkalimetallen geringer Atomnummer (z. B. Li, Na) bei nicht verschwindendem resultierendem Impulsmoment des Atomrestes auf Grund der Abweichungen der elektrischen Kräfte des Atomrestes auf das Leuchtelektron von der zentralen Symmetrie wesentlich zu große Dublettaufspaltungen ergeben würden.

Wir werden hier deshalb zunächst bei den Alkalien den Impulsvektor $s = \frac{1}{2}$ nicht als eine Eigenschaft des Atomrestes einführen, sondern nur als ein formales Mittel, um die eigentümliche, den klassisch-kinematischen Bildern widersprechende Zweifachheit der Zustände des Leuchtelektrons zu beschreiben. Die richtige Mannigfaltigkeit der j -Werte erhalten wir auf Grund der Ungleichungen

$$|s - l| \leq j \leq s + l, \quad (37)$$

die eine Modifikation der früher angegebenen Ungleichungen darstellen. Hierin ist l gleichzusetzen

$$l = k - 1, \quad (38)$$

also gleich 0, 1, 2, ... bei den s -, p -, d -Termen, s ist gleich $\frac{1}{2}$ für Dublets, 0 für Singulets und 1 für Triplets. Es ist leicht zu sehen, daß man gemäß (37) für diese

¹⁾ A. LANDÉ, Phys. ZS. Bd. 20, S. 228. 1919; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 585. 1919.

²⁾ N. BOHR, Phil. Mag. Bd. 43, S. 1112. 1922; ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 1. 1922 [= 3. Aufs. in „Drei Aufsätze über Spektren und Atombau“]; ferner Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 228. 1923, wo die grundsätzlichen Schwierigkeiten der theoretischen Deutung der Komplexstruktur eingehend diskutiert sind.

Spektren tatsächlich die früher angegebenen j -Werte erhält. Wir haben uns bei der Aufstellung der Ungleichungen (37), die geometrisch als Ausdruck der Zusammensetzung der Vektoren s und l zu einer zugleich mit s halb- oder ganzzahligen Resultierenden aufgefaßt werden können, sachlich an die Darstellung des SOMMERFELDSchen Buches¹⁾ angeschlossen. Dort wird statt s geschrieben j_s , das ist der j -Wert des s -Termes, der ja wegen $l = 0$ in diesem Fall tatsächlich mit s zusammenfällt, und j_a („ j der Anregung“) an Stelle von l . LANDÉ verwendet in seinen Arbeiten Zahlen R, K, J , die je um $1/2$ größer sind als die Zahlen s, l, j . Wir werden später sehen, daß sich die Vorschrift (37) auch in komplizierteren Spektren anwenden läßt; dort wird jedoch der Zusammenhang zwischen k und l nicht mehr ein so einfacher, wie es in (38) angegeben ist. In Ziff. 44 werden wir noch auf den Zusammenhang der Erdalkalispektren mit den Alkalispektren (oder besser gesagt, mit den Erdalkalifunkenspektren) vom Standpunkt des Aufbauprinzips aus zurückkommen, und es wird sich zeigen, daß hierbei die Auffassung, gemäß der die Zweifachheit der Terme der Alkalibogenspektren eine Eigenschaft des Leuchtelektrons ohne direkte Mitwirkung des Atomrestes ist, gewisse Vorteile bietet.

37. Allgemeine Form des anomalen Zeemaneffektes in schwachen Feldern. Aufspaltungsfaktor und magnetische Anomalie. Nun können wir zur Betrachtung des anomalen Zeemaneffektes übergehen. Die Beziehungen desselben zum normalen Zeemaneffekt des LORENTZschen Triplets, das aus einer unverschobenen π -Komponente und zwei σ -Komponenten im Abstand

$$\Delta\nu = o_H = \frac{eH}{4\pi m_0 c}. \quad (59)$$

von der Ausgangslage besteht (H = Feldstärke, o_H = Larmorfrequenz; vgl. zum folgenden auch Ziff. 11 und 24), werden durch die Regeln von RUNGE und PRESTON beherrscht. Erstere besagt, daß die in Schwingungszahlen gemessene Verschiebung jeder π - oder σ -Komponente von der Ausgangslage, jedenfalls in hinreichend schwachen Magnetfeldern, einen rationalen Bruchteil der normalen Aufspaltung (39) beträgt. Nach der PRESTONSchen Regel ist der Zeemantypus, die Anzahl und Frequenzen der Komponenten, überdies für Linien derselben Serie und auch für entsprechende Serien der Spektren homologer Elemente (z. B. der verschiedenen Alkalimetalle), gleich.

Unabhängig von allen speziellen theoretischen Deutungen mußte man vom Standpunkt der BOHRschen Theorie aus zunächst die Frage aufwerfen, ob die Aufspaltung der Linien in Komponenten sich im Sinne der Frequenzbedingung auf eine Aufspaltung der Spektraltermine zurückführen läßt, aus deren Differenzen dann die größere Mannigfaltigkeit der Linienaufspaltung resultiert. Wir erinnern hier daran, daß beim normalen Zeemaneffekt jeder stationäre Zustand bei Anwesenheit des Magnetfeldes entsprechend den verschiedenen richtungsgequantelten Orientierungen des Atoms zu einer Reihe von Energiewerten führt, die sich um die Beträge

$$\Delta E = m o_H h$$

von der ursprünglichen Energie unterscheiden. Hierin bedeutet m eine im Feld neu hinzukommende Quantenzahl, welche den Betrag der resultierenden Impulskomponente des Atoms in der Feldrichtung, gemessen in der Einheit $h/2\pi$, angibt. Die normale Aufspaltung (39) kam dann dadurch zustande, daß auf Grund des Korrespondenzprinzips aus dem LARMARSchen Theorem, gemäß welchem der Einfluß des Feldes auf die Bewegung des Atoms einfach in einer überlagerten Präzession um die Feldachse mit der Umlaufzahl o_H besteht, für die Kombi-

¹⁾ A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., VIII. Kap., § 1, S. 587.

nationen der angegebenen Terme unmittelbar die Auswahl- und Polarisationsregel folgt: $\Delta m = 0$ π -Komp.; $\Delta m = \pm 1$ σ -Komp. (40)

Nach vorbereitenden Arbeiten von LOHUIZEN¹⁾ und SOMMERFELD²⁾ gelang nun LANDÉ³⁾ in grundlegenden Untersuchungen der Nachweis, daß eine entsprechende Termdarstellung auch bei den anomalen Zeemantypen möglich ist. Zunächst kann hier ebenfalls eine als resultierende Impulskomponente des Atoms parallel dem Feld zu deutende Quantenzahl m eingeführt werden, für welche auch hier die Auswahl- und Polarisationsregel (40) gilt. Die Termaufspaltungen sind jedoch nicht mehr die angegebenen des normalen Zeemaneffektes, sondern unterscheiden sich von diesen durch einen Aufspaltungsfaktor g , der für jeden Zustand des Atoms bei Abwesenheit des Feldes einen charakteristischen Wert hat:

$$\Delta E = m g o_H h. \quad (41)$$

Ein überraschendes Ergebnis war nun dies, daß bei der Darstellung (41) der Energiewerte im Feld nur bei den Spektren mit ungerader Multiplizität, z. B. Singulett- und Tripletspektren die Quantenzahl m ganzzahlige Werte annimmt, während bei den Spektren mit gerader Multiplizität, z. B. den Dublettspektren der Alkalien, für die Quantenzahl m halbzahlige Werte eingeführt werden mußten. Immer liegen jedoch für einen bestimmten Zustand des Atoms bei Abwesenheit des Feldes die möglichen m -Werte symmetrisch zum Nullwert. Bei allen Spektren gilt ferner, daß die der Auswahlregel (35) gehorchende Quantenzahl j bei geeigneter Normierung der in ihr zunächst noch freibleibenden additiven Konstante mit dem Maximalwert der Quantenzahl m zusammenfällt:

$$-j \leq m \leq j. \quad (42)$$

Dieses wichtige Ergebnis zeigt zugleich, daß die hierin enthaltene (von SOMMERFELD verwendete) Normierung der Quantenzahl j , der wir bei den Angaben über die j -Werte der Alkali- und Erdalkalispektren bereits Rechnung getragen haben, als eine natürliche anzusehen ist. Wenn es nämlich überhaupt möglich ist, in eindeutiger Weise von einer das resultierende Impulsmoment des Atoms bestimmenden dynamischen Größe zu sprechen — in der Weise, wie es einen bestimmten Energiewert in jedem Zustand des Atoms gibt —, dann wäre es kaum angemessen, die Parallelstellung der Atomachse zum Feld, die $m = j$ entspricht, als stationären Zustand auszuschließen. Auch ergibt sich auf diese Weise für abgeschlossene Elektronengruppen stets ein verschwindendes resultierendes Impulsmoment (vgl. Ziff. 47). Allgemein wird der Winkel Θ zwischen Atomachse und Feldrichtung in den quantentheoretisch zulässigen räumlichen Orientierungen des Atoms die Werte haben

$$\cos \Theta = \frac{m}{j}. \quad (43)$$

Wir können nun die obige Angabe, daß das Magnetfeld zunächst als hinreichend schwach vorauszusetzen sei, dahin präzisieren, daß die gemäß (41) berechnete Termaufspaltung klein sein muß gegenüber dem Abstand des betrachteten Termes von den übrigen Termen des bei Abwesenheit des Magnetfeldes emittierten Spektrums. (Z. B. muß beim p -Term eines Dublettspektrums die Larmorfrequenz o_H klein sein gegenüber dem Abstand der beiden Terme p_1 und p_2 .) Ist diese Bedingung nicht mehr erfüllt, so hört die Termänderung im

¹⁾ T. VAN LOHUIZEN, Versl. Akad. Amsterdam 1919.

²⁾ A. SOMMERFELD, Naturwissensch. Bd. 8, S. 61. 1920; Ann. d. Phys. Bd. 63, S. 221. 1920.

³⁾ A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 231. 1921; Bd. 7, S. 398. 1921; Phys. ZS. Bd. 22, S. 417. 1921.

Felde auf, einfach proportional mit der Feldstärke anzuwachsen und das Aufspaltungsbild aller Linien, die durch Kombinationen der einander störenden Terme mit anderen Termen entstehen, erleidet dann eine Umwandlung, auf deren Gesetzmäßigkeiten wir noch zurückkommen. Zunächst betrachten wir den Fall eines schwachen Feldes, worunter wir verstehen, daß die Aufspaltung im Felde klein sein soll gegenüber dem Abstand der zur betrachteten Linie gehörigen Terme von ihren Nachbartermen, insbesondere gegenüber der Dublet- bzw. Tripletstruktur der Spektren. Dabei ist zu beachten, daß der Begriff „schwaches Feld“ nur relativ zu einem bestimmten Spektralterm einen Sinn hat und dasselbe Feld in bezug auf einen Term „schwach“, in bezug auf einen anderen Term „stark“ sein kann.

Die Regeln von RUNGE und PRESTON besagen nun offenbar vom Standpunkt der Termdarstellung des anomalen Zeemaneffektes aus, daß die Aufspaltungsfaktoren g rationale Werte haben und überdies von der Hauptquantenzahl n nicht abhängen, sondern allein durch den Typus der Komplexstruktur des Spektrums bestimmt sind. Bei komplizierteren Spektren werden wir Fällen begegnen, wo die Regeln von RUNGE und PRESTON Ausnahmen erleiden. Dagegen kann die Darstellungsmöglichkeit (41) der Term aufspaltung in „schwachen“ Feldern mit einem für den betreffenden Term charakteristischen (von m unabhängigen) Aufspaltungsfaktor g als ausnahmslos gültig angesehen werden.

Wie bereits in Ziff. 24 erwähnt, begegnet der Versuch einer theoretischen Deutung des anomalen Zeemaneffektes fundamentalen Schwierigkeiten, da ganz unabhängig von speziellen Annahmen über den Atombau die gewöhnlichen theoretischen Prinzipien stets zum LARMORSchen Theorem und damit zur normalen Zeemanaufspaltung der von einem Atomsystem mit einem einzigen Kern emittierten Spektrallinien führen. Auch die relativistische Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse sowie die magnetischen Wechselwirkungskräfte zwischen den Elektronen eines Atoms würden gemäß diesen Prinzipien nur zu Abweichungen vom Larmortheorem führen, die im allgemeinen sehr klein sind und auch ihrem Charakter nach nicht für die beobachteten Zeemantypen verantwortlich gemacht werden können. Wir haben es vielmehr beim anomalen Zeemaneffekt mit einer Erscheinung zu tun, die gänzlich aus dem Rahmen der gewöhnlichen quantentheoretischen Prinzipien herausfällt, und man muß umgekehrt versuchen, aus den Erfahrungsergebnissen Anhaltspunkte für die Formulierung der tatsächlich geltenden allgemeinen quantentheoretischen Gesetze zu gewinnen.

Zunächst ist es möglich, die allgemeine Form (41) der Energieaufspaltung im Felde durch Anwendung des klassischen Begriffes des magnetischen Momentes zu deuten. In dieser Anwendung ist die Annahme enthalten, daß das gleiche magnetische Moment \mathfrak{M} , das die Energie des Atoms im Felde und die Kräfte, die es in inhomogenen äußeren Feldern erfährt, bestimmt, auch das magnetostatische Feld beschreibt, das vom Atom in größerer Entfernung hervorgerufen wird. Es sei bemerkt, daß diese Annahme durch Betrachtungen über die Erhaltung von Energie und Impuls bei der Wechselwirkung von Atomen mit den die äußeren Magnetfelder erzeugenden Körpern nahegelegt wird. Indem wir also die Energie des Atoms im Magnetfelde von der Stärke \mathfrak{H} gleichsetzen derjenigen eines Dipols mit dem Moment \mathfrak{M} , haben wir (41) darzustellen in der Form

$$\Delta E = - (\mathfrak{M} \mathfrak{H}) = - M H \cos \Theta. \quad (44)$$

Setzen wir für $\cos \Theta$ seinen Wert (43), für die Larmorfrequenz ω_H ihren Wert (39)

ein und berücksichtigen wir, daß das Impulsmoment \mathfrak{J} des Atoms den Betrag $j \frac{\hbar}{2\pi}$ hat, so folgt zwischen magnetischem und Impulsmoment die einfache Beziehung

$$\mathfrak{M} = -g \frac{e}{2m_0c} \mathfrak{J}. \quad (45)$$

Diese unterscheidet sich von der entsprechenden klassischen Beziehung durch das Auftreten des Faktors g , was als magnetische Anomalie bezeichnet wird. Führt man die Einheit eines BOHRschen Magnetons für das magnetische Moment ein, die für $g = 1$ und $|\mathfrak{J}| = \frac{\hbar}{2\pi}$ realisiert wäre und

$$M_0 = \frac{e\hbar}{4\pi m_0c} = \hbar \frac{o_H}{H} \quad (46)$$

beträgt, so folgt aus (45) für den Betrag des magnetischen Momentes des Atoms

$$M = g j \cdot M_0. \quad (47)$$

Die Magnetonzahl gj , die das magnetische Moment des Atoms, gemessen in der Einheit des BOHRschen Magnetons darstellt, ist sonach im Gültigkeitsbereich der RUNGESchen Regel eine rationale Zahl.

Das von der klassischen Theorie grundsätzlich abweichende Auftreten des Faktors g im Verhältnis von magnetischem Moment und Impulsmoment, die magnetische Anomalie, kann als in gewisser Hinsicht analog zu der in der vorigen Ziffer besprochenen Anomalie der Relativitätskorrektur aufgefaßt werden. Bei der Betrachtung des Falles starker Felder wird diese Analogie noch deutlicher werden¹⁾.

Der Umstand, daß die Terme (41) äquidistant liegen (unabhängig von m sind), wird nach (44) darauf zurückgeführt, daß der Betrag des magnetischen Momentes des Atoms nicht abhängt von seiner Orientierung im Feld. Korrespondenzmäßig bedeutet andererseits diese Äquidistanz der Terme zusammen mit der Auswahl und Polarisationsregel (40) für die Quantenzahl m , daß den Änderungen dieser Quantenzahl eine überlagerte Präzession des Atoms um die Feldachse mit der von der Orientierung des Atoms zum Feld unabhängigen Umlaufzahl

$$\omega_m = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial m} = g o_H \quad (48)$$

korrespondiert. Im Gegensatz zum normalen Zeemaneffekt kann hier aber nur gefolgert werden, daß die vom Magnetfeld hervorgerufene säkulare Störung, die Bewegung des Atoms als Ganzes im Feld, von diesem Typus ist. Über den Einfluß des Magnetfeldes auf die relative Bewegung der Atomteilchen zueinander ist hiermit zunächst nichts ausgesagt. Es sei hier vorläufig nur hervorgehoben, daß diese Frage aufs engste mit der bereits erwähnten und weiter unten ausführlich besprochenen magnetischen Verwandlung in starken Feldern zusammenhängt.

¹⁾ Anm. bei der Korrektur: Gemäß der in Anm. 2, S. 215, erwähnten Hypothese des magnetischen Elektrons ist es nach GOUDSMIT und UHLENBECK möglich, das Versagen des Larmortheorems darauf zurückzuführen, daß für das freie Elektron der Quotient von magnetischem Moment und Impulsmoment von $e/2m_0c$ verschieden ist. Und zwar erweist sich die Annahme, daß dieser Quotient für das freie Elektron einen doppelt so großen Wert besitzt, also gleich ist e/m_0c , als zur Deutung der magneto-mechanischen und magneto-optischen Erfahrungsergebnisse geeignet.

Daß die Einführung eines durch (45) gegebenen magnetischen Momentes nicht nur mit den Energiewerten (41) des Atoms im Felde, sondern auch mit dem in Rede stehenden, vom Korrespondenzprinzip geforderten Bewegungstypus der säkularen Störung des Feldes im Einklang ist, ergibt sich aus der Betrachtung des vom Felde auf das Atom ausgeübten Drehmomentes. Dieses beträgt für einen magnetischen Dipol vom Moment \mathfrak{M}

$$\mathfrak{D} = \frac{d\mathfrak{S}}{dt} = [\mathfrak{M}\mathfrak{S}].$$

Dreht sich andererseits der Vektor \mathfrak{S} gleichförmig mit der (als Vektor parallel zu \mathfrak{S} zu denkenden) Winkelgeschwindigkeit u um die Feldachse, so ist

$$\frac{d\mathfrak{S}}{dt} = [u\mathfrak{S}].$$

Durch Gleichsetzen beider Ausdrücke für $\frac{d\mathfrak{S}}{dt}$ folgt gemäß (45) und (39) für $\omega_m = \frac{|u|}{2\pi}$ in der Tat der Wert (48).

Auf die Beziehungen zwischen den magnetooptischen und den anderen magnetischen Phänomenen, die sich aus der Einführung eines magnetischen Momentes für ein Atom ergeben, werden wir erst in Ziff. 48 näher eingehen, da hierfür die Kenntnis der Gesetzmäßigkeiten erforderlich ist, denen die Werte der Aufspaltungsfaktoren g gehorchen. In der folgenden Ziffer sollen zunächst noch die g -Werte in den einfachsten Fällen, nämlich für die Dublet- und Einfachtripletspektren besprochen werden.

38. Zeemantypen für Dublet- und Einfachtripletspektren. Was zunächst die g -Werte der Dubletspektren betrifft, so sind sie einfach gegeben durch

$$g = \frac{2j + 1}{2k - 1} = \frac{j + \frac{1}{2}}{k - \frac{1}{2}} = 1 \pm \frac{\frac{1}{2}}{k - \frac{1}{2}}, \tag{49}$$

worin das obere Vorzeichen für $j = k - \frac{1}{2}$, das untere für $j = k - \frac{3}{2}$ gilt, ferner $k = 1, 2, 3, \dots$ bei den s -, p -, d -Termen gesetzt wird und j die früher angegebenen halbzahligen Werte (36)

Tabelle 4. Werte von g und j der Dubletspektren.

Term	s	$p_{\frac{1}{2}}$	$p_{\frac{3}{2}}$	$d_{\frac{3}{2}}$	$d_{\frac{5}{2}}$	$f_{\frac{5}{2}}$	$f_{\frac{7}{2}}$
j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
g	2	$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{6}{7}$	$\frac{9}{7}$

annimmt, die gemäß (42) zugleich die oberen Grenzen für die m -Werte bei den verschiedenen Termen angeben. Die j - und g -Werte der Terme der Dubletspektren sind noch einmal in der nebenstehenden Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 5. mg -Werte der Dubletspektren in schwachen Feldern.

m	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$
s			-1	1		
$p_{\frac{1}{2}}$			$-\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$		
$p_{\frac{3}{2}}$		-2	$-\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	2	
$d_{\frac{3}{2}}$		$-\frac{6}{5}$	$-\frac{2}{5}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{6}{5}$	
$d_{\frac{5}{2}}$	-3	$-\frac{9}{5}$	$-\frac{3}{5}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{9}{5}$	3

In der nebenstehenden Tabelle 5 sind die Term aufspaltungen, gemessen in der Einheit der normalen Aufspaltung o_H , d. h. nach (41), die Werte von mg für die Dubletspektren in schwachen Feldern angegeben.

Die g -Werte der Singulett-Tripletspektren bestimmen sich nach folgenden Regeln. Die Singulettlinien, die durch Kombination zweier

Terme des Einfachsystems dargestellt werden, haben normale Zeemanaufspaltung (LORENTZsches Triplet). Man hat daher für die Singuletterme $g = 1$

zu setzen. Für die Triplets hat sich ergeben:

$$g = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{k-2}{k-1} = 1 - \frac{1}{k-1} & \text{für } j = k-2 \\ 1 + \frac{1}{k(k-1)} = 1 - \frac{1}{k} + \frac{1}{k-1} & \text{für } j = k-1 \\ \frac{k+1}{k} = 1 + \frac{1}{k} & \text{für } j = k \end{array} \right. \quad (50)$$

Beim *s*-Term ist nur der oberste *j*- und *g*-Wert realisiert. Die der Tabelle 4 entsprechende Tabelle 6 der *g*- und *j*-Werte bei Singulets und Triplets lautet demnach folgendermaßen:

Tabelle 6. Werte von *g* und *j* für Singulets und Triplets.

Term	Singulet				Triplet									
	S	P	D	F	<i>s</i>	<i>p</i> ₀	<i>p</i> ₁	<i>p</i> ₂	<i>d</i> ₁	<i>d</i> ₂	<i>d</i> ₃	<i>t</i> ₂	<i>t</i> ₃	<i>t</i> ₄
<i>j</i>	0	1	2	3	1	0	1	2	1	2	3	2	3	4
<i>g</i>	0/0	1	1	1	2	0/0	3/2	3/2	1/2	7/6	4/3	2/3	1 3/4	5/4

Der *g*-Wert 0 bei den Termen mit *j* = 0 soll andeuten, daß *g* hier unbestimmt bleibt, da *m* nur des Wertes 0 fähig ist, die magnetische Energie *mg* also auf jeden Fall verschwindet. Endlich sei auch eine Tabelle der Term aufspaltungen *mg* von Triplets angegeben:

Tabelle 7. *mg*-Werte der Tripletspektren in schwachen Feldern.

<i>m</i>	-3	-2	-1	0	1	2	3
<i>s</i>			-2	0	2		
<i>p</i> ₀				0			
<i>p</i> ₁			-3/2	0	3/2		
<i>p</i> ₂		-3	-3/2	0	3/2	3	
<i>d</i> ₁			-1/2	0	1/2		
<i>d</i> ₂		-1 4/6	-7/6	0	7/6	1 4/6	
<i>d</i> ₃	-4	-8/3	-4/3	0	4/3	8/3	4

Der Aufspaltungstypus der Linien läßt sich aus dem der Terme mit Hilfe der angegebenen Tabellen und mit Rücksicht auf die Auswahl- und Polarisationsregel (40) ohne weiteres angeben. So erhält man z. B. für die Hauptseriedublets *sp* der Alkalien, zu denen auch die *D*-Linien des Na gehören, den Aufspaltungstypus

$$\text{Dublet} \quad \left\{ \begin{array}{l} s p_{\frac{1}{2}} \quad \frac{(2) \ 4}{3} \\ s p_{\frac{3}{2}} \quad \frac{(1) \ 3 \ 5}{3} \end{array} \right.$$

Dabei beziehen sich gemäß der üblichen Schreibweise die eingeklammerten Zahlen auf π -Komponenten, die nicht eingeklammerten auf σ -Komponenten, die Zahlen geben die Aufspaltungen in Schwingungszahlen und in der Einheit σ_H der normalen Aufspaltung gemessen an; der gemeinsame RUNGESCHE Nenner ist herausgehoben.

Bei den Triplets kommt zu (40) noch eine besondere, von LANDÉ aufgestellte Zusatzregel hinzu:

$$\Delta m \neq 0 \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad \Delta j = 0. \quad (40')$$

Diese Regel, auf deren modellmäßigen Sinn wir in Ziff. 41 eingehen werden, besagt, daß bei Linien mit $\Delta j = 0$ (z. B. für die Kombination $s p_1$) die unverschobene π -Komponente fortfällt (für Linien mit $\Delta j = \pm 1$ tritt sie dagegen

auf). Die früher erwähnte analoge Zusatzregel (35') $\Delta j \neq 0 \rightarrow 0$ zur allgemeinen Auswahlregel (35) ist [nach einer Bemerkung von BOHR¹⁾] eine Folge der Zusatzregel (40') für die Zeemankomponenten. Da nämlich für $j = 0$ m nur des Wertes 0 fähig ist, könnte gemäß der letzteren Regel bei derartigen Linien überhaupt keine Zeemankomponente auftreten, sie würde schon in schwächsten Feldern verschwinden.

Als Beispiel für Zeemantypen des Singulett-Triplett-Systems sei hier noch angeführt der des $(s\phi)$ -Triplets der Hauptserie und der „ $\frac{3}{2}$ -Typus“ der auch als Resonanzlinie realisierten Kombination $S\phi_1$:

$$\begin{array}{r}
 s\phi_0 \quad 2 \\
 s\phi_1 \quad \frac{(1) \ 3 \ 4}{2} \\
 s\phi_2 \quad \frac{(0) \ (1) \ 2 \ 3 \ 4}{2}
 \end{array}
 \qquad
 S\phi_1 \ (0) \ \frac{3}{2}$$

Während die Aufspaltungstypen der $(s\phi)$ -Kombinationen von Dubletts und Triplets seit langer Zeit bekannt waren, sind die Zeemantypen der (ϕd) -Kombinationen sowohl bei Dubletts als auch bei Triplets von BACK²⁾ experimentell bestimmt worden. Sie waren für die Ermittlung der zugehörigen Term-aufspaltungen durch LANDÉ von wesentlicher Bedeutung. Es zeigte sich dann, daß auch die Zeemantypen der Interkombinationslinien von Einfach- und Triplett-terminen durch das LANDÉsche Termschema richtig wiedergegeben werden.

Wir müssen hier jedoch noch eine ergänzende Bemerkung hinzufügen. In der vorigen Ziffer wurde bereits darauf hingewiesen, daß in Fällen, wo der Abstand der Singulett- von den Triplett-terminen von derselben Größenordnung wird wie der Abstand der Triplett-terminen voneinander, die Unterscheidung zwischen zwei Termsystemen nur eine konventionelle ist. Wir möchten daher auch erwarten, daß der g -Wert 1 für die Singulett-terminen nur im Grenzfall eines gegenüber der Triplett-aufspaltung großen Abstandes der beiden Termsysteme voneinander zu Recht besteht, während anderenfalls eine gegenseitige Störung der g -Werte beider Systeme eintritt. Später zu besprechende Ergebnisse über kompliziertere Spektren lassen erwarten, daß sich diese Störung nur auf die beiden Terme mit gleichem j , d. h. den mittleren Triplett-term und den Singulett-term, beziehen wird, und daß überdies die Summe der g -Werte beider Terme ihren gewöhnlichen, durch $1 + \left(1 + \frac{1}{k(k-1)}\right)$ gegebenen Wert behalten wird. Eine experimentelle Nachprüfung bei den Termen d_2 und D von Hg, die nahe beieinander liegen, wäre von Interesse.

39. Verallgemeinerung für höhere Multiplets. Intervallregel. Unter Multiplets versteht man Liniengebilde, die sich durch Kombination von Termgruppen höherer Komplexität als Dubletts und Triplets darstellen lassen. Nachdem zuerst CATALÁN³⁾ solche Liniengruppen in den Bogen- und Funkenspektren von Mn entdeckt hatte, gelang es hernach, in den Spektren zahlreicher Elemente — namentlich solchen der Familien der Eisen- und Palladiummetalle, bei denen die 3_3 -Gruppe bzw. die 4_3 -Gruppe in Ausbildung begriffen ist — solche Liniengebilde aufzufinden. Es ist nicht Gegenstand dieses Artikels, eine Zusammenstellung des hier vorliegenden, sehr umfangreichen Beobachtungsmateriales zu geben. Vielmehr soll hier nur eine Übersicht gegeben werden über die typischen

¹⁾ N. BOHR, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 228. 1923.

²⁾ E. BACK, Dissert. Tübingen 1921; Ann. d. Phys. Bd. 70, S. 333. 1923.

³⁾ M. A. CATALAN, Phil. Trans. Bd. 223, S. 127. 1922.

Gesetzmäßigkeiten, die sich aus diesem Beobachtungsmaterial ergeben haben, sowie über die Versuche ihrer theoretischen Deutung. In dieser und den beiden folgenden Ziffern soll von den Gesetzmäßigkeiten die Rede sein, welche die Linien eines Multiplets für sich allein bereits aufweisen, während die das Vorkommen der verschiedenen Multipletttypen und ihre gegenseitige Abhängigkeit bestimmenden Gesetze in den Ziffern 44 bis 47 besprochen werden.

Zunächst zeigte SOMMERFELD¹⁾, daß die Kombinationen zwischen den Termen, die zur Darstellung eines Multiplets erforderlich sind, ebenso wie bei den Dublets und Triplets durch Einführung einer dritten Quantenzahl j dargestellt werden können, die den Auswahlregeln

$$\Delta j = 0, \pm 1, \tag{35}$$

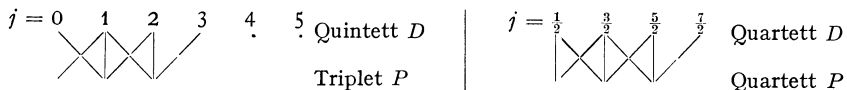
$$\Delta j \neq 0 \rightarrow 0 \tag{35'}$$

genügt. Sodann zeigte LANDÉ²⁾, daß die Mannigfaltigkeit der j -Werte wieder durch die Ungleichungen

$$|s - l| \leq j \leq s + l \tag{37}$$

gegeben ist, wenn man für l ganze Zahlen $0, 1, 2, \dots$, für s und j bei den geraden Multiplets halbzahlige, bei den ungeraden Multiplets ganzzahlige Werte einsetzt. Die für $l \geq s$ erreichte Maximalzahl der Terme (j -Werte) mit gegebenem l ist gleich $2s + 1$. Wir erhalten demnach für $s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$ der Reihe nach Singulets, Dublets, Triplets, Quartetts, Quintetts, \dots Im Anschluß an einen Vorschlag von RUSSELL und SAUNDERS wollen wir die Terme mit $l = 0, 1, 2, \dots$ allgemein als S -, P -, D -... Terme bezeichnen, ferner links einen die maximale Vielfachheit $r = 2s + 1$ des Multiplets bezeichnenden Index anfügen (der gleich ist $1, 2, 3 \dots$ bei Sing., Dubl., Tripl. \dots), rechts einen Index, der den j -Wert angibt, also z. B. ${}^2P_{\frac{1}{2}}$ = Dublet- P -Term, mit $j = \frac{1}{2}$.

Für $l \leq s$ ist die Anzahl der Terme mit gegebenem l gleich $2l + 1$. Wir erhalten also nach LANDÉ zunächst auf jeden Fall eine ungerade Anzahl von Termen, bis die (gerade oder ungerade) Maximalzahl der Terme erreicht ist. So bei Quartetts: ein S -Term, drei P -Terme, vier D -Terme, vier F -Terme, bei Quintetts: ein S -Term, drei P -Terme, fünf D -Terme, fünf F -Terme. Die gemäß (35), (35') möglichen Kombinationen dieser Terme sind in den beiden folgenden Beispielen angegeben:



Wir sind bei der Formulierung (37) von LANDÉ außer in der Bezeichnung (LANDÉ verwendet Zahlen R, K, J , die um $\frac{1}{2}$ größer sind als die Zahlen s, l, j) noch darin abgewichen, daß wir im Anschluß an ein neueres Ergebnis von GOUDSMIT³⁾ und HEISENBERG⁴⁾ die Quantenzahl l im allgemeinen nicht als in einer eindeutigen Beziehung zur Quantenzahl k des Leuchtelektrons stehend annehmen werden. Letztere geht ein in die BOHRsche Theorie des natürlichen Systems, bestimmt die Ordnung des Spektrums in Serien und der Terme in Folgen, die durch Formeln vom RYDBERG-RITZschen Typus dargestellt werden können. Sind mehrere Elektronen angeregt, so ist jedem Elektron ein Symbol n_k zuzuordnen.

¹⁾ A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. Bd. 70, S. 32. 1923; vgl. hierzu auch ebenda Bd. 73, S. 209. 1924.

²⁾ A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 15, S. 189. 1923.

³⁾ S. GOUDSMIT, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 794. 1925.

⁴⁾ W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 841. 1925.

Die Quantenzahl l dagegen, die für die Multipletstruktur der Terme maßgebend ist, steht nur in Ausnahmefällen in der einfachen Beziehung (38) zur Quantenzahl k und bezieht sich auch nicht auf ein einzelnes Elektron, sondern in gewissem Sinne auf das ganze Atom (Näheres in Ziff. 45).

In der genannten Arbeit konnte LANDÉ, fußend auf Präzisionsmessungen des Zeemaneffektes der Multiplets von BACK¹⁾, auch das Termschema des Zeemaneffektes für diese Multiplets angeben. Die Termaufspaltungen sind wieder gegeben durch

$$\Delta E = m g o_H h, \tag{41}$$

worin die Quantenzahl m bei geraden Multiplets halbzahlige, bei ungeraden ganzzahlige Werte annimmt, die bei der hier angenommenen, sich an SOMMERFELD anschließenden Normierung von j wieder durch

$$-j \leq m \leq j \tag{42}$$

bestimmt sind. Die Auswahlregel (40) mit der Zusatzregel (40') für die Quantenzahl m bleibt auch hier bestehen. Der wesentliche Fortschritt bestand nun darin, daß LANDÉ eine allgemeine Formel für die g -Werte aufstellen konnte. Diese schreibt sich in unserer Bezeichnung

$$g = 1 + \frac{1}{2} \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{j(j+1)}. \tag{54}$$

Mit Rücksicht auf (37) führt sie für $l = k - 1$ und $s = \frac{1}{2}$ auf die g -Werte (49) der Dublets, für $s = 1$ auf die g -Werte (50) der Triplets, für $s = 0$ auf den g -Wert 1 der Singulets zurück.

Diese g -Werte sind in der nachstehenden Tabelle 8 zusammengefaßt. Als besonders charakteristisch sei hervorgehoben der Wert $g = 2$ für die S -Terme $l = 0, j = s$; ferner bei den ungeraden Multiplets der Wert $g = \frac{3}{2}$ für alle Terme mit $l = s$.

Tabelle 8. Aufspaltungsfaktoren g für normale Multiplets.

	$\Delta\nu$	1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6						$\frac{3}{2} : \frac{5}{2} : \frac{7}{2} : \frac{9}{2} : \frac{11}{2} : \frac{13}{2} :$																	
		j						j																	
		0	1	2	3	4	5	6	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{11}{2}$	$\frac{13}{2}$										
S	0	$\frac{0}{0}$														Singulets	2		Dublets						
P	1		1													$s = 0$	$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$	$s = \frac{1}{2}$						
D	2			1													$\frac{4}{5}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{6}{7}$						
F	3				1													$\frac{6}{7}$	$\frac{8}{7}$						
S	0		2															2		Quartetts					
P	1	$\frac{0}{0}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$														$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{8}{5}$	$s = \frac{3}{2}$				
D	2		$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{6}$	$\frac{4}{3}$													0	$\frac{4}{5}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{10}{7}$				
F	3			$\frac{2}{3}$	$\frac{13}{6}$	$\frac{5}{4}$												$\frac{2}{5}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{7}{5}$	$\frac{4}{3}$				
S	0			2															2		Sextetts				
P	1		$\frac{5}{2}$	$\frac{11}{6}$	$\frac{5}{3}$														$\frac{12}{5}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{12}{7}$	$s = \frac{5}{2}$			
D	2	$\frac{0}{0}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$													$\frac{10}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{10}{3}$	$\frac{14}{9}$		
F	3		0	1	$\frac{5}{4}$	$\frac{7}{20}$	$\frac{7}{5}$											$-\frac{2}{3}$	$\frac{16}{15}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{8}{3}$	$\frac{14}{9}$	$\frac{16}{11}$		
S	0				2															2		Septetts			
P	1			$\frac{7}{3}$	$\frac{23}{12}$	$\frac{7}{4}$														$\frac{16}{3}$	$\frac{12}{3}$	$\frac{16}{9}$	$s = \frac{7}{2}$		
D	2		3	2	$\frac{7}{4}$	$\frac{33}{20}$	$\frac{8}{5}$												$\frac{14}{5}$	$\frac{7}{5}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{18}{11}$		
F	3	$\frac{0}{0}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$												4	2	$\frac{12}{7}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{22}{14}$	$\frac{20}{13}$

1) E. BACK, ZS. f. Phys. Bd. 15, S. 206. 1923.

Vorwort.

Das Handbuch der Physik, deren erste Bände hiermit der Öffentlichkeit übergeben werden, soll eine lückenlose Darstellung des derzeitigen Standes der experimentellen und theoretischen Physik bieten. Es umfaßt insgesamt 24 Bände, von denen Bd. I bis III Geschichte, Vorlesungstechnik, Einheiten, Mathematische Hilfsmittel; Bd. IV Grundlagen der Physik; Bd. V bis VIII Mechanik einschließlich Akustik; Bd. IX bis XI Wärme; Bd. XII bis XVII Elektrizität und Magnetismus; Bd. XVIII bis XXI Optik aller Wellenlängen; Bd. XXII bis XXIV Aufbau der Materie und Wesen der Strahlung behandeln. Durch weitgehende Unterteilung des gesamten Stoffes auf die in den einzelnen Sondergebieten tätigen Forscher wurde eine wirklich moderne und kritische Darstellung der Physik angestrebt.

Der Plan des Handbuches reicht bis zum Jahre 1922 zurück. Um seine erste Entwicklung haben sich die Herren M. BORN-Göttingen, F. EMDE-Stuttgart, J. FRANCK-Göttingen, W. KOSSEL-Kiel, R. POHL-Göttingen, E. REGENER-Stuttgart und M. VOLMER-Charlottenburg verdient gemacht, denen wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank für ihre Bemühungen aussprechen. Beim weiteren Ausbau unseres Werkes haben wir uns der tätigen Mitarbeit der Herren R. GRAMMEL-Stuttgart, F. HENNING-Berlin, H. KONEN-Bonn, H. THIRING-Wien, F. TRENDELENBURG-Berlin, W. WESTPHAL-Berlin zu erfreuen, welche die Redaktion einzelner Zweige der Physik übernommen haben.

Berlin und Kiel, im Januar 1926.

Die Herausgeber.

Die durch (51) gegebenen g -Werte sind nicht allgemein gültig. Wir sprechen mit HEISENBERG von normalen Multiplets, wenn die g -Werte (51) realisiert sind. Die näheren Bedingungen hierfür sowie die Gesetzmäßigkeiten der g -Werte in allgemeineren Fällen werden wir in Ziff. 45 im Zusammenhang mit den Aufbaufragen besprechen. Hier sei jedoch bereits bemerkt, daß es von normalen zu nichtnormalen Multiplets stetige Übergänge gibt, wobei die g -Werte (51) mit größerer oder geringerer Genauigkeit erfüllt sein können. Die Dublets der Alkalien sind stets „normal“, bei den erdalkaliähnlichen Einfachtripletspektren können jedoch, wie bereits hervorgehoben wurde, möglicherweise Abweichungen vom normalen Verhalten eintreten, wenn Einfach- und Tripletterme nahe beieinander liegen.

In der obersten Zeile der Tabelle findet sich die Angabe einer Proportion der Intervalle, das ist der Abstände aufeinanderfolgender Terme eines Multiplets. Nach einer zuerst von HEISENBERG¹⁾ bei den Triplets aufgestellten, von LANDÉ²⁾ allgemeiner auch bei höheren Multiplets als gültig erkannten Regel, sind nämlich die Verhältnisse der Differenzen aufeinanderfolgender Terme ν eines Multiplets (festes l und s), bestimmt durch

$$(\nu_j - \nu_{j-1}) : (\nu_{j+1} - \nu_j) : \dots = j : (j + 1) : \dots \tag{52}$$

Es ist dies gleichbedeutend mit

$$\nu_j = a j(j + 1) + b, \tag{52'}$$

worin a und b nur von l und s abhängen, von j aber unabhängig sind. Es läßt sich dies noch weiter umformen, wenn man die Energiewerte auf den sog. „Schwerpunkt“ eines Multiplets als Nullpunkt bezieht. Dieser ist folgendermaßen definiert. Man erteile jedem Termwert ein Gewicht G_j , das gleich der Anzahl der Terme ist, in welche er in einem Magnetfeld aufgespalten wird, d. h. gemäß (42)

$$G_j = 2j + 1. \tag{53}$$

Dann ist der Termwert ν_s des Schwerpunktes bestimmt durch

$$\nu_s \sum_j G_j = \sum_j G_j \nu_j,$$

wenn über alle bei festem l und s möglichen j -Werte summiert wird. Es ergibt sich dann aus (52') mit Rücksicht auf (37) nach einfacher Rechnung

$$\nu_j = \nu_s + \frac{1}{2} a(l, s) [j(j + 1) - l(l + 1) - s(s + 1)]. \tag{54}$$

Die LANDÉsche Intervallregel gilt viel weniger genau und auch viel weniger allgemein als die Formel (51) für die g -Werte. Sie ist jedoch nicht allein in theoretischer Hinsicht, sondern auch für die Praxis der Ordnung der Spektren in Multiplets von großer Bedeutung.

Was die heute noch sehr ungeklärte modellmäßige Deutung der beschriebenen Gesetzmäßigkeiten betrifft, so sei bereits hier der genaueren Diskussion in Ziff. 45 folgendes vorausgeschickt: Zunächst kann wohl als feststehend betrachtet werden, daß die Quantenzahl j den Gesamtdrehimpuls des Atoms (in der Einheit $h/2\pi$ gemessen) angibt, was auch im Einklang ist mit den Überlegungen von RUBINOWICZ, die ja für die Gesamtimpulsquantenzahl eine Auswahlregel der Form (35) fordern. Ferner ist m als Quantenzahl der Impulskomponente parallel dem äußeren Feld anzusehen, die sonach gemäß

$$\cos \Theta = \frac{m}{j}$$

¹⁾ W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 8, S. 273. 1922.

²⁾ A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 15, S. 189. 1923.

die quantenmäßig erlaubten Orientierungen des Atoms zum Feld festlegt. Das Korrespondenzprinzip führte ferner dazu, in schwachen Feldern als säkulare Störung eine Präzession der j -Achse um die Feldrichtung mit der Umlaufzahl anzunehmen.

$$\omega_m = g o_H$$

Viel weniger klar ist jedoch die Bedeutung der Vektoren s und l , und wir haben insbesondere gesehen, daß es zu Schwierigkeiten führt, im Falle der Alkalien oder Erdalkalien s als eine Eigenschaft des Atomrestes anzusehen. Unabhängig von der kinematischen Bedeutung der Vektoren s und l wird es jedoch durch (37) nahegelegt, j als resultierende dieser beiden Vektoren zu betrachten und ferner, als korrespondenzmäßige Deutung der Auswahlregel (35) für j , eine gleichförmige Präzession der Vektoren l und s um ihre resultierende j mit einer den Änderungen der Quantenzahl j korrespondierenden Umlaufzahl ω_j anzunehmen. In Ziff. 41 wird dargelegt werden, wie diese Vorstellung auch für die theoretische Ermittlung der Intensitäten der Multipletlinien von Wert ist.

In dem Vektorenparallelogramm (s, l, j) gelten die geometrischen Beziehungen

$$\cos(s, l) = \frac{j^2 - l^2 - s^2}{2ls},$$

$$\cos(s, j) = \frac{j^2 + s^2 - l^2}{2js}.$$

Wegen der gleichförmigen Präzession der Vektoren s und l um die j -Achse gilt ferner für den zeitlichen Mittelwert des \cos zwischen s und der Feldrichtung H :

$$\overline{\cos(s, H)} = \cos(s, j) \cos(j, H) = \frac{j^2 + s^2 - l^2}{2js} \cdot \frac{m}{j}.$$

Dies legt es nun nahe, folgendes Modell zu betrachten. Zwischen den beiden Vektoren s und l wirken Kräfte, deren Wechselwirkungsenergie proportional ist zu $\cos(s, l)$. Ferner wird dem Vektor s ein doppelt so großes magnetisches Moment zugeschrieben, als ihm gemäß der Elektronentheorie entsprechend seinem Impuls zukommen sollte, d. h. $2s$ BOHRsche Magnetonen; dagegen hat der Vektor l das normale magnetische Moment von l Magnetonen¹⁾. Die Energie im Magnetfeld beträgt also

$$\left. \begin{aligned} E &= o_H h [2s \cos(s, H) + l \cos(l, H)] = o_H h [s \cos(s, H) + j \cos(j, H)] \\ &= o_H h [s \cos(s, H) + m] \end{aligned} \right\} \quad (55a)$$

und die Gesamtenergie

$$E = o_H h [s \cos(s, H) + m] + \omega h \cos(s, l). \quad (55b)$$

In schwachen Feldern würde man dann nämlich erhalten

$$E = o_H h \left[1 + \frac{1}{2} \frac{j^2 + s^2 - l^2}{j^2} \right] + \omega h \frac{j^2 - l^2 - s^2}{2ls}. \quad (56)$$

Die Ähnlichkeit des Ausdruckes in der eckigen Klammer des ersten Postens mit dem g -Wert (51), die des zweiten Postens mit dem durch die LANDÉsche Intervallregel geforderten Energiewerte (54) ist auffallend. Andererseits läßt sich aber insbesondere beim g -Wert (auch bei einer etwaigen Abänderung der Normierung der Quantenzahlen) eine volle Übereinstimmung des Modells mit der Erfahrung auf keine Weise erreichen. Auch wurde ja die Annahme des doppelten Magnetis-

¹⁾ Man findet dieses Modell zuerst angedeutet bei A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 19, S. 112. 1923; näher ausgeführt bei W. PAULI JR., ebenda Bd. 20, S. 371. 1924.

mus des Impulsvektors s nur ad hoc eingeführt und ist daher physikalisch unbefriedigend. Endlich ist zu betonen, daß die absolute Größe der Multipletintervalle durch relativistische Formeln bestimmt ist (vgl. oben). Andererseits leistet das angegebene Modell auch bei der Deutung der magnetooptischen Verwandlung in stärkeren Feldern, zu deren Besprechung wir nunmehr übergehen, gute Dienste. Wir werden bei dieser Gelegenheit auch auf die weitere Ausgestaltung des Modells durch HEISENBERG zu sprechen kommen.

40. Magnetooptische Verwandlung (Paschen-Backeffekt). Wie bereits in Ziff. 37 erwähnt, tritt eine Verwandlung der Zeemanaufspaltung ein, wenn diese von derselben Größenordnung wird wie der Abstand $\delta\nu$ benachbarter Terme der Komplexstruktur des feldlosen Spektrums. Das Endziel dieser Verwandlung in starken Feldern ist das normale Zeemantriplet, wobei allerdings in dessen drei Komponenten stets noch gegenüber ihrem Abstand kleine, von der Feldstärke unabhängige Aufspaltungen von der Größenordnung der feldfreien Komplexstruktur zurückbleiben. Zwar rücken überdies einige σ -Komponenten bei wachsender Feldstärke gegen $2o_H$ oder höhere Multipla der normalen Aufspaltung und einige π -Komponenten z. B. gegen o_H , aber deren Intensität verschwindet im Grenzfall starker Felder, sie erlöschen asymptotisch.

Diese magnetooptische Verwandlung wurde zuerst von PASCHEN und BACK¹⁾ entdeckt, und zwar im Fall der ein „Triplet“ bildenden sp -Kombinationen des Quintettsystems des Sauerstoffspektrums. Es wird deshalb die magnetooptische Verwandlung in starken Feldern allgemein als Paschen-Backeffekt bezeichnet. Am vollständigsten bekannt ist die Verwandlung beim sp -Dublet des Lithiumspektrums²⁾, die Anfangsstadien der Verwandlung sind auch beim Grundtriplet sp des Beryllium beobachtet³⁾. Eine wesentliche Eigenschaft der magnetooptischen Verwandlung, die gleichfalls von PASCHEN und BACK⁴⁾ entdeckt wurde, ist neben dem Erlöschen gewisser Komponenten das Neuauftreten anderer Komponenten in starken Feldern; und zwar erscheinen diejenigen Komplexstrukturkomponenten mit ihren Zeemankomponenten, die Änderungen von j um mehr als 1 entsprechen (z. B. bei den Dublets die Kombination $p_{\frac{1}{2}}d_{\frac{3}{2}}$); die Auswahlregel für j wird durchbrochen. Man kann sagen, daß die Differenzierung der Terme durch die Quantenzahl j in starken Feldern ihren unmittelbaren physikalischen Sinn verliert.

Durch Umdeutung der älteren formalen Kopplungstheorie des anomalen Zeeman- und Paschen-Backeffektes von VOIGT ist es zuerst SOMMERFELD⁵⁾ gelungen, eine Termdarstellung der magnetooptischen Verwandlung zu geben, und zwar zunächst bei den Dublettspektren. Ist ω der Termabstand der beiden Dublettkomponenten bei Abwesenheit des Feldes, so lautet die SOMMERFELDSche Formel für den von einem passenden Nullpunkt ν_0 aus gezählten Term

$$\nu = \nu_0 + o_H m \pm \frac{1}{2} \sqrt{o_H^2 + 2 \frac{m}{k - \frac{1}{2}} o_H \omega + \omega^2}. \quad (57)$$

Hierin ist m die bereits früher eingeführte Quantenzahl der Impulskomponente parallel dem Feld, deren Auswahl- und Polarisationsregel (40) für die ganze magnetooptische Verwandlung bestehen bleibt (im Gegensatz zu derjenigen von j). Das obere bzw. untere Vorzeichen gilt für den Term mit größerem bzw. kleinerem j .

1) F. PASCHEN u. E. BACK, Ann. d. Phys. Bd. 39, S. 897. 1912; Bd. 40, S. 960. 1913.

2) N. A. KENT, Astrophys. Journ. Bd. 11, S. 337. 1914.

3) E. BACK, Ann. d. Phys. Bd. 70, S. 333. 1923.

4) F. PASCHEN u. E. BACK, Physica Bd. 1, S. 261. 1921; weiteres Material s. E. BACK, Ann. d. Phys. 1923, I. c.

5) A. SOMMERFELD, ZS. f. Phys. Bd. 8, S. 257. 1922.

Für schwache Felder ($o_H \ll \omega$) erhält man durch Entwicklung der Wurzel

$$\nu = \nu_0 \pm \frac{1}{2} \omega + o_H \left(1 \pm \frac{\frac{1}{2}}{k - \frac{1}{2}} \right) m + \dots, \tag{57a}$$

was mit LANDÉ'S g -Wert (49) übereinstimmt. Im Grenzfall starker Felder ($\omega \ll o_H$) erhalten wir

$$\nu = \nu_0 + o_H \left(m \pm \frac{1}{2} \right) \pm \omega \frac{\frac{1}{2}}{k - \frac{1}{2}} m + \dots. \tag{57b}$$

Dies ergibt die in der folgenden Tabelle 9 wiedergegebene Zuordnung der zur Feldstärke proportionalen Anteile der Energiewerte in starken Feldern zu den bei Abwesenheit des Feldes realisierten Termen.

Tabelle 9. Magnetische Terme in starken Feldern bei Dublets.

Term	l	m							
		$-\frac{7}{2}$	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
s	0				-1	1			
$p_{\frac{1}{2}}$	1				-1	0			
$p_{\frac{3}{2}}$				-2	0	1	2		
$d_{\frac{3}{2}}$	2			-2	-1	0	1		
$d_{\frac{5}{2}}$				-3	-1	0	1	2	3
$f_{\frac{3}{2}}$	3		-3	-2	-1	0	1	2	
$f_{\frac{7}{2}}$			-4	-2	-1	0	1	2	3

Für mittlere Felder gilt zunächst folgendes:

1. Der einfache s -Term ($k = 1, l = 0$) bleibt von der Verwandlung unberührt, es ist hier stets $\nu - \nu_0 = \pm o_H$.
2. Auch die „äußerste“ Komponente der Zeemanterme, die $|m| = m_{\max} = k - \frac{1}{2} = j$ entspricht, bleibt stets linear in der Feldstärke; man hat hier $\nu = \nu_0 + o_H(m + \frac{1}{2})$ bzw. für $m = -m_{\max}$: $\nu = \nu_0 - o_H(|m| + \frac{1}{2})$.
3. Allgemeiner ist die Summe der zu einem bestimmten m -Wert gehörigen Termwerte (deren Anzahl in den angegebenen Ausnahmefällen eins, sonst zwei beträgt) unberührt vom Paschen-Backeffekt linear in der Feldstärke [wegen der beiden Vorzeichen \pm in (57)].

Wir müssen es sogar dahingestellt sein lassen, ob die VOIGTSchen Formeln, über die Energiewerte in starken Feldern und die genannten Summenregeln hinausgehend, in mittleren Feldern genau zutreffen und mehr als eine empirisch brauchbare Interpolationsformel darstellen.

Besonders betont sei noch, daß im Grenzfall starker Felder nur diejenigen gemäß (40) erlaubten Übergänge zwischen den in der Tabelle 9 angegebenen Termen auftreten, die zum normalen Zeemantriplet Anlaß geben. Den anderen Übergängen entsprechen, auch wenn sie gemäß (40) erlaubt sind, in diesem Grenzfall erlöschende Zeemankomponenten.

Ausdrücke für die Termwerte in starken Feldern bei Triplets wurden von HEISENBERG¹⁾ aufgestellt. Ihre der Feldstärke proportionalen Teile (zu denen noch konstante Teile hinzutreten) sind bei bestimmtem m gegeben durch

$$\nu = o_H \begin{Bmatrix} m + 1 \\ m \\ m - 1 \end{Bmatrix}. \tag{58}$$

Beim „äußersten“ Zeemanterm, $|m| = k$, ist nur der Wert $m + 1$ realisiert, beim „zweitäußersten“, $|m| = k - 1$ nur die Werte m und $m + 1$. Die Zuordnung

¹⁾ W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 8, S. 273. 1922.

der Terme zu den bei Abwesenheit des Feldes realisierten Termen zeigt die folgende Tabelle 10.

Tabelle 10.
Magnetische Terme bei starken Feldern in Triplets.

Term	l	m										
		-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4		
s	0				-2	0	2					
p_0	1				-2	-1						
p_1					-1	0	1					
p_2					-3	-1	1	2	3			
d_1	2				-2	-1	0					
d_2					-1	0	1	2				
d_3					-4	-2	0	1	2	3	4	
f_2	3				-3	-2	-1	0	1			
f_3					-2	-1	0	1	2	3		
f_4					-5	-3	-1	0	1	2	3	4

HEISENBERG hat ferner die Gültigkeit von Summenregeln in diesem Fall zum erstenmal erkannt. Der einfache s-Term, ferner der dem maximalen m entsprechende „äußerste“ Term bleibt von der Verwandlung unberührt. Allgemein gilt, daß die Summe der Energiewerte, die zu festem l und m gehören, durchweg eine lineare Funktion der Feldstärke bleibt (aus einem konstanten und einem der Feldstärke proportionalen Teil bestehend). Es ließ sich überdies zeigen, daß auf Grund dieser HEISENBERGSchen Summenregel und der Energiewerte in starken Feldern, ohne daß weitere Annahmen hinzukommen, die g-Werte in schwachen Feldern bereits gefolgert werden können. Betrachten wir z. B. die d-Terme der Triplets und bezeichnen wir die g-Werte entsprechend den zugehörigen Werten von j mit g_1, g_2, g_3 ; dann erhalten wir aus der Summenregel durch Benutzung der Tabelle für $m = 3, m = 2, m = 1$ der Reihe nach die Gleichungen

$$3 g_3 = 4, \quad 2(g_3 + g_2) = 5, \quad g_1 + g_2 + g_3 = 3,$$

also

$$g_3 = \frac{4}{3}, \quad g_2 = \frac{5}{2} - \frac{4}{3} = \frac{7}{6}, \quad g_1 = 3 - \frac{5}{2} = \frac{1}{2}$$

in Übereinstimmung mit den früher angegebenen LANDÉSchen g-Werten.

Daß die in den Tabellen 9 und 10 angegebenen Termwerte der magnetischen Energie in der Tat der Wirklichkeit entsprechen, geht aus dem sog. partiellen Paschen-Backeffekt hervor, dessen Bedeutung für die Theorie zuerst von SOMMERFELD¹⁾ hervorgehoben wurde. Er tritt dann ein, wenn dasselbe Feld für einen der kombinierenden Terme als „schwach“, für den anderen als „stark“ zu gelten hat. Dies ist vielfach der Fall bei (p d)-Kombinationen in Dublet- und Triplettspektren, indem nämlich der d-Term nicht mehr aufgelöst ist und mit den Termwerten in starken Feldern der Tabelle 9 bzw. 10 eingeht, während für die p-Terme die Energiewerte der Tabelle 5 bzw. 7 anzusetzen sind. Für m gilt durchweg die Auswahl- und Polarisationsregel (40), die Auswahlregel für j dagegen ist hier bereits durchbrochen. Man erhält auf diese Weise für die Kombination $p_2 d$ der Dublets aus den genannten Tabellen den „vereinfachten“ Aufspaltungstypus

$$\left. \begin{aligned} (p_1 d): & \pm \frac{(1) (2) 1 2 4 5}{3} \\ (p_2 d): & \pm \frac{(0) (1) (2) [(3)] 1 2 3 4 [5] [6]}{3} \end{aligned} \right\} \text{partieller Paschen-Backeffekt bei Dublets.}$$

¹⁾ A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. Bd. 63, S. 221. 1920; vgl. auch Atombau und Spektrallinien.

Die runden Klammern bedeuten π -Komponenten, die eckigen Klammern beziehen sich auf den Vergleich mit den Beobachtungen (BACK); die betreffenden Komponenten entziehen sich wegen zu geringer Intensität der Wahrnehmung. Auch bei den Triplets stimmt die Theorie mit der Erfahrung überein, doch treten hier nach BACK zuweilen merkwürdige Unregelmäßigkeiten im Intensitätsverlauf der Komponenten ein¹⁾.

Es sei noch hinzugefügt, daß bei den Singulett termen (wenigstens soweit keine gegenseitige Störung mit den Triplett termen stattfindet) keine magnetische Verwandlung bei wachsender Feldstärke eintritt. Über den Verlauf der Aufspaltung bei mittleren Feldern ist bei Triplets nichts Sicheres bekannt (vgl. unten die modellmäßige Deutung).

Nun handelt es sich darum, die Termwerte in starken Feldern auch bei höheren Multiplets anzugeben. Zunächst sollen nur die der Feldstärke proportionalen Teile der Energie (gemessen in der Einheit $o_H h$) ins Auge gefaßt werden, von den konstanten Teilen von der Größenordnung der Multiplettstruktur wird später die Rede sein. Ferner soll es sich zunächst nur um die Beschreibung der ganzen Termmannigfaltigkeit handeln, die in starken Feldern zu gegebenen Werten von s , l und m gehören. Die Zuordnung dieser Werte zu den einzelnen j -Werten in schwachen Feldern soll uns erst später beschäftigen. Bezüglich dieser Termmannigfaltigkeit ist man nun zu folgendem einfachen Resultat gekommen²⁾. Man führe zwei Quantenzahlen m_s und m_l ein, deren Wertemannigfaltigkeit durch die früher eingeführten Quantenzahlen s und l gemäß

$$-s \leq m_s \leq s, \quad -l \leq m_l \leq l \quad (59)$$

bestimmt sei. Dabei ist m_s zugleich mit s halb- oder ganzzahlig, m_l wie l stets ganzzahlig. (Es ist also z. B. bei Singulets, wo $s = 0$, $m_s = 0$, bei Dublets, wo $s = \frac{1}{2}$, $m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$, bei Triplets, wo $s = 1$, $m_s = -1, 0, +1$; analog bei S-Termen, wo $l = 0$, $m_l = 0$, bei P-Termen, wo $l = 1$, $m_l = -1, 0, +1$, usw.) Dann ist die Quantenzahl m der Impulskomponente des Atoms parallel dem Feld, gegeben durch

$$m = m_s + m_l \quad (60)$$

die magnetische Energie in starken Feldern, gegeben durch

$$\Delta E = (2m_s + m_l) h o_H = (m + m_s) h o_H. \quad (61)$$

Außerdem treten noch von der Feldstärke unabhängige Glieder hinzu.

Es ist leicht zu sehen, daß man auf diese Weise bei Singulets zu den Energiewerten des normalen Zeemaneffekts, bei Dublets und Triplets zu den Energiewerten der Tabellen 9 und 10 für starke Felder zurückgelangt. Für Quartetts und Quintetts ergeben sich die in der folgenden Tabelle 11 dargestellten Werte.

Auch hier gilt eine Summenregel von wörtlich demselben Inhalt wie bei den Dublets und Triplets: Die Summe der Energiewerte, die zu festem l und m gehören, bleibt auch während der magnetischen Verwandlung durchweg eine lineare Funktion der Feldstärke (aus einem konstanten und einem der Feldstärke proportionalen Teil bestehend). Ferner können auch in diesem allgemeineren Fall auf Grund dieser Summenregel aus den angegebenen Energiewerten in starken Feldern die LANDÉSchen g -Werte in schwachen Feldern hergeleitet werden. Alle angegebenen Gesetzmäßigkeiten gelten zunächst für normale Multiplets. Auf ihre Verallgemeinerung für nicht-

¹⁾ Experimentelles Material zum partiellen Paschen-Backeffekt findet sich bei E. BACK, Naturwissensch. Bd. 9, S. 199. 1921; Ann. d. Phys. Bd. 70, S. 371. 1923; ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 579. 1925; S. FRISCH, Verh. d. Physiker-Kongresses in Nischni-Nowgorod, Sept. 1922, gedruckt 1923, S. 49.

²⁾ W. PAULI JR., ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 155. 1923.

Modell in erster Näherung so bewegen müssen, als ob die zu ω proportionale Wechselwirkungsenergie nicht vorhanden wäre. Das heißt, der Vektor l wird mit normaler Umlaufzahl o_H , der Vektor s mit doppelt so großer Umlaufzahl $2o_H$ um die Feldrichtung präzessieren.

Man kann nun dieses Modell zunächst auch benutzen, um die konstanten (von der Feldstärke unabhängigen Glieder) im Grenzfall starker Felder zu berechnen. Diese werden nämlich gemäß diesem Modell [vgl. (55 b)] gegeben sein durch den zeitlichen Mittelwert von

$$\omega \hbar \cos(s, l),$$

welcher gleich ist

$$\omega \hbar \overline{\cos(s, l)} = \omega \hbar \cos(s, H) \cos(l, H) = \omega \hbar \frac{m_s}{s} \frac{m_l}{l}.$$

Daher hat LANDÉ¹⁾ für die Verwandlung der von der Feldstärke unabhängigen, auf den „Schwerpunkt“ des Multiplets bezogenen Teile der Energie von ihren Werten (54) bei schwachen Feldern ausgehend beim Übergang zu starken Feldern den Ansatz gemacht:

$$a(l, s) \cdot \frac{1}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \longrightarrow a(l, s) \cdot m_s m_l. \quad (63)$$

Es läßt sich zeigen, daß dieser Ansatz für jedes feste m der Summenregel genügt. Andererseits muß betont werden, daß er nicht mit einer größeren Genauigkeit gelten kann als mit derjenigen, mit welcher die LANDÉsche Intervallregel für die Multiplets bei Abwesenheit des Feldes erfüllt ist. Für Dublets ($s = \frac{1}{2}$, $m_s = \pm \frac{1}{2}$) stimmt er mit den aus der VOIGT-SOMMERFELDSchen Formel (57), (57b) abgeleiteten Resultaten überein.

Eine weitere Frage, bei der das Modell von Nutzen gewesen ist, ist die der Zuordnung der einzelnen Energiewerte (41) in starken Feldern zu bestimmten der Energiewerte (61) in schwachen Feldern bei jedem vorgegebenen m . Um diese zu berechnen, ist die Aufstellung der zur Energie (55) gehörigen Bewegungsgleichungen für die (ihrer Länge nach konstanten) Vektoren in kanonischer Form sowie die Aufstellung der Quantenbedingungen notwendig. Wir begnügen uns hier damit, die Resultate anzugeben²⁾. Es ergibt sich, daß die eine Quantenbedingung stets die resultierende Impulskomponente parallel dem Feld festlegt, während die kinematische Bedeutung der zweiten Quantenzahl bei mittleren Feldern eine kompliziertere ist. Man kann diese Quantenzahl entweder so normieren, daß sie bei schwachen Feldern mit j übereinstimmt oder so, daß sie in starken Feldern mit m_s übereinstimmt, und es handelt sich eben um die Zuordnung dieser beiden Normierungen der zu m noch hinzukommenden Quantenzahl. Da ergibt sich nun unter der alleinigen Voraussetzung eines regelrechten Multiplets, d. h. (bei Abwesenheit des Magnetfeldes) monoton mit j wachsender Energie, und unabhängig vom speziellen Kosinusetz für die Wechselwirkungsenergie zwischen s und l , die folgende Zuordnung von m_s und j bei gegebenem $m = m_s + m_l$, s und l :

$$\left. \begin{aligned} m_s &= j - l, & m_l &= m - (j - l) & \text{für } m \geq s - l, \\ m_s &= m - (j - l), & m_l &= s - j & \text{für } m \leq s - l. \end{aligned} \right\} \quad (64)$$

Bei „verkehrten“ Multiplets, wo die Energie bei wachsendem j abnimmt, sind in diesen Gleichungen und Ungleichungen die Vorzeichen von m_s , m_l und m umzukehren. Bei „partiell verkehrten“ Multiplets, wo die Energie nicht monoton in j ist, müssen wir die Zuordnungsfrage offen lassen. Im Fall der Dublets

¹⁾ A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 19, S. 112. 1923.

²⁾ Die Durchführung der erforderlichen Rechnungen findet sich bei W. PAULI JR., ZS. f. Phys. Bd. 20, S. 371. 1924.

und Triplets führen die Formeln (64) zu der erfahrungsmäßig bewährten, in den Tabellen 9 und 10 zum Ausdruck gebrachten Zuordnung zurück.

Das Modell führt auch zu einer qualitativen Übersicht über die Intensitäten der Multiplet- und Zeemankomponenten bei der Paschen-Backverwandlung, wenn man die Bewegung auf der Zentralbahn des Leuchtelektrons in jedem Moment als in der zum Vektor l senkrechten Ebene vor sich gehend annimmt und das Korrespondenzprinzip formal auf das Modell anwendet. Bei schwachem Feld dreht sich dann die Ebene des Leuchtelektrons gleichförmig um den resultierenden Vektor j , und man gelangt zur Auswahlregel (35) für diese Quantenzahl. Eben diese Auswahlregel hat ja zur „Neigungsauffassung“ der Komplexstruktur geführt. Bei anwachsender Feldstärke hört nun diese Präzession auf, gleichförmig zu sein, die Auswahlregel für j wird durchbrochen (Auftreten neuer Komplexstrukturkomponenten nach PASCHEN und BACK). Im Grenzfall starker Felder präzessiert der Vektor l und daher auch die Bahnebene des Leuchtelektrons wieder gleichförmig, und zwar diesmal um die Feldrichtung. Schwingungskomponenten, die einer gleichzeitigen Änderung der Quantenzahl m_s mit den Quantenzahlen n oder k des Leuchtelektrons korrespondieren, treten daher hier in der Bewegung des letzteren nicht auf (normales Zeemantriplet beim totalen Paschen-Backeffekt; Erlöschen der übrigen Zeemankomponenten). Über die quantitativen Gesetze der Intensitäten der Multiplets und ihrer Zeemankomponenten vgl. Ziff. 41, über die Verallgemeinerung für nichtnormale Multiplets Ziff. 45.

Den Vorteilen der Benutzung des in Rede stehenden Ersatzmodelles steht zunächst gegenüber, daß es keine Rechenschaft vom Bestehen der Summenregel sowie von den g -Werten in schwachen Feldern gibt (vgl. oben Ziff. 39), wenn man die Vorschriften der Theorie der Periodizitätssysteme auf dieses Modell anwendet. HEISENBERG¹⁾ hat daher eine Abänderung dieser Vorschriften vorgeschlagen. Man kann diese folgendermaßen formulieren. Man führe zunächst an Stelle von s und l um $\frac{1}{2}$ größere Zahlen R und L ein. Es sei dann ferner

$$E_{kl}(R, L, m, j) \quad \text{bzw.} \quad E_{kl}(R, L, m, m_s)$$

die Energiefunktion, die sich für irgendeine Feldstärke durch Anwendung der Theorie der Periodizitätssysteme auf das Ersatzmodell ergibt. Die außer m noch hinzutretende weitere Quantenzahl ist dabei entweder so normiert zu denken, daß sie für schwache Felder mit j , oder so, daß sie für starke Felder mit m_s zusammenfällt [vgl. (64)]. Dann sollen die wirklichen Energiewerte nach HEISENBERG gegeben sein durch

$$E_{\text{qu}} = \int_{j-\frac{1}{2}}^{j+\frac{1}{2}} E_{kl}(R, L, m, j) dj \quad \text{bzw.} \quad E_{\text{qu}} = \int_{m_s-\frac{1}{2}}^{m_s+\frac{1}{2}} E_{kl}(R, L, m, m_s) dm_s. \quad (65)$$

Die Rechnung zeigt, daß man auf diese Weise die richtigen g -Werte in schwachen Feldern erhält, und daß die Summenregel bei diesem Ansatz allgemein erfüllt ist. Es folgen ferner bei Annahme des Kosinusetzes für die Wechselwirkungsenergie zwischen den Impulsen s und l die LANDÉsche Intervallregel und die von LANDÉ angegebene Verwandlung (63) der konstanten Teile der Energie beim Übergang von schwachen zu starken Feldern. Wieweit auch für mittlere Felder die sich aus dem HEISENBERGSchen Ansatz ergebenden Energiewerte der Wirklichkeit entsprechen, ist ungewiß. Geht man von schwachen Feldern aus, so ist eine Reihenentwicklung der Energie nach Potenzen von $\frac{0H}{\omega}$ zweckmäßig;

¹⁾ W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 291. 1924.

die in o_H quadratischen Glieder dieser Entwicklung wurden von LANDÉ¹⁾ berechnet. Hervorgehoben sei noch, daß für Dublets ($s = \frac{1}{2}$) aus dem HEISENBERG'schen Ansatz bei mittleren Feldern Energiewerte folgen, die von denen der VOIGT-SOMMERFELDSchen Formel (57) verschieden sind.

Obwohl die HEISENBERG'sche Mittelungsvorschrift (65) für die Energieberechnung sich zweifellos in einem gewissen Umfang bewährt hat, können wir ihr dennoch keine sehr weitreichende Bedeutung zuerkennen. Erstens scheint das Auftreten der Summenregeln ein viel allgemeineres zu sein als die Anwendbarkeit einer solchen speziellen Vorschrift. So sind wir ja auch bei der elektrischen Verwandlung der relativistischen Feinstruktur der Wasserstofflinien zur Annahme einer solchen Summenregel gelangt (Ziff. 23), und auch bei nichtnormalen Multiplets läßt sich, wie weiter unten (Ziff. 45) erörtert wird, eine solche Regel aufstellen. In diesen Fällen ist ein so einfacher Formalismus wie der durch die Formel (65) beschriebene nicht mehr anwendbar. Zweitens aber beruht ja, wie bereits am Ende der Ziff. 39 hervorgehoben wurde, das zugrunde gelegte Ersatzmodell auf der physikalisch unbefriedigenden ad-hoc-Annahme des anomalen doppelten Magnetismus des Vektors s . Auch konnte bisher keine Theorie von der relativistischen Darstellbarkeit der absoluten Größe der Multiplets und von der Auswahlregel (35) für die Quantenzahl j zugleich befriedigend Rechenschaft geben.

Eben diese relativistische Natur der absoluten Größe der Multipletintervalle führt dazu, in dem in Rede stehenden Ersatzmodell nur eine formalsymbolische Darstellung einer eigentümlichen Zweideutigkeit der Eigenschaften der einzelnen Elektronen zu erblicken. Insbesondere ist gemäß dieser Auffassung bei den Dubletspektren der Alkalien durch die formale Zerspaltung des Gesamtimpulses des Atoms in die beiden Vektoren s und l nur einer Zweideutigkeit der Eigenschaften des Leuchtelektrons (die sich z. B. darin äußert, daß in starken Feldern dessen magnetisches Moment und dessen Impulsmoment durch verschiedene Quantenzahlen beschrieben wird) Ausdruck gegeben, und es kann der Vektor s nicht in sinnvoller Weise als Impulsmoment des edelgasähnlichen Atomrestes gedeutet werden²⁾.

Unter diesen Umständen muß man sich fragen, ob nicht schon im Fall eines Atoms mit einem einzigen Elektron (Wasserstoff) die entsprechende Zweideutigkeit der Eigenschaften dieses Elektrons zur Geltung kommt. Von diesem Standpunkt ist das Wasserstoffatom insofern als entartet zu betrachten, als die Zentralkraft des Atomrestes bei ihm fortfällt. Es fallen also die Terme mit gleicher Hauptquantenzahl n und gleicher Impulsquantenzahl j , aber verschiedener Quantenzahl l bzw. k energetisch zusammen. Wie bereits in Ziff. 26 dargelegt wurde, hat es in der Tat im Zusammenhang mit den „Pendelbahnen“ $k = 0$ oder $m = 0$ große Vorteile, jedenfalls im Fall starker Magnetfelder (Zeemanaufspaltung groß gegen relativistische Feinstruktur) die durch die Tabelle 9 gegebene Termannigfaltigkeit der Dubletspektren auch für das Wasserstoffatom als gültig anzunehmen. (Über den Zeemaneffekt der Wasserstoff-Feinstruktur in schwachen Feldern vgl. Fußnote 4, S. 155).

41. Intensitätsregeln der Multiplets und ihrer Zeemankomponenten. Von den Intensitäten der Zeemankomponenten in schwachen Feldern, für die von

¹⁾ A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 30, S. 329. 1924.

²⁾ An m. bei der Korrektur: Nach GOUDSMIT und UHLENBECK (vgl. Fußnote 2, S. 215) und gemäß der neuen Quantenmechanik ist bei den Alkalien der Vektor s zu deuten als Eigenimpuls des Elektrons um seinen Mittelpunkt, der Vektor l als Impulsmoment der translatorischen Bewegung des Elektrons um den Kern. Die Annahme einer kinematisch nicht beschreibbaren Zweideutigkeit des Leuchtelektrons wird dann entbehrlich.

ORNSTEIN und BURGER¹⁾ und endgültig von KRONIG und GOUDSMIT²⁾ sowie von HÖNL³⁾ Ausdrücke aufgestellt wurden, war bereits in Ziff. 12 die Rede, und es sollen hier zunächst die dort ausführlicher besprochenen Resultate kurz zusammengestellt werden. Auf Grund des Modelles der gleichförmigen Präzession des ganzen Atoms um die Feldachse ergibt die Zerlegung der zur j -Achse parallelen Schwingung, die den Übergängen mit $\Delta j = 0$ korrespondiert, in eine der Feldachse parallele lineare Schwingung und zwei (rechts- und links-) zirkulare Schwingungen in der Ebene senkrecht zur Feldachse

$$\text{für } \Delta j = 0: C_{+1} = C_{-1} = \frac{1}{2} C \sin^2 \Theta, \quad C_0 = C \cos^2 \Theta, \quad (66_1)$$

wenn Θ den durch (43) gegebenen Winkel zwischen Feldrichtung und Impulsachse des Atoms bedeutet und mit C das Amplitudenquadrat des elektrischen Momentes der Ausgangsschwingung, mit C_{+1} , C_{-1} , C_0 die Amplitudenquadrate der Partial-schwingungen, die den σ -Komponenten $\Delta m = \pm 1$ und der π -Komponente $\Delta m = 0$ entsprechen, bezeichnet werden. Hierbei sind überdies die Amplitudenquadrate der zirkularen Schwingungen noch mit 2 multipliziert, um direkt der Ausstrahlung proportionale Größen zu erhalten. Die entsprechende Zerlegung einer zu einem Übergang mit $\Delta j = \pm 1$ korrespondierenden zirkularen Schwingung in der Ebene senkrecht zur j -Achse ergibt

$$\text{für } \Delta j = \pm 1: C_{\pm 1} = \frac{1}{4} C (1 + \cos \Theta)^2, \quad C_{\mp 1} = \frac{1}{4} C (1 - \cos \Theta)^2, \quad C_0 = \frac{1}{2} C \sin^2 \Theta. \quad (66_2)$$

Die von SOMMERFELD und HEISENBERG⁴⁾ abgeleiteten Formeln (66₁) und (66₂) können zur Abschätzung der Intensität der Zeemankomponenten herangezogen werden, indem man für $\cos \Theta$ den Wert (43)

$$\cos \Theta = \frac{m}{j} \quad (43)$$

einsetzt. Im allgemeinen ist der Wert von $\frac{m}{j}$ jedoch im Anfangs- und im Endzustand verschieden, so daß die angegebenen Formeln keine quantitativen Schlüsse erlauben. Nur im Falle des Überganges $0 \rightarrow 0$ der Quantenzahl m im Falle $\Delta j = 0$ ist sowohl im Anfangs- wie im Endzustand $\cos \Theta = 0$, also nach (66₁) $C_0 = 0$. Man gelangt auf diese Weise somit zu einer Begründung der LANDÉ'schen Zusatzregel (40'), gemäß der die hier betrachtete Zeemankomponente fortfällt⁵⁾.

Um zu einer quantitativen Verschärfung dieser korrespondenzmäßigen Formeln zu gelangen, haben ORNSTEIN und BURGER zunächst die Summen- und Polarisationsregeln aufgestellt, welche besagen: Die Summe der Wahrscheinlichkeiten aller von einem Energieniveau m, j des Zeemaneffektes ausgehenden Übergänge derselben Multipletlinie ist für alle betreffenden Zeemanterme dieselbe (d. h. nur von j , nicht aber von m abhängig); ebenso ist die Summe der Wahrscheinlichkeiten aller in einem Energieniveau m, j des Zeemaneffektes endigenden Übergänge einer bestimmten Multipletlinie für alle betreffenden Zeemanterme dieselbe. In Formeln

$$A_{m+1, j'}^{m, j} + A_{m-1, j'}^{m, j} + A_{m, j'}^{m, j} = A_{j'}^j \quad (j' = j + 1, j - 1 \text{ oder } j), \quad (67_1)$$

$$A_{m, j'}^{m+1, j} + A_{m, j'}^{m-1, j} + A_{m, j'}^{m, j} = A_{j'}^j. \quad (67_2)$$

¹⁾ L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER, ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 241. 1924.

²⁾ S. GOUDSMIT u. R. KRONIG, Naturwissensch. Bd. 13, S. 90. 1925; R. KRONIG, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 885. 1925.

³⁾ H. HÖNL, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 340. 1925.

⁴⁾ A. SOMMERFELD u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 11, S. 191. 1922.

⁵⁾ Vgl. hierzu auch die ältere Arbeit von A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 231. 1921.

Durch Summation über alle Zustände m erkennt man überdies leicht, daß sich A_j^i und \bar{A}_j^i umgekehrt wie die Gewichte der Zustände j und j' , d. h. wie die Anzahlen $(2j+1)$ und $(2j'+1)$ der zu den Werten j und j' gehörigen Zeemanterme verhalten müssen:

$$(2j+1) A_j^i = (2j'+1) \bar{A}_{j'}^i. \quad (68)$$

Diese Summenregeln geben der Tatsache Ausdruck, daß es sich bei einer überlagerten Präzessionsschwingung um eine Zerlegung einer ursprünglich vorhandenen Schwingung in drei Teile handelt¹⁾. Die noch hinzukommende Polarisationsregel besagt, daß die Gesamtintensität der σ_+ , der σ_- und der π -Komponenten einer Multipletlinie die gleiche ist (fehlende Polarisation des Gesamtlichtes):

$$\sum_m A_{m+1, j'}^m = \sum_m A_{m-1, j'}^m = \sum_m A_{m, j'}^m. \quad (69)$$

Endlich haben KRONIG und GOUDSMIT sowie HÖNL gezeigt, daß man unter der durch die korrespondenzmäßigen Ausdrücke (66) und (43) nahegelegten Annahme, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten quadratische Funktionen von m sind, mit Berücksichtigung der Summen- und Polarisationsregeln eindeutig zu folgenden Formeln geführt wird:

$$\left. \begin{aligned} A_{m \pm 1, j}^{m, j} &= \frac{A_j^j}{j(j+1)} \frac{1}{2} (j \mp m) (j \pm m + 1) \\ A_{m, j}^{m, j} &= \frac{A_j^j}{j(j+1)} m^2 \end{aligned} \right\} \Delta j = 0, \quad (70_1)$$

$$\left. \begin{aligned} A_{m \pm 1, j+1}^{m, j} &= \frac{A_{j+1}^{j+1}}{(j+1)(2j+3)} \frac{1}{2} (j \pm m + 2) (j \pm m + 1) \\ A_{m, j+1}^{m, j} &= \frac{A_{j+1}^{j+1}}{(j+1)(2j+3)} [(j+1)^2 - m^2] \end{aligned} \right\} \Delta j = +1, \quad (70_2)$$

$$\left. \begin{aligned} A_{m \pm j-1}^{m, j} &= \frac{A_{j-1}^{j-1}}{j(2j-1)} \frac{1}{2} (j \mp m) (j \mp m - 1) \\ A_{m, j-1}^{m, j} &= \frac{A_{j-1}^{j-1}}{j(2j-1)} (j^2 - m^2) \end{aligned} \right\} \Delta j = -1. \quad (70_3)$$

Hierin sind A_{j+1}^j , A_{j-1}^j und A_j^j die durch (67₁) definierten Summen, die den Beitrag der betreffenden Multipletlinie zur reziproken Lebensdauer des betrachteten angeregten Zustandes angeben.

Sobald „natürliche Anregung“ vorhanden ist, d. h. sobald die Anzahl der Atome in den verschiedenen quantenmäßig möglichen Orientierungen des angeregten Zustandes dieselbe ist, sind die angegebenen Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten zugleich ein Maß für die Intensitäten der Zeemankomponenten. Die Beobachtungen scheinen die auf Grund theoretischer Gesichtspunkte aufgestellten Formeln zu bestätigen²⁾. Hervorgehoben sei noch, daß diese nur für schwache Felder Gültigkeit beanspruchen können. Über den Paschen-Backeffekt vgl. unten.

Den Verhältnissen bei den Intensitäten der Zeemankomponenten formal weitgehend analog, wenn auch physikalisch weniger geklärt sind die Gesetze,

¹⁾ W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 617. 1925.

²⁾ W. C. VAN GEEL, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 836. 1925; L. S. ORNSTEIN u. W. C. VAN GEEL, ebenda Bd. 32, S. 681. 1925.

welche die Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Linien eines Multiplets bestimmen. Um diese beschreiben zu können, lege man das in Ziff. 35 und 39 eingeführte Modell zugrunde, gemäß welchem zwei Impulsvektoren s und l (deren modellmäßige Bedeutung unklar ist) um den resultierenden Gesamtimpuls j des Atoms präzessieren. Bei den Alkalidublets und den gewöhnlichen Erdalkalisingulets und -triplets ist $l = k - 1$, also 0, 1, 2, ... bei den s -, p -, d -... Termen. Bei diesen Spektren kann l nur um ± 1 springen, und man hat sich die „ l -Präzession“ in der Ebene senkrecht zum Vektor k vor sich gehend zu denken. Ferner ist $s = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots$ bei Singulets, Dublets, Triplets, allgemein ist die Multiplizität $r = 2s + 1$. Die Zerlegung einer zirkularen Schwingung in der Ebene senkrecht zum Vektor l in eine lineare Schwingung parallel zur j -Achse und zwei entgegengesetzt zirkuläre Schwingungen in der Ebene senkrecht zu j ergibt nun die zu (66) analogen, gleichfalls von SOMMERFELD und HEISENBERG herangezogenen Formeln für

$$\Delta l = \pm 1: C_{\pm 1} = C \frac{1}{2} (1 + \cos \vartheta)^2, \quad C_0 = C \sin^2 \vartheta, \quad C_{\mp 1} = C \frac{1}{2} (1 - \cos \vartheta)^2. \quad (71)$$

$C_{\pm 1}$ entspricht einem Sprung von j um ± 1 gleichsinnig mit dem Sprung von l , C_0 dem Fall $\Delta j = 0$, $C_{\mp 1}$ dem Sprung $\Delta j = \mp 1$, der zur Änderung von l entgegengesetzt ist. Es bedeutet ferner ϑ den Winkel zwischen l und j , der geometrisch bestimmt ist durch

$$\cos \vartheta = \frac{l^2 + j^2 - s^2}{2jl} \quad (72)$$

(l ganzzahlig, j und s entweder ganz- oder halbzahlig). Bei höheren Multiplets, wo auch der Fall $\Delta l = 0$ vorkommen kann, hat es sich ferner als angemessen erwiesen, die entsprechende Zerlegung einer zu l parallelen linearen Schwingung der Berechnung der Linienintensitäten zugrunde zu legen. Man erhält dann nach SOMMERFELD und HEISENBERG für

$$\Delta l = 0: C_{\pm 1} = C \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta, \quad C_0 = C \cos^2 \vartheta. \quad (71_2)$$

Bevor wir nun zur Besprechung der quantitativen Verschärfung dieser korrespondenzmäßigen Formeln übergehen, müssen wir die Voraussetzungen für die Gültigkeit der folgenden Überlegungen genauer angeben. Zunächst nehmen wir an, daß die Frequenzdifferenzen $\delta\nu$ der verschiedenen Linien des betrachteten Multiplets klein sind gegenüber den Linienfrequenzen ν selbst sowie gegenüber dem Abstand $\Delta\nu$ der Multipletlinien von solchen Linien, die nicht dem Multiplet angehören. Größen von der relativen Ordnung des Quotienten $\frac{\delta\nu}{\nu}$ oder $\frac{\delta\nu}{\Delta\nu}$ sollen vernachlässigt werden. Ferner soll „natürliche Anregung“ vorhanden sein, d. h. die Anzahl der Atome in den durch j unterschiedenen, zum gleichen s und l gehörigen Zuständen sollen sich wie die Gewichte $G_j = 2j + 1$ dieser Zustände verhalten. Dann ist die Intensität der zu einem Übergang von j nach j' gehörigen Linie in Emission proportional zu $G_j A_{j'}^j$, in Absorption proportional zu $G_{j'} B_{j'}^j$. Endlich werde angenommen, daß es sich um normale Multiplets, d. h. um solche mit den durch (51) gegebenen LANDÉschen Zeemantypen handelt, und daß die Interkombinationslinien eine gegenüber den hier betrachteten Multipletlinien zu vernachlässigende Intensität haben.

Da die korrespondenzmäßigen Formeln (76) entsprechend der Zerlegung einer und derselben Schwingung auch hier die Eigenschaft

$$C_0 + C_{-1} + C_{+1} = C$$

besitzen, ist es plausibel, daß auch für die Intensitätsverhältnisse der Multipletlinien Summenregeln gelten. Diese von BURGER und DORGELO¹⁾ aufgestellten Regeln lauten folgendermaßen:

Die Summen der Intensitäten der von einem Niveau s, l, j ausgehenden Multipletlinien verhalten sich für die durch j unterschiedenen Ausgangsniveaus wie die Gewichte g_j dieser Niveaus. Ebenso verhalten sich die Summen der Intensitäten der in einem Niveau s, l', j' endigenden Multipletlinien für die verschiedenen durch j' unterschiedenen Endniveaus wie die Gewichte $g_{j'}$ dieser Niveaus. Bei Einführung der Übergangswahrscheinlichkeiten nehmen diese Regeln nach ORNSTEIN und BURGER²⁾ die Form an

$$\sum_{j'=j+1, j, j'-1} A_{j'}^j = A, \quad (73_1)$$

$$\sum_{j=j'+1, j', j'-1} B_j^{j'} = B, \quad (73_2)$$

worin A und B von j bzw. j' unabhängig sind. Hierin sind A die Emissionswahrscheinlichkeiten, B die Absorptionswahrscheinlichkeiten. Wenn man die Unterschiede der $\nu_{j,j'}$ vernachlässigt, gilt nämlich beim gleichen Multiplet mit einem von j unabhängigen Proportionalitätsfaktor

$$g_j A_{j'}^j \sim g_{j'} B_j^{j'},$$

so daß (73₂) auch geschrieben werden kann

$$\sum_{j=j'+1, j', j'-1} g_j A_{j'}^j = g_{j'} \bar{A}. \quad (73_2)$$

Die Aussage der Intensitätsregeln ist dann besonders einfach, wenn es sich um eine SP -Kombination handelt, da der s -Term einfach ist. Es verhalten sich dann die Intensitäten der verschiedenen Linien $SP_{\frac{1}{2}}$ einfach wie die Gewichte der betreffenden $P_{\frac{1}{2}}$ -Zustände. Bei den Dublets sind diese Gewichte für den Term $p_{\frac{1}{2}}$ gleich 2, für den Term $p_{\frac{3}{2}}$ gleich 4, und es ist in der Tat seit langem bekannt, daß sich die Intensität der beiden D -Linien sehr genau wie 1:2 verhält³⁾. Das gleiche Verhältnis besteht nach DORGELO für die Intensitäten der Kombinationen $2p_{\frac{1}{2}} - ms$ und $2p_{\frac{3}{2}} - ms$ der ersten Nebenserie und nach OUDT⁴⁾ und JAKOB⁵⁾ (entgegen älteren Messungen) auch für das Verhältnis der beiden Dubletkomponenten der höheren Glieder der Hauptserie bei K, Rb und Cs . Die Intensitäten der Kombinationen sp_0, sp_1, sp_2 bei Triplets verhalten sich entsprechend den Gesetzen dieser p -Terme in der Tat wie 1:3:5. Bezüglich der höheren Multiplets sei auf die angegebene Literatur verwiesen. SOMMERFELD⁶⁾ und COSTER und GOUDSMIT⁷⁾ wiesen darauf hin, daß auch die Intensitäten der zu den Alkalidubletts homologen Röntgenlinien den Summenregeln annähernd gehorchen.

Im allgemeinen genügen die Summenregeln nicht, um die Intensitätsverhältnisse der Linien eines Multiplets vollständig festzulegen. Doch ist es

¹⁾ H. C. BURGER u. H. B. DORGELO, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 258. 1924; H. B. DORGELO, Dissert. Utrecht 1924; Dasselbst eingehendes experimentelles Material. Zusammenfassende Darstellung bei L. S. ORNSTEIN, Proc. Phys. Soc. London Bd. 37, S. 334. 1925; A. SOMMERFELD, ZS. f. techn. Phys. Bd. 6, S. 2. 1925.

²⁾ L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER, ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 41. 1924.

³⁾ Vgl. die Zusammenstellung bei R. LADENBURG, ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 469. 1921.

⁴⁾ F. W. OUDT, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 656. 1925.

⁵⁾ H. JAKOB, Naturwissensch. Bd. 13, S. 906. 1925.

⁶⁾ A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 284. 1925.

⁷⁾ D. COSTER und S. GOUDSMIT, Naturwissensch. Bd. 13, S. 11. 1925.

KRONIG¹⁾, SOMMERFELD und HÖNL²⁾ sowie RUSSELL³⁾ gelungen, Formeln aufzustellen, die erstens die Summenregeln (73) exakt erfüllen und zweitens einen natürlichen Zusammenhang mit den korrespondenzmäßigen Ausdrücken (71), (72) aufweisen. Es besteht hier eine weitgehende Analogie mit den Formeln (70) für die Intensität der Zeemankomponenten, doch müssen die relativen Intensitäten der Multipletlinien, wie aus (71), (72) hervorgeht, als Quotienten aus einem Ausdruck vierten Grades und einem Ausdruck zweiten Grades in j dargestellt werden. Die von den genannten Verfassern unabhängig voneinander (bis auf die Bezeichnung) übereinstimmend erhaltenen Formeln lauten folgendermaßen:

Man führe die Abkürzungen ein

$$\left. \begin{aligned} P(j) &= (j+l)(j+l+1) - s(s+1) = (-s+j+l)(s+1+j+l) \\ Q(j) &= s(s+1) - (j-l)(j-l+1) = (s-j+l)(s+1+j-l) \\ R(j) &= j(j+1) + l(l+1) - s(s+1). \end{aligned} \right\} (74)$$

Dann gilt

1) $\Delta l = \pm 1$;

$$\left. \begin{aligned} J_{-1} &= G_j A_{j-1, l-1}^{j, l} = C \frac{P(j)P(j-1)}{4jl}, \\ J_0 &= G_j A_{j, l-1}^{j, l} = C \frac{2j+1}{4j(j+1)l} P(j)Q(j), \\ J_{+1} &= G_{j-1} A_{j, l-1}^{j-1, l} = C \frac{Q(j)Q(j-1)}{4jl}. \end{aligned} \right\} (75_1)$$

2) $\Delta l = 0$;

$$\left. \begin{aligned} J_0 &= G_j A_{j, l}^{j, l} = C \frac{1}{4} \frac{2l+1}{l(l+1)} \frac{2j+1}{j(j+1)} R^2(j), \\ J_{\pm 1} &= G_j A_{j-1, l}^{j, l} = G_{j-1} A_{j, l}^{j-1, l} = C \frac{2l+1}{l+1} \frac{P(j)Q(j-1)}{4jl}. \end{aligned} \right\} (75_2)$$

Die Formeln sind symmetrisch in den Quantenzahlen des Anfangs- und Endzustandes. Ferner ist besonders hervorzuheben, daß die Formeln der Berandung der Zustände durch die Ungleichungen

$$|s-l| \leq j \leq s+l$$

angepaßt sind, indem z. B. bei $\Delta l = \pm 1$, $A_{j, l-1}^{j, l}$ für $j = s+l$ (welcher j -Wert unter den tieferen, durch $l-1$ gekennzeichneten Zuständen nicht mehr vertreten ist) von selbst verschwindet. Ähnlich verhalten sich auch die anderen Ausdrücke am Rand. Um ferner auch Zeemankomponenten verschiedener Multipletlinien vergleichen zu können, ist es nur nötig, in (70) für A_j^j die aus (75) und den Gewichten $G_j = 2j+1$ resultierenden Werte einzusetzen. Die Summenregeln (73) sind durch die Ausdrücke (74), (75) exakt erfüllt. Was den Vergleich mit der Erfahrung betrifft, so müssen wir auf die zitierten Arbeiten verweisen⁴⁾.

Für die Intensitäten der Zeemankomponenten beim Paschen-Backeffekt lassen sich nicht allgemeine Formeln aufstellen, jedoch ist von KRONIG⁵⁾ darauf

¹⁾ R. KRONIG, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 885. 1925.

²⁾ A. SOMMERFELD u. W. HÖNL, Berl. Ber. 1925, S. 141.

³⁾ H. N. RUSSELL, Nature Bd. 115, S. 835. 1925; Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 314 und 322. 1925.

⁴⁾ Vgl. hierzu auch die Messungen von R. FRERICHS, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 305. 1925.

⁵⁾ R. KRONIG, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 885. 1925.

hingewiesen worden, daß auch in diesem Fall das Bestehen einer Summenregel wahrscheinlich ist. Diese kann als eine Verschmelzung der beiden Summenregeln (67) und (73) angesehen werden. Sie besagt, daß die Summe aller von einem Term des Zeemaneffektes ausgehenden Zeemankomponenten des ganzen Multiplets (nicht nur einer bestimmten Linie des Multiplets) für alle diese Niveaus dieselbe (und von der Feldstärke unabhängig) ist. Entsprechendes gilt für die in einem Zeemanniveau endigenden Übergänge:

$$\sum_{\substack{j'=j+1, j, j-1 \\ m'=m+1, m, m-1}} A_{m', j', l'}^{m, j, l} = A_{l'}^l, \quad \sum_{\substack{j=j'+1, j', j'-1 \\ m=m'+1, m', m'-1}} A_{m', j', l'}^{m, j, l} = \bar{A}_{l'}^l. \quad (76)$$

Ebenso soll auch beim Paschen-Backeffekt das gesamte betrachtete Multiplet in ganzen unpolarisiert bleiben

$$\sum_{m, j, j'} A_{m+1, j', l'}^{m, j, l} = \sum_{m, j, j'} A_{m-1, j', l'}^{m, j, l} = \sum_{m, j, j'} A_{m, j', l'}^{m, j, l}. \quad (77)$$

Offenbar ist im Fall schwacher Felder (76) und (77) in (67), (69) und (73) als Folgerung enthalten. In mittleren und starken Feldern hören jedoch die letzteren Regeln auf, gültig zu sein, während die ersteren vermutlich bestehen bleiben.

Einen ähnlichen Standpunkt wie bei der Paschen-Backverwandlung hat KRONIG in einer weiteren Arbeit¹⁾ auch gegenüber der Frage der Intensitäten der Interkombinationslinien eingenommen, die bei Abweichung der Multiplets von der „Normalität“ auftreten. Es gelten dann die Summenregeln (73) nur für die Gesamtsumme der Häufigkeiten aller Übergänge, die von einem Niveau s, k, l, j aus nach Zuständen mit einem bestimmten k' des Leuchtelektrons und allen möglichen Werten von s', l', j' führen. Bei den Erdalkalien wären also nach dieser Auffassung bei der Anwendung der Summenregel (73) die Interkombinationslinien stets mit zu berücksichtigen. Nur wenn die Einfachterme weit entfernt von den Triplettermen liegen, ist die Intensität der Interkombinationen relativ zu derjenigen der Kombinationen innerhalb desselben Termsystems zu vernachlässigen. Über die Anwendung dieser erweiterten Summenregel auf kompliziertere Spektren vgl. Ziff. 46.

42. Beeinflussung der Serienspektren durch elektrische Felder. Während man es beim Wasserstoffspektrum, wenigstens insoweit man von der relativistischen Feinstruktur absehen kann, mit einer in der Feldstärke linearen Stark-effektaufspaltung zu tun hat, liegen bei der Einwirkung eines äußeren, homogenen elektrischen Feldes auf die Serienspektren der anderen Elemente die Verhältnisse im allgemeinen ganz anders²⁾. Gemäß der Störungstheorie ist nämlich für die Energieänderung des Atoms im Felde in erster Näherung der zeitliche Mittelwert der Störungsenergie

$$\Omega = eFz$$

erstreckt über die ungestörte Bewegung maßgebend. Da nun bei den wasserstoffunähnlichen Spektren das Leuchtelektron eine Zentralbewegung (Rosettenbahn) vollführt, fällt bei Mittelung der ungestörten Bewegung über die Periode der Periheldrehung und die Umlaufperiode des Elektrons der elektrische Mittelpunkt der Bahn mit dem Schwerpunkt des Atoms zusammen, und Ω verschwindet. In erster Näherung resultieren daher keine säkularen Störfrequenzen, die der Feldstärke F proportional sind. Was die periodischen Störungen und die säkularen Störungen höherer Ordnung betrifft, so werden sie gemäß der allgemeinen

¹⁾ R. KRONIG, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 261. 1925.

²⁾ Eine allgemeine Diskussion der Beeinflussung wasserstoffunähnlicher Serienspektren durch elektrische Felder vom Standpunkt des Korrespondenzprinzips ist von N. BOHR, Q. d. L., Teil III, ferner in GUTHRIE lecture, Proc. Phys. Soc. London, S. 275, 1923, und Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 228. 1923, gegeben.

Störungstheorie im wesentlichen durch die Größe der kleinsten Frequenz bestimmt, die in Ω , d. h. in der Koordinate z parallel dem Feld auftritt. Es ist dies im allgemeinen die Größe ω_k der Periheldrehung, doch kann auch der Fall eintreten, daß eine lineare Verbindung von ω_k und der Umlauffrequenz ω_n des Elektrons $\tau_1 \omega_n \pm \omega_k$ kleiner als ω_k ist. Besonders zu betonen ist, daß in der Darstellung von z Fourierglieder, die allein die für die Komplexstruktur maßgebende Präzessionsfrequenz ω_j der Bahnebene enthalten, ohne daß noch ω_n oder ω_k hinzutritt, nicht auftreten können, da ja auch bei fester Bahnebene der Mittelwert von z über die Frequenzen ω_n und ω_k verschwindet. Man kann also die Berechnung der Bahnstörungen als eine Entwicklung nach einer Größe von der Ordnung

$\frac{eFa}{(\tau_1 \omega_n \pm \omega_k)}$ auffassen, wenn a die Bahndimension angibt. Nun entspricht korrespondenzmäßig $\tau_1 \omega_n$ einem Sprung von n um $\tau_1 \pm \omega_k$ einem Sprung von k um ± 1 , also kann an Stelle von $\tau_1 \omega_n \pm \omega_k$ der kleinste Abstand ν_k des betrachteten Termes n_k von den Termen $n'_{k\pm 1}$ eingeführt werden. Bei Bahnen erster Art wird dieser kleinste Abstand bei gleicher Hauptquantenzahl des Nachbarterms (d. h. bei $n' = n$, $\tau_1 = 0$) erreicht sein, bei eindringenden Bahnen kann es aber vorkommen, daß ein Term mit einer vom betrachteten Term verschiedenen Hauptquantenzahl diesem näher liegt. Bei völliger Wasserstoffähnlichkeit des Spektrums würde ν_k verschwinden, da die Energie dann nur von der Hauptquantenzahl abhinge, und bei großen Hauptquantenzahlen, wo die Lage der Terme zusehends wasserstoffähnlicher wird, wird ν_k relativ klein. Ist also ν_k der kleinste Abstand der Nachbartermfolgen mit $k' = k \pm 1$, vom Ausgangsterm, so kann als Maß für die Beeinflussung des Termes durch das elektrische Feld der Quotient $\frac{\Delta \nu}{\nu_k}$ herangezogen werden, wenn $\Delta \nu \sim \frac{eFa}{h}$ die der Feldstärke proportionale Aufspaltung eines Wasserstofftermes derselben Energie bedeutet. Das elektrische Feld nennen wir in bezug auf den betrachteten Term n_k „schwach“, wenn $\frac{\Delta \nu}{\nu_k} \ll 1$, „stark“, wenn $\frac{\Delta \nu}{\nu_k} \gg 1$. Diese Bezeichnung ist analog derjenigen, die bei Magnetfeldern benutzt wurde, nur ist zu beachten, daß hier an Stelle der Komplexstruktur die Serienstruktur heranzuziehen ist.

Betrachten wir zunächst den Fall schwacher Felder. Diese haben zweierlei Wirkungen. Erstens wird die Gleichförmigkeit der Periheldrehung gestört. Es treten in jeder Koordinate unter dem Einfluß des Feldes neue Schwingungen mit zur Feldstärke proportionalen Amplituden auf, deren Frequenzen gleich sind Summen und Differenzen von Frequenzen, die in der Darstellung dieser Koordinate und in der Störungsenergie Ω , d. h. in z , bei der ungestörten Bewegung enthalten sind. Es ergibt dies die Frequenzen

$$\tau \omega_n \pm 0 \omega_k \pm \varepsilon \omega_j, \quad \tau \omega_n \pm 2 \omega_k \pm \varepsilon \omega_j \quad (\varepsilon = 0, \pm 1, \pm 2).$$

Diese entsprechen nach dem Korrespondenzprinzip im Felde neu erscheinenden Spektralserien, bei denen sich die Quantenzahl k um 0 oder ± 2 ändert, z. B. Kombinationen zweier p -Terme und Kombinationen von s - und d -Termen. Diese neuen Spektralserien können auch Komplexstrukturkomponenten enthalten, die Änderungen von j um mehr als 1 entsprechen, während in den bereits bei Abwesenheit des Feldes vorhandenen Spektralserien, die der Auswahlregel $\Delta k = \pm 1$ gehorchen, vom elektrischen Feld in erster Näherung keine neuen, die Auswahlregel $\Delta j = 0, \pm 1$ durchbrechenden Komplexstrukturkomponenten hervorgerufen werden. Solche Kombinationsserien wurden im elektrischen

Feld von STARK und SIEBERT¹⁾, H. NYQUIST²⁾, ferner von TAKAMINE und FUKUDA³⁾ sowie von HANSEN, TAKAMINE und WERNER⁴⁾ beobachtet.

Zweitens ist theoretisch eine im Falle schwacher Felder dem Quadrat der Feldstärke proportionale Verschiebung jeder Linie von der Größenordnung $\frac{(\Delta\nu)^2}{\nu_k}$ sowie eine Aufspaltung der Linie von derselben Größenordnung in polarisierte Komponenten zu erwarten. Dieser quadratische Starkeffekt rührt von dem durch das äußere Feld induzierten Dipolmoment (elektrische Polarisierbarkeit) des Atoms her. Da diese im allgemeinen von der Orientierung des Atoms zum Felde abhängen wird, wirkt im Felde auf das Atom ein Drehmoment, welches eine Präzession der Impulsachse des Atoms um die Feldrichtung mit einer zu F^2 proportionalen Umlaufszahl zur Folge hat. Eben dieser Präzession entspricht korrespondenzmäßig die Aufspaltung der Linie in polarisierte Komponenten und die Festlegung quantenmäßig erlaubter Orientierungen des Atoms zum Felde durch die Quantenzahl m der Impulskomponente parallel dem Felde. Diese genügt auch hier der Auswahl- und Polarisationsregel (40), und aus Gründen der thermodynamischen Stabilität muß m im elektrischen Feld für jeden Term des ungestörten Atoms derselben Werte fähig sein wie im Magnetfeld. Ein Unterschied gegenüber dem Fall des Magnetfeldes, auf den auch in Ziff. 11, hingewiesen wurde, besteht jedoch darin, daß in jedem (homogenen wie inhomogenen) elektrischen Feld die Energie des Atoms im Feld für entgegengesetzte Lagen seiner Impulsachse genau die gleiche ist. Kehrt man nämlich die Geschwindigkeitsrichtungen aller Elektronen um, so bleiben im elektrischen Feld Energien und Kräfte die gleichen (im Gegensatz zum Magnetfeld, wo die Lorentzkraft zugleich mit der Geschwindigkeit das Vorzeichen wechselt). In achsensymmetrischen elektrischen Feldern ist daher für die Werte $+m$ und $-m$ der Richtungsquantenzahl die Energie die gleiche. Gemäß der Auswahlregel für m hat dies zur Folge, daß für das von vielen Atomen ausgehende Licht die Polarisation der σ -Komponenten unbestimmt bleibt, indem rechts- und linkszirkuläre Komponenten im elektrischen Feld stets dieselbe Frequenz haben.

Abgesehen von diesem Unterschied scheint es jedoch natürlich, anzunehmen, daß die verschiedenen polarisierten Komponenten, in welche die auch bei Abwesenheit des Feldes vorhandenen, den Auswahlregeln für k und j gehorchenden Linien aufgespalten werden, beim Starkeffekt in „schwachen“ Feldern denselben Intensitätsregeln gehorchen wie die entsprechenden Zeeman-Komponenten [Gleichung (70)]. Denn in diese Regeln gehen Größen, die speziell für den Zeemaneffekt charakteristisch sind, wie z. B. die Aufspaltungsfaktoren g , nicht ein, und diese Regeln bilden einfach den quantentheoretischen Ausdruck derjenigen Eigenschaften des Atoms, die im klassischen Modell als dessen gleichförmige Präzession um die Symmetrieachse des äußeren Feldes erscheinen.

Eine einigermaßen vollständige Auflösung der polarisierten Starkeffekt-Komponenten bei wasserstoffähnlichen Spektren scheint bisher nur bei den D -Linien des Na gelungen zu sein, über deren Starkeffekt eingehende Untersuchungen von LADENBURG⁵⁾ vorliegen. Hier ist der s -Term im elektrischen Feld

¹⁾ J. STARK, Ann. d. Phys. Bd. 56, S. 580. 1918; G. SIEBERT, ebenda Bd. 56, S. 589. 1918.

²⁾ H. NYQUIST, Phys. Rev. Bd. 10, S. 226. 1917.

³⁾ T. TAKAMINE u. M. FUKUDA, Jap. Journ. of Phys. Bd. 2, S. 111. 1923; vgl. ferner P. D. FOOTE, T. TAKAMINE und R. L. CHENAULT, Phys. Rev. Bd. 26, S. 165, 1925.

⁴⁾ H. M. HANSEN, T. TAKAMINE u. S. WERNER, Phys. Mitt. d. dan. Ges. d. Wiss. 5, Nr. 3. 1923.

⁵⁾ R. LADENBURG u. H. KOPFERMANN, ZS. f. Phys. Bd. 28, S. 51. 1924; Berl. Ber. 1925, S. 424.

unaufgespalten, da m nur die beiden Werte $\pm \frac{1}{2}$ annehmen kann, ebenso der $p_{\frac{1}{2}}$ -Term. Der Term $p_{\frac{3}{2}}$ zerfällt dagegen in die beiden Terme $m = \pm \frac{1}{2}$ und $m = \pm \frac{3}{2}$. Daher ist die Linie D_1 ($s p_{\frac{1}{2}}$) unpolarisiert und unaufgespalten, die Linie D_2 ist aufgespalten in eine σ -Komponente, die dem Übergang $m = \pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$ entspricht, und eine unpolarisierte Komponente, die den Übergängen $m = \pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$ (π) und $m = \pm \frac{1}{2} \rightarrow \mp \frac{1}{2}$ (σ) entspricht, deren zugehörige Frequenzen zusammenfallen. Ein solches Aufspaltungsbild haben in der Tat die Beobachtungen ergeben. Eine quantitative Prüfung der Intensitätsregeln war noch nicht möglich.

Um zu quantitativen theoretischen Resultaten über Linienverschiebung und Aufspaltung in „schwachen“ elektrischen Feldern zu gelangen, ist es nötig, nähere Vorstellungen über das Zentralkraftmodell des Atoms zu entwickeln. Derartige störungstheoretische Berechnungen wurden zuerst von BECKER¹⁾ und neuerdings von THOMAS²⁾ durchgeführt, der die Überlegungen des erstgenannten Verfassers hinsichtlich der Berücksichtigung der Komplexstruktur und der inzwischen entwickelten BOHRschen Vorstellungen über eindringende Bahnen ergänzte. Es ergibt sich soweit Übereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung, als dies im Hinblick auf den annähernden Charakter der zugrunde gelegten Annahmen über das Zentralkraftmodell zu erwarten ist. Es sei in diesem Zusammenhang besonders auf eine Beziehung zwischen der Größe der Stark-effektaufspaltung und den Werten der Übergangswahrscheinlichkeiten hingewiesen, die im wesentlichen bereits von THOMAS angegeben wurde. Voraussetzung für ihre Gültigkeit ist neben Vernachlässigbarkeit von Größen höherer Ordnung („schwaches“ Feld) Kleinheit der Starkeffektverschiebung und Aufspaltung gegenüber der Multiplettaufspaltung. Diese Beziehung ergibt sich einfach durch Extrapolation der LADENBURG-KRAMERSschen Dispersionsformel für den Fall, daß die Frequenz der einfallenden Strahlung verschwindet und lautet folgendermaßen [vgl. Ziff. 16, Gleichung (124')]

$$\Delta E_{P(n, k, j, m)} = - \frac{1}{4} \left\{ \begin{aligned} & \sum_{Q(n', k \pm 1, j', m) (E_Q > E_P)} \frac{3 c^3}{(2 \pi \nu_{PQ})^4} A_P^Q \\ & - \sum_{R(n', k \pm 1, j', m) (E_R < E_P)} \frac{3 c^3}{(2 \pi \nu_{PR})^4} A_R^P \dots \end{aligned} \right\} \quad (78)$$

Hierin bezieht sich die erste Summe auf Absorptionsübergänge vom Zustand P aus, die zweite Summe auf Emissionsübergänge, die von P ausgehen. Die Zustände P, Q, R sind hierin bereits richtungsgequantelt zu denken, und es sind nur solche Übergänge PQ und PR zu berücksichtigen, die zu π -Komponenten Anlaß geben, so daß den Zuständen P, Q, R derselbe m -Wert zukommt. Die Abhängigkeit der spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten A_P^Q und A_R^P von den Quantenzahlen (j, j') und m kann den Regeln der vorigen Ziffer entnommen werden. Um die Starkeffektaufspaltungen wirklich gemäß der angegebenen Formel berechnen zu können, müßte aber auch das Intensitätsverhältnis verschiedener Serienlinien des ungestörten Spektrums gegeben sein, das uns heute noch unbekannt ist.

Durch eine entsprechende Heranziehung der KRAMERS-HEISENBERGSchen Formeln für die inkohärente Streustrahlung im Grenzfall verschwindender Frequenz der einfallenden Strahlung [Ziff. 16, Gleichung (130')] ist es möglich, Intensitätsformeln für die früher erwähnten, im Felde neu erscheinenden Kombinations-

¹⁾ R. BECKER, ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 332. 1922.

²⁾ W. THOMAS, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 586. 1925.

linien aufzustellen¹⁾. Insbesondere ergab die Diskussion der Komplexstrukturkomponenten der Kombinationen zweier Triplet p -Terme des Hg-Spektrums, die durch das Feld hervorgerufen sowie der polarisierten Komponenten, in welche diese im Felde aufgespalten werden, in vieler Hinsicht befriedigende Übereinstimmung mit den erwähnten Beobachtungen von HANSEN, TAKAMINE und WERNER.

Betrachten wir nun den Fall, daß das elektrische Feld nicht „schwach“ ist, d. h., daß die Starkeffektaufspaltung vergleichbar wird mit dem Abstand solcher Terme, deren k -Werte sich um eine Einheit unterscheiden. Dieser wird insbesondere bei großen Hauptquantenzahlen und Bahnen erster Art realisiert. Es treten dann erstens neue Linien auf, die Änderungen von k um mehr als 1 oder 2 entsprechen und die bei Kombination eines Termes mit großer Hauptquantenzahl mit einem durch das Feld wenig beeinflussten Term kleiner Hauptquantenzahl der bei Abwesenheit des Feldes emittierten Linie relativ benachbart liegen. So entstehen z. B. bei einer Kombination $2p - nd$, bei großem n in starkem Feld auch die benachbart liegenden Kombinationen $2p - np$, $2p - nf$, $2p - ng$, $2p - nh$, . . . Zweitens findet eine Umwandlung des Aufspaltungsbildes statt, derart, daß die Aufspaltung der Terme np , nd , . . . im Grenzfall „starker“ Felder (bis auf konstante Beträge von der Größenordnung des Abstandes der ungestörten Terme np , nd , . . .) wasserstoffähnlich und linear in der Feldstärke ist. Diese elektrische Umwandlung ist ähnlich derjenigen, die beim Wasserstoffatom von der relativistischen Feinstruktur zum gewöhnlichen Starkeffekt führt (Ziff. 23), jedoch bringt hier die Komplexstruktur noch eine größere Komplikation der Umwandlung mit sich. Die Beobachtungen von STARK²⁾, TSCHULANOWSKY³⁾ und besonders die erwähnten eingehenden Untersuchungen von TAKAMINE sowie von HANSEN, TAKAMINE und WERNER haben im Fall „starker“ Felder einerseits eine Bestätigung des angegebenen allgemeinen quantentheoretischen Bildes, andererseits auch eine Fülle von Einzelheiten geliefert, die noch ihrer quantitativen theoretischen Deutung harren.

Gemäß der Auffassung, die wir hier vertreten möchten, ist es für das Auftreten des Aufspaltungstypus der „starken“ elektrischen Felder, z. B. bei einem Term np , nicht erforderlich, daß die betreffenden benachbarten d -, f -Terme, deren effektive Quantenzahlen sich von denen des p -Termes nur wenig unterscheiden, auch dieselbe Hauptquantenzahl besitzen wie der p -Term. Falls dieser einer eindringenden Bahn entspricht, kann es sein, daß die benachbarten d -Terme eine um eine bestimmte Zahl τ von Einheiten kleinere Energie haben. Dem entspricht nämlich korrespondenzmäßig die Kleinheit der Frequenzen $\tau\omega_n - \omega_k$ beim p -Term, die modellmäßig ebenso zu großen Starkeffektaufspaltungen Anlaß geben würde wie die Kleinheit von ω_k . Wir halten es daher nicht für berechtigt, aus den von HANSEN, TAKAMINE und WERNER beobachteten wasserstoffähnlichen Starkeffektaufspaltungen der Tripletterme np des Hg mit großer Hauptquantenzahl auf Übereinstimmung dieser Hauptquantenzahl mit derjenigen der ihnen benachbarten Wasserstoffterme (und d -, f - . . . Terme) zu schließen (vgl. hierzu oben Ziff. 32).

43. Der inhomogene Starkeffekt. Wir haben bisher nur die Verhältnisse in homogenen elektrischen Feldern besprochen. In elektrischen Entladungen treten vielfach inhomogene elektrische Felder auf, die von ionisierten Atomen erzeugt werden und in Nachbaratomen eine Durchbrechung der Auswahlregeln

¹⁾ W. PAULI JR., Math.-Phys. Mitt. d. dän. Ges. d. Wiss. Bd. 7, Nr. 3. 1925.

²⁾ J. STARK, Elektr. Spektralanalyse. Leipzig 1914.

³⁾ W. TSCHULANOWSKY, ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 300. 1923.

für k oder j hervorrufen¹⁾, die bisweilen andersartig ist als diejenige, welche durch homogene elektrische Felder bewirkt wird. So treten z. B. bei Hg unter dem Einfluß solcher Felder auch die Linien $S\phi_0$ und $S\phi_2$ in Erscheinung²⁾. Einen interessanten Fall des Auftretens der Kombinationen $1s - nd$ als Absorptionslinien im K -Dampf, bei welchem keine elektrische Entladung und keine ionisierten Nachbaratome mitspielten, hat S. DATA³⁾ festgestellt. Diese Absorptionslinien treten nur bei verhältnismäßig hohen Drucken auf und unter solchen Bedingungen, wo gleichzeitig auch Banden, also Molekülbildung, vorhanden waren. Dieser Umstand läßt vermuten, daß hier die Durchbrechung der Auswahlregel für k durch Wechselwirkungskräfte zwischen neutralen Atomen (Druckeffekt) hervorgerufen ist. Es wäre interessant, zu prüfen, ob in diesem Fall das Verhältnis der Intensitäten der Absorptionslinien $1s - nd$ zu den Intensitäten der gewöhnlichen Absorptionslinien vom Druck abhängig ist.

Die Änderungen der Energieniveaus, die in inhomogenen elektrischen Feldern auftreten und die zu den räumlichen Differentialquotienten der elektrischen Feldstärke proportional sind, sind auf Grund der gemäß der klassischen Mechanik von solchen Feldern hervorgerufenen säkularen Störungen von STERN⁴⁾ berechnet worden. Um diesen Fall zu behandeln, setzen wir für das elektrostatische Potential Φ des äußeren Feldes eine quadratische Form der vom Kern als Nullpunkt aus gezählten Ortskoordinaten an. Wir können sodann das Koordinatensystem so orientieren, daß es in die „Hauptachsen“ des Feldes fällt und Φ nur die Quadrate der Koordinaten enthält:

$$\Phi = \frac{1}{2}(a_1 x^2 + a_2 y^2 + a_3 z^2). \quad (79)$$

Die Feldstärke ist der negative Gradient von Φ :

$$\mathfrak{E} = -\text{grad } \Phi,$$

und indem wir in Φ keine in den Koordinaten linearen Glieder angesetzt haben, wurde dem Umstand Rechnung getragen, daß am Orte des Schwerpunktes des Atoms die Feldstärke \mathfrak{E} verschwinden soll. Die Größen a_1, a_2, a_3 sind gleich den Werten von

$$a_1 = -\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial x}, \quad a_2 = -\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial y}, \quad a_3 = -\frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial z}$$

am Orte des Atomschwerpunktes. Wegen der Bedingung

$$\text{div } \mathfrak{E} = 0$$

müssen die Koeffizienten a_1, a_2, a_3 der Bedingung genügen

$$a_1 + a_2 + a_3 = 0. \quad (80)$$

Die Störungsenergie lautet offenbar

$$\Omega = -\sum_k e \Phi_k, \quad (81)$$

worin über alle durch den Index k bezeichnete Elektronen zu summieren ist.

Nun betrachten wir zunächst „schwache“ inhomogene elektrische Felder, bei denen die der Komplexstruktur korrespondierende Präzession der Bahnebene des Leuchtelektrons noch nicht merklich gestört ist. Dann können wir die

¹⁾ P. D. FOOTE, W. F. MEGGERS u. F. L. MOHLER, *Astrophys. Journ.* Bd. 55, S. 145. 1922.

²⁾ HANSEN, TAKAMINE u. WERNER, Fußnote 4, S. 246; T. TAKAMINE u. M. FUKUDA, *Phys. Rev.* Bd. 25, S. 23. 1925.

³⁾ S. DATA, *Proc. Roy. Soc. London (A)* Bd. 101, S. 539. 1922.

⁴⁾ O. STERN, *Phys. ZS.* Bd. 23, S. 476. 1922.

Störungsenergie Ω über diese Präzession und um so mehr über alle kürzeren Perioden der Elektronenbewegung mitteln. Für diesen Mittelwert von Ω sind die Quadrupolmomente $\sum e x^2$, $\sum e y^2$, $\sum e z^2$ in Richtung der Hauptachsen des äußeren Feldes maßgebend:

$$\Omega = \frac{1}{2} (a_1 \overline{\sum e x^2} + a_2 \overline{\sum e y^2} + a_3 \overline{\sum e z^2}) \quad (81')$$

Diese können wir aber zurückführen auf die Quadrupolmomente

$$Q_1 = Q_2 = \overline{\sum e \xi^2} = \overline{\sum e \eta^2}; \quad Q_3 = \overline{\sum e \zeta^2} \quad (82)$$

in Richtung der elektrischen Hauptachsen des Atoms. Von diesen fällt die ζ -Achse mit der Impulsachse (j -Achse) des Atoms zusammen, während wegen der im Zeitmittel vorhandenen Symmetrie des Atoms um diese Achse die Lage der ξ - und η -Achsen in der Ebene senkrecht zur j -Achse willkürlich bleibt. Führt man nun die Winkel (ξ, x) , (η, x) , (ζ, x) , ... ein, so gilt wegen

$$x = \xi \cos(\xi, x) + \eta \cos(\eta, x) + \zeta \cos(\zeta, x),$$

und $\overline{\xi \eta} = \overline{\xi \zeta} = \overline{\eta \zeta} = 0$; $Q_1 = Q_2$; $\cos^2(\xi, x) + \cos^2(\eta, x) + \cos^2(\zeta, x) = 1$:

$$\begin{aligned} \overline{\sum e x^2} &= Q_1 [\cos^2(\xi, x) + \cos^2(\eta, x)] + Q_3 \cos^2(\zeta, x) \\ &= Q_1 [1 - \cos^2(\zeta, x)] + Q_3 \cos^2(\zeta, x) \\ &= (Q_3 - Q_1) \cos^2(\zeta, x) + Q_1 \end{aligned}$$

und Analoges für $\overline{\sum e y^2}$, $\overline{\sum e z^2}$. Durch Einsetzen in (81') ergibt sich endlich mit Rücksicht auf (80):

$$\overline{\Omega} = -\frac{1}{2} (Q_3 - Q_1) [a_1 \cos^2(\zeta, x) + a_2 \cos^2(\zeta, y) + a_3 \cos^2(\zeta, z)]. \quad (83)$$

Auf zwei allgemeine Eigenschaften von Ω sei hier kurz hingewiesen. 1. Beim Mitteln über alle möglichen Orientierungen des Atoms (der ζ -Achse) zum Feld (dem x -, y -, z -System) verschwindet $\overline{\Omega}$ [zufolge (80)]. 2. Für zwei einander entgegengesetzte Orientierungen des Atoms (ersetzen von ζ durch $-\zeta$) hat Ω denselben Wert in Übereinstimmung mit dem früher Festgestellten. Der allgemeine Typus der säkularen Störungen die durch ein „schwaches“ inhomogenes Feld bewirkt werden, ist dann der, daß der Impulsvektor j einen konstanten Betrag behält und sich im Raum derart bewegt, daß die Störenergie (83) konstant bleibt.

Auf die Berechnung der Quadrupolmomente Q_1 und Q_2 aus den Bahndimensionen in ihrer Abhängigkeit von Bahnform und Lage der Bahnebene des Leuchtelektrons zum Gesamtimpuls (d. h. von den Quantenzahlen k und j), die sich in der Arbeit von STERN dargelegt findet, gehen wir hier nicht ein. Wir betrachten ferner zunächst den Spezialfall eines achsensymmetrischen inhomogenen Feldes, der gekennzeichnet ist durch die Bedingung $a_1 = a_2$, also gemäß (80):

$$a_1 = a_2 = -\frac{1}{2} a_3. \quad (84)$$

Dann wird gemäß (83)

$$\overline{\Omega} = -\frac{1}{4} (Q_3 - Q_1) a_3 (3 \cos^2 \Theta - 1), \quad (85)$$

wenn mit Θ wie früher der Winkel (ζ, z) bezeichnet wird. Dieser ist im betrachteten Spezialfeld konstant, die säkulare Störung besteht hier einfach in einer gleichförmigen Präzession um die Feldachse (z -Achse), und die Quantenbedingung

lautet wie in den früher betrachteten homogenen achsensymmetrischen Feldern:

$$\cos \Theta = \frac{m}{j}.$$

Wir können demnach (85) schreiben

$$\bar{\Omega} = -\frac{1}{4} \frac{(Q_3 - Q_1)}{j^2} a_3 (3m^2 - j^2). \quad (86)$$

Der Faktor $\frac{Q_3 - Q_1}{j^2}$ ist abhängig von n , k und j , aber unabhängig von m .

Bei anwachsender Inhomogenität des Feldes ist nun (im Gegensatz zum homogenen elektrischen Feld) eine dem Paschen-Backeffekt völlig analoge Umwandlung der Komplexstruktur theoretisch zu erwarten. Es müssen hierbei neue Komplexstrukturkomponenten auftreten, bei denen die Auswahlregel für j durchbrochen ist, und wenn die Aufspaltung durch das Feld groß wird gegenüber der Komplexstruktur (Dublets, Triplets usw.), braucht auf jeden Fall nur die Einstellung der Bahn des Leuchtelektrons, die durch den früher mit l bezeichneten Impulsvektor gekennzeichnet ist, zum Feld berücksichtigt werden. Denn wegen der geringeren Dimensionen des Atomrestes ist man in diesem Fall sicher, dessen Wirkung vernachlässigen zu können, selbst wenn man den früher mit s bezeichneten Impulsvektor als eine Wirkung des Atomrestes interpretieren wollte. In diesem von STERN gleichfalls behandelten Grenzfall „starker“ inhomogener Felder erhält man daher (da hier Q_3 verschwindet):

$$\bar{\Omega} = \frac{1}{4} a_3 Q (3m_l^2 - l^2), \quad (87)$$

worin Q eine nur von n und k abhängige Konstante von der Dimension und Größenordnung eines elektrischen Quadrupolmomentes ist.

Der errechnete Effekt ist im allgemeinen zu klein, um spektroskopisch nachgewiesen werden zu können, immerhin ist dies bei Termen mit hoher Hauptquantenzahl, wo die Bahndimensionen und daher auch die Quadrupolmomente groß sind, nicht ausgeschlossen. Ferner ist, worauf STERN hinweist, die Möglichkeit vorhanden, die errechnete Energieänderung $\bar{\Omega}$ des Atoms im inhomogenen Feld durch Ablenkungsversuche mit Molekularstrahlen nachzuweisen. Ist nämlich $a_3 = -\frac{\partial \mathcal{E}_z}{\partial z}$ und damit $\bar{\Omega}$ vom Ort abhängig, so wirkt auf ein Atom als Ganzes die Kraft $-\text{grad } \bar{\Omega}$.

Die experimentelle Untersuchung dieses inhomogenen Starkeffektes wäre von großem prinzipiellen Interesse. Nähere Überlegungen lassen nämlich Abweichungen von den auf Grund der klassischen Mechanik berechneten Formeln (86) und (87) für die Energieniveaus des inhomogenen Starkeffektes erwarten. Die allgemeine Eigenschaft der klassischen Energie, daß der Mittelwert von $\bar{\Omega}$ über alle möglichen räumlichen Orientierungen des Atoms verschwindet, legt es nämlich nahe, daß auch die quantentheoretischen Werte von $\bar{\Omega}$ bei Mittelung über alle möglichen quantenmäßig erlaubten Orientierungen des Atoms verschwinden. Wir betrachten nun zunächst wieder den Fall des achsensymmetrischen inhomogenen Feldes. Da in (86) m von $-j$ bis $+j$ läuft und daher der quantentheoretische Mittelwert vom m^2 :

$$\overline{m^2} = \frac{1}{2j+1} \sum_{m=-j}^{+j} m^2 = \frac{1}{3} j(j+1)$$

ist (sowohl für halbzahliges wie für ganzzahliges j), da ferner $\bar{\Omega}$ wegen der Gleich-

berechtigung von $-m$ und $+m$ jedenfalls quadratisch von m abhängen muß, ist auf Grund dieses Gesichtspunktes für die Energie des inhomogenen Stark-effektes in schwachen Feldern an Stelle von (86) der Wert

$$\bar{\Omega} = -\frac{1}{4} F(n, k, j) a_3 [3 m^2 - j(j+1)] \quad (86')$$

zu erwarten. Ebenso müßte im Fall eines starken inhomogenen Feldes, wo m_l von $-l$ bis $+l$ läuft, gelten

$$\bar{\Omega} = \frac{1}{4} Q(n, k) [3 m_l^2 - l(l+1)]. \quad (87')$$

Im Falle des s -Termes der Alkalien, wo wegen der Gleichberechtigung von $m = -\frac{1}{2}$ und $m = +\frac{1}{2}$ im inhomogenen elektrischen Feld nur ein einziger Energiewert vorhanden ist, verschwindet $\bar{\Omega}$ nach (86') [$m = \pm \frac{1}{2}$, $j = \frac{1}{2}$] und (87') [$m_l = 0$, $l = 0$].

Da die benutzten allgemeinen Eigenschaften von Ω auch dann in Geltung bleiben, wenn die durch die Relation (84) charakterisierte Achsensymmetrie des äußeren inhomogenen Feldes nicht vorhanden ist, wäre zu erwarten, daß auch in diesen allgemeineren inhomogenen Feldern beim s -Term der Alkalien keine Energieänderung im Feld stattfindet. Die entsprechende Ablenkung von Ag-Atomstrahlen im inhomogenen elektrischen Feld sollte also ausbleiben. Ebenso sollte die Energieänderung beim Normalzustand des Wasserstoffatoms fortfallen, so daß also schon beim H-Atom bei der Beschreibung der Einwirkung eines inhomogenen elektrischen Feldes ein Versagen der klassischen Mechanik anzunehmen wäre.

Die Ausdrücke (86') und (87') lassen sich auch noch von einem anderen Gesichtspunkt aus begründen. Wir haben bereits beim Starkeffekt eines homogenen elektrischen Feldes gesehen, daß Beziehungen zwischen der Energieänderung des Atoms im Felde und den Übergangswahrscheinlichkeiten der Linienkomponenten bestehen. Der Ausdruck (81') kann im achsensymmetrischen Fall zufolge (84) geschrieben werden

$$\Omega = \frac{1}{2} a_3 \left[\frac{1}{2} (\sum e x^2 + \sum e y^2) - \sum e z^2 \right].$$

Es liegt nun nahe, abgesehen von Proportionalitätsfaktoren, $\frac{1}{2} (\sum e x^2 + \sum e y^2)$ zu ersetzen durch die halbe Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten der σ -Komponenten, die vom betrachteten durch n, k, j, m charakterisierten Energieniveau in Emission und Absorption ausgehen und ebenso $\sum e z^2$ durch die entsprechende Summe der von diesem Niveau ausgehenden π -Komponenten. Mit Rücksicht auf die Intensitätsregeln (70) für diese Linienkomponenten gelangt man dann wieder zur Energieformel (86') in schwachen Feldern. Eine entsprechende Überlegung läßt sich auch im Fall starker Felder durchführen.

Eine experimentelle Nachprüfung dieser theoretischen Schlüsse wäre erwünscht.

44. Die Spektren der Erdalkalien vom Standpunkt des Aufbauprinzips. Beziehungen zwischen Einfach- und Tripletsystem. Nachdem in den Ziffern 36 bis 41 von den Gesetzmäßigkeiten die Rede war, die einzelne Multiplettsysteme und ihre Zeemaneffekte aufweisen, soll nunmehr von den Gesetzen die Rede sein, die das Vorkommen der verschiedenen Arten von Multiplets im Spektrum eines Atoms und dessen allgemeinen Bau beherrschen. Wir gehen dabei aus vom Fall der Alkalien und Erdalkalien, den wir sodann für kompliziertere Atome verallgemeinern werden.

Stellen wir uns zunächst auf den Standpunkt der relativistischen Auffassung der Komplexstruktur. Wir haben dann bei den Alkalien (vgl. Ziff. 35) dem Valenzelektron außer der Hauptquantenzahl n , zwei Nebenquantenzahlen k_1 und k_2

zuzuordnen, von denen k_1 die Zentralkraftenergie zwischen Atomrest und Leuchtelektron bestimmt und der Auswahlregel $\Delta k_1 = \pm 1$ gehorcht, während die zweite Quantenzahl k_2 , für welche die Auswahlregel $\Delta k_2 = 0, \pm 1$ gilt, die Größe der Relativitätskorrektur und damit die Dublettdifferenzierung der Terme bedingt. In äußeren Feldern kommt noch eine Impulsquantenzahl m parallel dem Feld hinzu und in starken Feldern ist es zweckmäßig, bei gegebenem n , k_1 und m , an Stelle von k_2 eine Zahl \bar{m} zu verwenden, welche die magnetische Energie des Paschen-Backterms gemessen in der Einheit des Magnetons angibt.

Von dieser relativistischen Auffassung der Komplexstruktur der Alkalien ausgehend, scheint die folgende Verallgemeinerung auf kompliziertere Atome naheliegend, die wir zunächst für den Fall der Erdalkalien, d. h. zweier Valenzelektronen, formulieren. Jedes dieser beiden Elektronen wird bei einem bestimmten Term des Erdalkalispektrums durch Quantenzahlen n_{k_1, k_2} charakterisiert. Ferner ist die Impulskomponente m des ganzen Atoms parallel dem Feld und ebenso die magnetische Komponente \bar{m} in starken Feldern aus den unabhängigen Beiträgen der einzelnen Elektronen zusammengesetzt.

Wir wollen nun zeigen, daß man auf diese Weise in der Tat eine Struktur des Erdalkalispektrums erhält, die hinsichtlich der j - und m -Werte sowie der Paschen-Backterme der tatsächlichen Einfachtripletstruktur entspricht. In diesem Fall haben wir das erste Valenzelektron als in einem Zustand mit $k_1 = k_2 = 1$ (s -Term) befindlich anzunehmen, das in starken Feldern zu m und \bar{m} den Beitrag liefert

$$m^{(1)} = +\frac{1}{2}, \quad \bar{m}^{(1)} = +1 \quad \text{oder} \quad m^{(1)} = -\frac{1}{2}, \quad \bar{m}^{(1)} = -1.$$

Diesen Betrag haben wir auf alle mögliche Weisen zu den durch Tab. 9 gegebenen, ebenfalls aus den Alkalispektren entnommenen Beiträgen des zweiten Elektrons zu addieren. Ist das zweite Elektron ebenfalls in einem s -Term ($k_1 = k_2 = 1$), so erhalten wir für das ganze Atom die Werte

$$\begin{array}{llll} \text{für } m: & \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1, & \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0, & -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0, & -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1 \\ & \bar{m}: 1 + 1 = 2, & 1 - 1 = 0, & -1 + 1 = 0, & -1 - 1 = -2, \end{array}$$

d. h. eine Reihe $m = -1, 0, 1$ mit doppelt so großen \bar{m} -Werten und außerdem noch einen Term $m = \bar{m} = 0$. Dies entspricht genau der Mannigfaltigkeit des Triplet s -Termes und des Singulett- S -Termes der Erdalkalien zusammengenommen. Ebenso ergibt sich bei unabhängiger Zusammensetzung der Beiträge des s -Termes der Alkalien (erstes Valenzelektron) und der beiden p -Terme der Alkalien (zweites Valenzelektron) die Mannigfaltigkeit der Triplet- p -Terme (Tab. 10) und des Singulett- P -Termes ($m = \bar{m} : -1, 0, 1$) zusammengenommen. Entsprechendes gilt allgemein für beliebige k_1 der Erdalkalien.

Ergänzend sei noch bemerkt, daß der Umstand, daß wir bei den Erdalkalien ganzzahlige Werte für m (also auch für j) erhalten, einfach daher rührt, daß wir es mit zwei wirksamen Elektronen zu tun haben, von denen jedes halbzahlige Beiträge zu m liefert. Ferner betrachten wir noch die Gewichtsbilanz bei der Kopplung der beiden Valenzelektronen aneinander. Bei gegebenem k_1 des zweiten Elektrons hat dieses im äußeren Feld im ganzen $2(2k_1 - 1)$ mögliche Zustände. Ferner hat das erste Valenzelektron zwei mögliche Zustände. Dies gibt im ganzen das Produkt dieser beiden Anzahlen, das ist $4(2k_1 - 1)$ Zustände. In der Tat gibt nun das Tripletsystem zu $3(2k_1 - 1)$, das Singulettsystem zu $1(2k_1 - 1)$ Zuständen Anlaß, was im ganzen gerade $4(2k_1 - 1)$ Zustände ausmacht¹⁾.

¹⁾ Von einem etwas anderen Gesichtspunkt aus wurde die Gewichtsbilanz bei der Kopplung mehrerer Elektronen von N. BOHR, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 228. 1923, insbes.

Trotz der Vorteile, welche diese sich an die relativistische Auffassung der Komplexstruktur anschließende Formulierung des Aufbauprinzips (Permanenz der Quantenzahlen vgl. S. 187) bei der Komplexstruktur darbietet, bedarf sie andererseits notwendig gewisser Ergänzungen, die sich mehr an die Neigungsauffassung der Komplexstruktur anschließen. Nicht allein versagt die relativistische Auffassung bei der Deutung der Auswahlregel $\Delta k_2 = 0, \pm 1$ und der diese verschärfenden Intensitätsregeln, sondern sie führt auch zu Schwierigkeiten gegenüber dem in vielen Fällen gesonderten Auftreten des Singulets und des Tripletsystems bei den Erdalkalien. Setzt man nämlich die Terme, die einer einzelnen Dublettkomponente des äußeren Elektrons entsprechen, mit dem s -Term des inneren Elektrons zusammen, so erhält man eine Mannigfaltigkeit von m -Werten, die zwei Werten von j entspricht. So ergeben sich aus der Zusammensetzung des s - und des $p_{\frac{3}{2}}$ -Termes der Alkalien die m -Werte $m = -1, 0, 0, 1$, die einem Term mit $j = 0$ und einem Term mit $j = 1$ entsprechen (da ja j als die obere Grenze der verschiedenen Reihen für m definiert ist); ebenso erhält man durch Zusammensetzen des s - und des $p_{\frac{1}{2}}$ -Termes der Alkalien die m -Werte $m = -2, -1, -1, 0, 0, 1, 1, 2$, die bei Abwesenheit des äußeren Magnetfeldes $j = 2$ und $j = 1$ entsprechen. Man müßte daher gemäß einer rein relativistischen Auffassung der Komplexstruktur eine Gruppierung der zu einem bestimmten k_1 -Wert gehörigen Erdalkaliterme in zwei Paare erwarten, von denen das eine Paar die j -Werte $j = k_1 - 2$ und $k_1 - 1$, das zweite Paar die j -Werte $j = k_1 - 1$ und k_1 haben sollte. Ferner sollten die Terme des ersten Paares eine gemeinsame, durch $k_2 = k_1 - 1$, die Terme des zweiten Paares die andere durch $k_2 = k_1$ bestimmte Relativitätskorrektur aufweisen, so daß die beiden Paare gegeneinander ein relativistisches Dublet bilden sollten, während der Abstand der Terme desselben Paares durch verschiedene Orientierungen der Bahnen der beiden Valenzelektronen gegeneinander und den hierdurch zustande kommenden Unterschied der elektrischen Wechselwirkungsenergie bedingt sein sollte. Wir wollen diese Gruppierung der Erdalkaliterme kurz als die „(2 + 2)-Gruppierung“ bezeichnen.

Die normalerweise vorhandene Gruppierung der Erdalkaliterme in ein Singuletsystem ($j = k_1 - 1$) und ein Tripletsystem ($j = k_1 - 2, k_1 - 1, k_1$), die wir als „(1 + 3)-Gruppierung“ bezeichnen wollen, widerspricht jedoch der rein relativistischen Auffassung der Komplexstruktur. Bei dieser Gruppierung ist der Abstand der beiden Termsysteme voneinander groß gegenüber der Triplettaufspaltung, ferner ist, wie aus den Ergebnissen von MILLIKAN und BOWEN hervorgeht, die absolute Größe der Triplettaufspaltung durch relativistische Formeln bestimmt (Ziff. 35), während die relativen Abstände der Triplettkomponenten durch die LANDÉsche Intervallregel (Ziff. 39) beschrieben werden. Die Abhängigkeit des Abstandes von Einfach- und Tripletsystem von der Ordnungszahl ist zwar noch nicht beobachtet worden, es erscheint aber natürlich, anzunehmen, daß dieser Abstand durch die Abhängigkeit der elektrischen Wechselwirkungsenergie der beiden Valenzelektronen von der Orientierung ihrer Bahnen verursacht, sich also zunächst wie ein Abschirmungsdublet verhalten wird.

Es muß aber hervorgehoben werden, daß es wahrscheinlich auch Fälle gibt, wo die „2 + 2-Gruppierung“ realisiert ist. Man betrachte z. B. den Fall eines

S. 276 u. 279, betrachtet. BOHR geht dort nämlich von der Auffassung aus, daß es in den Alkaliatomen verschiedene Stellungen des Atomrestes sind, welche die Dubletstruktur bedingen, während wir hier den unmechanischen „Zwang“ darin erblicken, daß dem äußeren Elektron $2(2k - 1)$ statt $2k_1 + 1$ Stellungen zukommen, wie es bei einer Zentralbahn im äußeren Feld der Fall sein sollte.

Alkaliatoms, bei welchem das Valenzelektron sich im Normalzustand (s -Term) befindet, aus dessen L -Schale jedoch ein $2p$ -Elektron entfernt würde. Die zurückbleibenden Elektronen der L -Schale verhalten sich dann ebenso wie ein einziges $2p$ -Elektron und bilden ein relativistisches Dublet von einer solchen Größe, wie sie aus den Röntgenspektren bekannt ist. Berücksichtigt man aber auch die Anwesenheit des Valenzelektrons mit $k_1 = 1$, so erkennt man, daß man es mit einer erdalkaliähnlichen Konfiguration zu tun hat (ein Elektron in einem S -Zustand, ein zweites Elektron in einem anderen Zustand, hier p -Zustand; eine ähnliche Konfiguration entspricht den vier s -Termen des Neon, vgl. Ziff. 46). Von einer $(1 + 3)$ -Gruppierung kann hier jedoch offenbar keine Rede sein, man muß vielmehr annehmen, daß das äußere Valenzelektron nur zu einer Feinstruktur dieser Röntgenniveaus Anlaß gibt, indem jedes von diesen noch in zwei Niveaus aufgespalten wird, deren Abstand von der Größenordnung der optischen Energieniveaus ist. Man hat es hier also eben mit der $(2 + 2)$ -Gruppierung zu tun.

Um die Kontinuität mit dem Fall der $(1 + 3)$ -Gruppierung herzustellen, betrachte man dieselbe erdalkaliähnliche Elektronenkonfiguration (abgeschlossene Gruppen + zwei äußere Elektronen) bei wachsender Atomnummer (wachsendem Ionisationsgrad des Atoms bei gleichbleibender Elektronenzahl). Man wird hier zur folgenden Auffassung geführt. Zunächst wächst zugleich mit der Atomnummer Z der Abstand $\delta\nu$ des Singuletterms vom „Schwerpunkt“ des Triplets (Ziff. 39) ungefähr linear mit Z an (Abschirmungsdublet), während die Triplettaufspaltung $\Delta\nu$ (relativistisch) mit Z^4 zunimmt. Es muß daher bei wachsendem Z schließlich ein Punkt erreicht werden, wo $\Delta\nu$ und $\delta\nu$ von derselben Größenordnung werden. Hier muß nun die Umwandlung der $(1 + 3)$ - in die bei größeren Z -Werten schließlich erreichte $(2 + 2)$ -Gruppierung stattfinden und es ist zu erwarten, daß diese hinsichtlich des Bestehens von Summenregeln für Energiewerte und Linienintensitäten weitgehende Analogien zum Paschen-Backeffekt zeigen wird. So muß man annehmen, daß nur die beiden Terme mit gleichem j , das ist der mittlere Tripletterm und der Singuletterm von dieser Umwandlung in Mitleidenschaft gezogen werden, und zwar so, daß die Summe ihrer Energiewerte auch während der Umwandlung ihren gleichmäßigen Verlauf behält.

Eine weitere Folgerung aus dieser Auffassung betrifft die Deutung der Interkombinationslinien zwischen Einfach- und Tripletsystem. Wir müssen nämlich annehmen, daß bei „idealer“ $(1 + 3)$ -Gruppierung diese Interkombinationslinien verschwindende Intensität besitzen würden und daß ihr tatsächliches Auftreten bereits durch eine schwache Störung der $(1 + 3)$ -Gruppierung, ihre beginnende Verwandlung in die $(2 + 2)$ -Gruppierung verursacht wird. Die Interkombinationslinien erscheinen demnach analog den beim Paschen-Backeffekt auftretenden neuen, die Auswahlregel $\Delta j = 0, \pm 1$ durchbrechenden Komplexstrukturkomponenten. Eben diese Analogie läßt die Annahme als natürlich erscheinen, daß bei schwach gestörter $(1 + 3)$ -Gruppierung, wo der Abstand $\delta\nu$ des Singuletterms vom Schwerpunkt des Triplets groß ist gegenüber der Triplettaufspaltung $\Delta\nu$, das Verhältnis der Intensitäten der Interkombinationen zu denen der gewöhnlichen Kombinationen innerhalb desselben Termsystems annähernd proportional ist zu $\left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^2$. Es scheint diese Folgerung

durch neuere Dispersionsmessungen von W. KUHN¹⁾ bestätigt zu werden, auch ist sie mit dem allgemeinen Charakter des Auftretens der Interkombinationslinien, wie er in Ziff. 36 besprochen wurde, im Einklang. Insbesondere muß

¹⁾ W. KUHN, Naturwissensch. Bd. 14, S. 48. 1926.

bei Hg, wo $\delta\nu$ und $\Delta\nu$ oft von derselben Größenordnung sind, angenommen werden, daß man es hier bereits mit einem Übergangsstadium zwischen der $(1 + 3)$ - und der $(2 + 2)$ -Gruppierung zu tun hat. Dementsprechend sind hier auch die Interkombinationslinien nicht wesentlich schwächer als die Kombinationen innerhalb desselben Systems.

Der Versuch, diese Beziehungen zwischen den beiden Termsystemen der Erdalkalien modellmäßig zu formulieren, führt nun zugleich auch zu einer Darstellung des am Beginn dieser Ziffer besprochenen Aufbauzusammenhanges zwischen den alkali- und den erdalkaliähnlichen Spektren, die sich mehr an die Neigungsauffassung der Komplexstruktur anschließt¹⁾. Wir knüpfen an das in Ziff. 39 eingeführte Modell für die Dubletstruktur und den Zeemaneffekt der Alkalien an, das aus zwei dem Valenzelektron zugeordneten, ihrem Betrag nach konstanten Drehimpulsvektoren s und l bestand, zwischen denen eine von dem Winkel (s, l) , den sie miteinander bilden, abhängige Wechselwirkungsenergie besteht. Es mußte die absolute Größe dieser Wechselwirkungsenergie der relativistischen Auffassung der Dublets entlehnt werden, während sie, um der Intervallregel Rechnung zu tragen, dem $\cos(s, l)$ proportional angesetzt wurde. Es sind dies zunächst willkürliche Ansätze, die den Erfahrungsergebnissen angepaßt sind. Auch bleibt die physikalische Bedeutung der durch „Zerspaltung“ von k_1 in l und s entstandenen beiden Vektoren zunächst unbestimmt. Besonders betont werde, daß wir s nicht als Eigenschaft des edelgasähnlichen Atomrestes deuten. Es war bei den Alkalien $s = \frac{1}{2}$, $l = k - 1$ (wenn wir jetzt der Einfachheit halber k statt k_1 schreiben), und j war die Resultierende von s und l . Bei der Darstellung der Intensitäten mußte die Achse der „ k -Präzession“ als mit dem Vektor l zusammenfallend angesetzt werden.

Ein angemessenes Modell für die Erdalkalien erhalten wir nun einfach dadurch, daß wir nicht nur wie in Ziff. 39 dem ganzen Atom Vektoren s und l zuordnen ($s = 0$ bei den Singulets, $s = 1$ bei den Triplets, $l = 0, 1, 2, \dots$ bei den s, p, d, \dots -Termen), sondern daß wir die Zerspaltung von k in s und l bei jedem der beiden Valenzelektronen einzeln vornehmen. Hierbei sind die Vektoren $s^{(1)}, l^{(1)}$ und $s^{(2)}, l^{(2)}$ für das erste und das zweite Valenzelektron alkaliähnlich anzusetzen: $s^{(1)} = \frac{1}{2}, l^{(1)} = 0$ (s -Term!), $s^{(2)} = \frac{1}{2}, l^{(2)} = k - 1$. Zwischen den Vektoren $s^{(2)}$ und $l^{(2)}$ wirken Kräfte von relativistischer Größenordnung mit dem Kosinusetz, zwischen $s^{(1)}$ und $s^{(2)}$ dagegen andere (vielleicht elektrische) Orientierungskräfte, die den Unterschied der Einfach- und Tripletterme bedingen. Die Werte für den Gesamtimpuls j erhält man durch Zusammensetzung aller Vektoren s und l .

Sind nun speziell die Orientierungskräfte zwischen $s^{(1)}$ und $s^{(2)}$ groß gegenüber den Kräften zwischen $s^{(2)}$ und $l^{(2)}$, so setzen sich zunächst $s^{(1)}$ und $s^{(2)}$ zu einem resultierenden Vektor s des ganzen Atoms zusammen, der in erster Näherung die Energie der Terme bei gegebenem n_k bestimmt und der als ganzzahlige Resultierende von zwei Vektoren der Länge $\frac{1}{2}$ die Werte 0 und 1 annehmen kann. Sodann werden $l^{(2)} = l$ und s viel langsamer um ihre Resultierende j präzessieren als $s^{(1)}$ und $s^{(2)}$ um s präzessieren, und noch eine weitere, kleinere Aufspaltung der Terme mit $s = 1$ bewirken. Eben wegen $s = 0$ und 1 bedeutet dies aber die $(1 + 3)$ -Gruppierung. Sind andererseits die Kräfte zwischen $s^{(1)}$ und $s^{(2)}$ klein gegenüber den Kräften zwischen $s^{(2)}$ und $l^{(2)}$, so setzen sich zuerst die letzteren Vektoren zu einer Resultierenden $j^{(2)} = l^{(2)} + \frac{1}{2}$ und $l^{(2)} - \frac{1}{2}$ zusammen, die in erster Näherung die zu gegebenem n_k gehörigen

¹⁾ Die Darstellung des Textes in dieser und der folgenden Ziffer hat Berührungspunkte mit der von S. GOUDSMIT (ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 794. 1925) gegebenen, geht jedoch andererseits über die Ergebnisse dieses Verfassers hinaus.

Energiewerte bestimmt und sodann sich weiter mit $s^{(1)}$ zu $j = j^{(2)} + \frac{1}{2}$ und $j = j^{(2)} - \frac{1}{2}$ zusammensetzt; wir erhalten die $(2 + 2)$ -Gruppierung. Man sieht ferner leicht, daß sich das angegebene Modell bei der Beschreibung der Umwandlung der einen Gruppierung in die andere ebenso zur Wirklichkeit verhält wie das in Ziff. 39 benutzte Modell zum Paschen-Backeffekt.

Es kann überdies auch das letztgenannte Modell mit dem hier besprochenen vereinigt werden. Zunächst können in sehr starken Feldern nach den Ergebnissen von Ziff. 40 die magnetischen Energiewerte \bar{m} und Impulse m des ganzen Atoms in der Form dargestellt werden

$$\left. \begin{aligned} m &= m_s + m_l \\ \bar{m} &= 2m_s + m_l \end{aligned} \right\} \quad (88)$$

worin für jeden Wert von j
$$-j \leq m \leq j, \quad (89)$$

ferner zu jedem s und l
$$\left. \begin{aligned} -s &\leq m_s \leq s \\ -l &\leq m_l \leq l. \end{aligned} \right\} \quad (90)$$

(also z. B. bei Dublets, $m_s = -\frac{1}{2}$ und $+\frac{1}{2}$, bei Singulets $m_s = 0$, bei Triplets $m_s = -1, 0, +1$, beim s -Term $m_l = 0$). Ferner kann nach dem am Beginn dieser Ziffer besprochenen m und \bar{m} auch aus den Beiträgen der beiden Elektronen $m^{(1)}, m^{(2)}$ und $\bar{m}^{(1)}, \bar{m}^{(2)}$ additiv zusammengesetzt werden. Da nun für jedes (mit dem Index p bezeichnete) Elektron gilt

$$\left. \begin{aligned} m^{(p)} &= m_s^{(p)} + m_l^{(p)} \\ \bar{m}^{(p)} &= 2m_s^{(p)} + m_l^{(p)}, \end{aligned} \right\} \quad (88')$$

so kann dies gemäß (88) einfach so ausgedrückt werden, daß die Werte von m_s und m_l des ganzen Atoms sich additiv aus den Beiträgen $m_s^{(p)}, m_l^{(p)}$ der einzelnen Elektronen zusammensetzen

$$m_s = \sum_p m_s^{(p)}, \quad m_l = \sum_p m_l^{(p)} \quad (91)$$

(und zwar auf alle möglichen Weisen). Hierin ist

$$m_s^{(p)} = \pm \frac{1}{2}, \quad -l^{(p)} \leq m_l^{(p)} \leq l^{(p)}. \quad (90')$$

Wir können daher im Magnetfeld zu den relativistischen Kräften zwischen $s^{(2)}$ und $l^{(2)}$ und den elektrischen Kräften zwischen $s^{(1)}$ und $s^{(2)}$ einfach die doppelte magnetische Energie eines jeden Vektors s und die einfache magnetische Energie eines jeden Vektors l hinzufügen:

$$E = \sum_p \{ 2h o_H s^{(p)} \cos(s^{(p)}, H) + h o_H l^{(p)} \cos(l^{(p)}, H) \}. \quad (92)$$

Für den Fall der $(1 + 3)$ -Gruppierung führt dies offenbar auf die früheren Modelle für den Zeemaneffekt der Einfach- und Tripletspektren zurück. Im allgemeinen Fall, wo wie z. B. bei Hg die gesonderte Stellung der beiden Systeme nicht mehr vorhanden ist, muß man jedoch in starken Feldern unterscheiden, ob die Zeemanaufspaltung auch groß ist gegenüber dem Abstand des Singulett vom Tripletsystem oder ob sie nur groß ist gegenüber der Tripletaufspaltung. Man darf dann ferner die Summenregel zur Berechnung der g -Werte in schwachen Feldern aus den Energiewerten in starken Feldern nur auf die Summe aller magnetischen Terme (Singulett und Triplet) anwenden, die zu gegebenem k der Elektronen und zu gegebenem m des ganzen Atoms gehören. Daher wird im allgemeinen in schwachen Feldern von den g -Werten der beiden Terme mit

gleichem j (mittlerer Tripletterm und Singulettterm) nur ihre Summe bestimmt. Die Einzelwerte der g werden im allgemeinen von dem bereits oben herangezogenen Quotienten $\frac{\delta\nu}{\Delta\nu}$ abhängen.

45. Verallgemeinerung für beliebige Atome. RYDBERGSCHER WECHSELSATZ. Verzweigungsregel. Die letztgenannte Darstellungsweise der Struktur der Erdalkalispektren haben wir bereits so formuliert, daß sie auf beliebige Atome verallgemeinert werden kann. Jedes Elektron (mit dem Index p bezeichnet) gibt zu dem (in der Einheit $h/2\pi$ gemessenen) Gesamtimpuls j einen (magnetisch doppelten) Beitrag $s^{(p)} = \frac{1}{2}$ (mit den Projektionen $m_s^{(p)} = \pm\frac{1}{2}$ auf die Feldrichtung in starken Feldern) und einen (magnetisch einfachen) stets ganzzahligen Beitrag $l^{(p)} = k^{(p)} - 1$ (mit den Projektionen $-l^{(p)} \leq m_l^{(p)} \leq l$ auf die Feldrichtung in starken Feldern). Bei gegebenen Werten n_k für jedes Elektron erhält man die möglichen j -Werte, indem man die Vektoren $s^{(p)}$, $l^{(p)}$ der einzelnen Elektronen auf alle mögliche Weisen zu einer Resultierenden zusammensetzt, die möglichen m -Werte der Impulsquantenzahl parallel der Feldachse, indem man die Quantenzahlen $m_s^{(p)}$, $m_l^{(p)}$ der einzelnen Elektronen auf alle möglichen Weisen additiv zusammensetzt¹⁾.

Hierin ist bereits ein allgemeines Gesetz über das Vorkommen der Multiplets enthalten, nämlich der RYDBERGSCHER WECHSELSATZ, welcher besagt: In Spektren von Atomen mit gerader Elektronenzahl treten nur ungerade Multiplets (ganzzahliges s und m), in Spektren von Atomen mit ungerader Elektronenzahl nur gerade Multiplets (halbzahliges s und m) auf. [Beispiel: Alkalien, ungerade Elektronenzahl, Dublets; Erdalkalien, gerade Elektronenzahl, Singulets und Triplets.] Es folgt dies einfach daraus, daß jedes Elektron einen halbzahligen Beitrag zu s und m liefert.

Um die allgemeine Struktur aller zu vorgegebenen n_k -Werten für die einzelnen Elektronen gehörigen Terme übersehen zu können, kann man sich wieder vorstellen, daß zwischen den Vektoren $s^{(p)}$ und $l^{(p)}$ des p ten Elektrons eine vom Winkel zwischen diesen Vektoren abhängige Wechselwirkungsenergie vorhanden ist, deren absolute Größe relativistisch ist und die das Kosinusetz befolgt, während zwischen den verschiedenen $s^{(p)}$ [bzw. $l^{(p)}$] eine andere (elektrische?) Orientierungsenergie (mit noch unbekannter Winkelabhängigkeit) vorhanden ist.

Wir können nun mit GOUDSMIT und HEISENBERG²⁾ die Bedingung für das Auftreten „normaler“ (d. h. die in Ziff. 39 angegebenen Gesetzmäßigkeiten, insbesondere die LANDÉSCHER g -Formel befolgender) Multiplets dahin formulieren, daß die (relativistischen) Kräfte innerhalb eines jeden Paares $s^{(p)}$, $l^{(p)}$ klein sind gegenüber allen Wechselwirkungskräften zwischen verschiedenen $s^{(p)}$ [bzw. $l^{(p)}$]. Dann werden die letzteren Kräfte nämlich bewirken, daß die einzelnen $s^{(p)}$ bzw. $l^{(p)}$ zunächst um ihre Resultierende s und l präzessieren werden, während diese beiden Vektoren dann ihrerseits noch viel langsamer um ihre Resultierende j eine säkulare Präzession vollführen werden. Es werden daher in diesem Fall bei gegebenen n_k der einzelnen Elektronen die Terme mit gleichem s und l viel geringere Energieunterschiede aufweisen als die mit verschiedenem

¹⁾ Anm. bei der Korrektur: Nach GOUDSMIT und UHLENBECK (Fußnoten S. 215 und 223) sind allgemein die Vektoren $s^{(p)}$ als Eigenimpulse der Elektronen, die Vektoren $l^{(p)}$ als Impulse ihrer translatorischen Bewegung um den Kern zu deuten.

²⁾ S. GOUDSMIT, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 794. 1925; W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 841. 1925. — In der Darstellung des Textes werden jedoch nicht wie bei HEISENBERG verschiedene „Schemata“ eingeführt.

s und l voneinander, auch werden im Magnetfeld die Vektoren s und l nur als Ganzes wirksam sein.

Dies führt eben zu den Gesetzmäßigkeiten der normalen Multiplets. Zugleich haben wir in der Vorschrift, einfach die Beiträge $s^{(p)} = \frac{1}{2}$ der einzelnen Elektronen zu einer Resultierenden s , die Beiträge $l^{(p)} = k^{(p)} - 1$ der einzelnen Elektronen zu einer Resultierenden l des ganzen Atoms auf alle möglichen Weisen vektoriell zusammensetzen, ein Mittel, um in jedem Fall bei gegebenen n_k -Werten der einzelnen Elektronen die vorkommenden Terme angeben zu können. Insbesondere folgt aus der Betrachtung der s -Werte unmittelbar eine von LAPORTE¹⁾ empirisch gefundene Regel: Bei normalen Multiplets ist die höchste in einem Atom mit N in nicht abgeschlossenen Schalen befindlichen Elektronen vorkommende Multiplizität $r = 2s + 1$ gegeben durch $N + 1$. Man hat also bei einem Valenzelektron Dublets, bei zwei Valenzelektronen Singulets und Triplets, bei $N = 3$ (höchstens) Dublets und Quartets usw. Die maximale Multiplizität ist nämlich offenbar erreicht, wenn die Vektoren $s^{(p)} = \frac{1}{2}$ der einzelnen Elektronen gleichgerichtet sind.

Durch diese GOUDSMIT-HEISENBERGSche Deutung der normalen Multiplets wurde in der Klassifikation der Spektren ein bedeutender Fortschritt erzielt, indem der Unterschied zwischen der Quantenzahl k des letztgebundenen Elektrons und der in die LANDÉSche g -Formel eingehenden Quantenzahl l zum erstenmal klar erkannt und betont wurde. Die Beachtung dieser Unterscheidung ist insbesondere bei der Formulierung der Kombinationsmöglichkeiten der Terme erforderlich. Für die Quantenzahlen k der einzelnen Elektronen, die für die Seriedarstellung der Terme (RYDBERG-RITZsche Formel) maßgebend ist, gilt nach wie vor die Auswahlregel

$$\Delta k = \pm 1.$$

(Von einer Erweiterung dieser Regel für den Fall, daß gleichzeitig zwei Elektronen ihre Quantenzahlen k ändern, wird in der folgenden Ziffer die Rede sein.) Dagegen genügt die Quantenzahl l , wie KRONIG²⁾ bemerkt hat, im Fall normaler Multiplets und wenn mehr als ein (nicht in abgeschlossenen Schalen befindliches) Elektron einen Beitrag zu l liefert, der Auswahlregel

$$\Delta l = 0, \pm 1, \quad (93)$$

da dann der zu l nicht parallele Vektor k des betrachteten, mit dem Index p bezeichneten Elektrons [bzw. der Vektor $l^{(p)}$] eine Präzession um l vollführt. KRONIG hat auch Intensitätsformeln für die verschiedenen Sprünge von l bei normalen Multiplets angegeben, die analog gebaut sind wie die in Ziff. 41 angegebenen Formeln für die Sprünge von j . Bei Störungen der „Normalität“ der Multiplets, die zugleich in den g -Werten zur Geltung kommt, treten jedoch auch Linien auf, welche diese Auswahlregel durchbrechen, da dann die Gleichförmigkeit der Präzession um die l -Achse gestört ist.

Zur Klassifikation und Bezeichnung der Terme sei noch bemerkt, daß es sich empfiehlt, mit RUSSELL und SAUNDERS die Buchstaben S, P, D, F, G, H, \dots als gleichbedeutend mit $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ zu verwenden. Diese Verfasser fügen ferner links oben den Grad $r = 2s + 1$ der Vielfachheit des betreffenden Multiplets ($1, 2, 3, \dots$ bei Singulets, Dublets, Triplets, \dots), rechts unten die j -Werte bei. (So daß z. B. 3P_0 den Triplet- P -Term mit $j = 0$ bedeutet.) Um die Kombinationsmöglichkeiten der Terme übersehen zu können, ist es nötig, vor dem angegebenen Symbol noch die n_k -Symbole für alle in nicht abgeschlossenen Schalen befindlichen Elektronen anzugeben. (Die vielfach übliche

¹⁾ O. LAPORTE, Naturwissensch. Bd. 11, S. 779. 1923.

²⁾ R. KRONIG, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 261. 1925.

Einführung von „gestrichenen“ und „ungestrichenen“ Termen übernehmen wir hier nicht.)

Ein anderer Fall von Interesse ist der, wo das letzte (mit p bezeichnete) Elektron sich in einem Zustand großer Hauptquantenzahl befindet und nur lose an den Atomrest gebunden ist. Es entsteht dann die Frage, welche Term-mannigfaltigkeit durch das Hinzufügen des p ten Elektrons in einem Zustand mit $l^{(p)} = k^{(p)} - 1$ an den durch s', l', j' gekennzeichneten Atomrest entsteht. Jedenfalls müssen im Grenzfall unendlich großer Hauptquantenzahl die Kräfte zwischen $s^{(p)} = \frac{1}{2}$ und $l^{(p)}$ sowie die Kräfte zwischen $s^{(p)}$ und s' [bzw. $l^{(p)}$ und l'] asymptotisch verschwinden, während die zwischen s' und l' in die des freien Atomrestes übergehen. Sie verschwinden nur dann, wenn $l' = 0$, d. h. wenn der Atomrest zu einem S-Term gehört. Ist der Atomrest nicht in einem Zustand, der zu einem „normalen“ S-Term (d. h. einem solchen mit $g = 2$) gehört¹⁾, so muß die oben angegebene Bedingung für die „Normalität“ des Multiplets bei wachsender Hauptquantenzahl des zuletzt gebundenen Elektrons notwendig aufhören, erfüllt zu sein. Denn es wird dann, wie HEISENBERG hervorgehoben hat, die „relativistische“ Kraft zwischen s' und l' sicher groß gegen die „elektrische“ Kraft zwischen s' und $s^{(p)}$ [bzw. l' und $l^{(p)}$].

Um nun die Mannigfaltigkeit der Zustände des Gesamtatoms angeben zu können, die zu einem bestimmten, durch s', l', j' gekennzeichneten Zustand des Atomrestes gehören, ist es formal bequem, zuerst j' mit $s^{(p)} = \frac{1}{2}$ zu einer Resultierenden $j' + \frac{1}{2}$ oder $j' - \frac{1}{2}$ zusammensetzten. Dann erhält man die j -Werte des Gesamtatoms durch Zusammensetzen von $j' + \frac{1}{2}$ und von $j' - \frac{1}{2}$ mit $l^{(p)} = k^{(p)} - 1$ des äußeren Elektrons. Diese j -Werte sind also dieselben wie die eines Multipletsystems mit $s = j' + \frac{1}{2}$ und eines zweiten Systems mit $s = j' - \frac{1}{2}$ [Vielfachheit $r = 2s + 1$]. Dies ist der Inhalt der schon früher von LANDÉ und HEISENBERG²⁾ aufgestellten Verzweigungsregel. Es sei jedoch folgendes noch besonders betont: Erstens ist die Zerlegung der resultierenden Terme in zwei Systeme im allgemeinen nur eine formale, und diesen zwei Systemen braucht keineswegs eine gesonderte physikalische Bedeutung zuzukommen. Ferner handelt es sich nur im Sonderfall eines „normalen“ S-Termes des Atomrestes um normale Multiplets, sonst gelten die früher besprochenen LANDÉschen g -Werte bei großen Hauptquantenzahlen im allgemeinen nicht.

Die Aussage der Verzweigungsregel bezieht sich auf diejenigen Terme, die zu einem bestimmten Zustand des Atomrestes gehören. Diese markieren sich in den Spektren bei großen Hauptquantenzahlen des zuletzt gebundenen Elektrons durch eine gemeinsame Seriengrenze. Bei kleinen Hauptquantenzahlen tritt jedoch im allgemeinen, wenn man es nicht mit einem S-Term des Atomrestes zu tun hat, eine Umgruppierung der Terme ein; es kann dann der Fall eintreten, daß Terme, die zusammen ein normales Multiplet bilden, zu verschiedenen Zuständen des Atomrestes (Seriengrenzen) gehören. Bei dieser Umgruppierung der Terme, für die wir in der folgenden Ziffer am Ne-Spektrum Beispiele besprechen werden, treten Zuordnungsfragen auf, ähnlich denjenigen, die für den Paschen-Backeffekt in Ziff. 40 besprochen wurden [vgl. (64)]. Auf diese Fragen, mit denen sich Arbeiten von JORDAN³⁾ und HUND⁴⁾ beschäftigen, soll hier nicht näher eingegangen werden.

¹⁾ Man spricht in diesem Fall vielfach von „Multiplets erster Stufe“ im Gegensatz zu den „Multiplets höherer Stufe“, doch soll diese Terminologie im folgenden nicht Verwendung finden.

²⁾ A. LANDÉ u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 279. 1924.

³⁾ P. JORDAN, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 563. 1925.

⁴⁾ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 296. 1925.

Hinsichtlich der Zeemaneffekte sei noch bemerkt, daß die Energiewerte in starken Feldern, bei denen die Zeemanaufspaltung groß wird gegenüber dem Abstand aller Terme, die zu vorgegebenen n_k für die einzelnen Elektronen gehören, wie bereits angegeben, additiv aus den Beiträgen $2m_s^{(p)} + m_l^{(p)}$ der einzelnen Elektronen berechnet werden können [s. (91)]. Für den Übergang zu schwachen Feldern gilt dann die allgemeine, von LANDÉ¹⁾ aufgestellte und benutzte Summenregel: Die Summe der Energiewerte aller Terme, die zu gegebenen Werten von n_k für die einzelnen Elektronen und von $m = \sum_p (m_s^{(p)} + m_l^{(p)})$ für das ganze Atom gehören, bleibt stets eine lineare Funktion der Feldstärke. Diese Regel gestattet stets, die Summe der g -Werte aller Terme mit gleichem j in schwachen Feldern für gegebene n_k und j zu berechnen. [Beispiel s. folgende Ziffer.] Die Einzel- g -Werte genügen jedoch, sobald eine Umgruppierung der Terme von der besprochenen Art stattfindet, nicht mehr der PRESTONSchen Regel; sie sind von der Hauptquantenzahl abhängig.

46. Das Neonspektrum als Beispiel der allgemeinen Gesetzmäßigkeiten komplizierterer Spektren. Erdalkaliterme bei angeregtem Atomrest. Gleichzeitige Sprünge zweier Elektronen. Das Neonspektrum ist von PASCHEN²⁾ vollständig in Serien geordnet worden. Als wichtigstes Resultat der Darstellung dieser Serien durch RYDBERG-RITZsche Formeln ergab sich, daß zwei verschiedene Seriengrenzen angenommen werden mußten, derart, daß zu jeder dieser Grenzen eine Gruppe von Termen gehört und daß diese beiden Gruppen miteinander kombinieren können. Eine Deutung des Vorhandenseins dieser beiden Seriengrenzen wurde zuerst von GROTRIAN³⁾ gegeben, der bemerkte, daß ihre Differenz (in Schwingungszahlen) übereinstimmt mit dem relativistischen L -Dublet ($L_{21} - L_{22}$), das für das Neonatom zu erwarten ist. Man kommt daher zu dem Bild, daß man es bei der Emission des Neonspektrums mit Zuständen zu tun hat, bei denen aus der L -Schale des Atomrestes ein Elektron entfernt ist (und zwar speziell aus einer 2_p -Bahn) und sich in angeregten Bahnen um diesen bewegt. Eine nähere Analyse des Neonspektrums auf Grund dieser Vorstellung führte dann LANDÉ⁴⁾ durch, indem er von der den Röntgenspektren entlehnten Annahme ausging, daß eine abgeschlossene Schale, aus der ein Elektron aus einer n_k -Bahn entfernt ist, äquivalent ist mit einem einzigen Elektron in einer n_k -Bahn (also hier 2_p -Bahn). Diese Annahme, von deren Begründung in der nächsten Ziffer die Rede sein wird, liegt auch den folgenden Betrachtungen zugrunde. Es sei noch bemerkt, daß theoretisch noch ein weiteres Neonspektrum zu erwarten ist, welches der Entfernung eines 2_1 -Elektrons aus dem Atomrest entspricht und zur L_{11} -Grenze gehört. Es ist jedoch bisher nicht gelungen, dieses Spektrum anzuregen.

Indem LANDÉ die PASCHENSchen Terme nach der Quantenzahl k des Leuchtelektrons ordnete und ihnen ferner eine die Kombinationsmöglichkeiten zwischen diesen Termen gemäß der Auswahlregel $\Delta j = 0, \pm 1$ beherrschende Quantenzahl j zuordnete, konnte er zeigen, daß die Mannigfaltigkeit der Terme der Verzweigungsregel entspricht. Wir haben hier für den mit dem Index 1 bezeichneten Atomrest bei den Termen mit der L_{21} -Grenze $j^{(1)} = \frac{1}{2}$, bei den Termen mit der L_{22} -Grenze $j^{(2)} = \frac{3}{2}$ zu setzen. Daher ist die Mannigfaltigkeit der zur

¹⁾ A. LANDÉ, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 273. 1925.

²⁾ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 60, S. 405. 1919 u. Bd. 63, S. 201. 1920.

³⁾ W. GROTRIAN, ZS. f. Phys. Bd. 8, S. 116. 1922.

⁴⁾ A. LANDÉ, Phys. ZS. Bd. 22, S. 417. 1921. (Dasselbst auch vorläufige Angaben über die Aufspaltungsfaktoren g auf Grund von Messungen von T. TAKAMINE u. K. YAMADA, Proc. Tokyo Soc. Bd. 7, S. 277. 1914.) Ferner ZS. f. Phys. Bd. 17, S. 292. 1923.

L_{21} -Grenze gehörigen Terme, was die auftretenden j -Werte betrifft, gemäß der Verzweigungsregel dieselbe wie die zweier Multiplettsysteme mit $s = 0$ und $s = 1$, d. h. Singulett-Tripletsystem, während für die zur L_{22} -Grenze gehörigen Terme die Mannigfaltigkeit zweier Systeme mit $s = 1$ und $s = 2$, d. h. Triplet-Quintettsystem folgt. Wir erhalten daher nach LANDÉ für die verschiedenen $k = l^{(2)} + 1$ des Leuchtelektrons folgende j -Werte:

Tabelle 12. Übersicht über die Terme des Neonspektrums.

k	L_{21} -Grenze				L_{22} -Grenze				
	j				j				
	0	1	2	3	0	1	2	3	4
1	s_3	s_2				s_4	s_5		
2	p_1	p_2, p_5	p_4		p_3	p_7, p_{10}	p_6, p_8	p_9	
3		s'_1	s''_1, s'''_1	s''_1	d_6	d_2, d_5	d'_1, d_3	d'_1, d_4	d'_4

Die Tabelle vermittelt zugleich den Zusammenhang der theoretischen Klassifikation nach Seriengrenzen, k - und j -Werten mit der von PASCHEN gewählten Bezeichnung, die in den einzelnen Plätzen der Tabelle angegeben ist.

Diese Klassifikation bezieht sich auf die angeregten Terme mit einer Hauptquantenzahl $n > 2$. Die Kombinationen dieser Terme mit dem einfachen Grundzustand, der der abgeschlossenen Edelgaskonfiguration ($j = 0$) entspricht, geben zu Linien Anlaß, die weit im Ultravioletten liegen und kürzlich von HERTZ¹⁾ sowie von LYMAN und SAUNDERS²⁾ beobachtet wurden. Es ergab sich aus den Schwingungszahlen der gemessenen Linien, daß der Grundzustand mit den PASCHENSchen Termen s_2 und s_4 , nicht aber mit den Termen s_3 und s_5 kombiniert. Bereits früher hatten GOUDSMIT³⁾ und JORDAN⁴⁾ darauf hingewiesen, daß dies theoretisch zu erwarten ist. Da nämlich die bekannten optischen Neonterme durch Anregung eines $2p$ -Elektrons der L -Schale entstehen, kann gemäß der Auswahlregel $\Delta k = \pm 1$ der Grundzustand nur mit solchen von diesen Termen kombinieren, für die $k = 1$ oder $k = 3$ ist. Da ferner dem Grundzustand der Wert $j = 0$ zukommt, kann dieser gemäß der Auswahlregel $\Delta j = 0, \pm 1$ und der Zusatzregel $\Delta j \neq 0 \rightarrow 0$ nur mit Termen kombinieren, für welche $j = 1$ ist. Theoretisch sind also vom Grundzustand nur die Übergänge nach s_2, s_4 sowie nach s'_1, d_2, d_5 von den bekannten optischen Termen erlaubt. Eine indirekte Bestätigung dafür, daß die Terme s_3 und s_5 mit der Hauptquantenzahl $n = 3$ metastabil sind, konnte JORDAN⁴⁾ aus Messungen von MEISSNER⁵⁾ über Absorption im angeregten Neon entnehmen. Da sich nämlich die Atome in den metastabilen Zuständen $3s_3$ und $3s_5$ anreichern, haben die Absorptionslinien, die Übergängen von diesen Zuständen nach höher angeregten Zuständen entsprechen, eine beträchtliche Intensität, während die von den Zuständen $3s_2$ und $3s_4$ ausgehenden Absorptionslinien eine viel geringere oder sogar verschwindende Intensität aufweisen. Auf diese Weise ist es überdies DORGELO⁶⁾ gelungen, eine Messung der Lebensdauern der Zustände $3s_3$ und $3s_5$ auszuführen.

Nun gehen wir dazu über, die Zeemaneffekte der angeregten Neonterme zu diskutieren. In starken Feldern, wo die Zeemanaufspaltung groß ist gegenüber

¹⁾ G. HERTZ, Naturwissensch. Bd. 13, S. 489. 1925.

²⁾ TH. LYMAN u. F. A. SAUNDERS, Phys. Rev. Bd. 25, S. 886. 1925.

³⁾ S. GOUDSMIT, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 111. 1925.

⁴⁾ P. JORDAN, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 877. 1925.

⁵⁾ K. W. MEISSNER, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 124. 1925.

⁶⁾ H. B. DORGELO, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 766. 1925.

dem Abstand aller Terme mit gleichem n und k (auch solchen, die zu verschiedenen Seriegrenzen gehören; solche Felder dürften allerdings praktisch kaum realisierbar sein), lassen sich die möglichen m -Werte und magnetischen Energien additiv aus denen des Atomrestes [$m_i^{(1)} = -1, 0, 1$; $m_i^{(1)} = \pm \frac{1}{2}$] und denen des Leuchtelektrons [$-l^{(2)} \leq m_i^{(2)} \leq l^{(2)}$; $m_i^{(2)} = \pm \frac{1}{2}$] gemäß den Formeln (88) bis (91) der vorigen Ziffer berechnen. Man erhält die m -Werte und magnetischen Energiewerte (in der Einheit $o_H \cdot h$), die in der Tabelle 13 zusammengestellt sind.

Gemäß der Summenregel, die am Schluß der vorigen Ziffer angegeben ist, ist es berechtigt, die Summe aller Energiewerte der nebenstehenden Tabelle, die in einem bestimmten Feld stehen (d. h. zu bestimmtem k [bzw. $l^{(2)}$] und m gehören), gleichzusetzen der Summe $m \sum g$ der betreffenden Energiewerte in schwachen Feldern; z. B. für $k = 1$, wenn der Index den j -Wert angibt

$$2g_2 = 3, \quad g_2 + \sum g_1 = 4,$$

$$\text{also} \quad g_2 = \frac{3}{2}, \quad \sum g_1 = \frac{5}{2}.$$

Allgemein erhält man genügend viele lineare Gleichungen, um die Summe der g -Werte, die bei bestimmtem k zu einem einzelnen j -Wert gehören, zu berechnen. Man erhält auf diese Weise die im folgenden zusammengestellten g -Summen:

Tabelle 14. Werte der g -Summen des Neonspektrums für schwache Felder.

k	j				
	0	1	2	3	4
1	$\frac{0}{0}$	$\frac{5}{2} : 2$	$\frac{3}{2}$		
2	$\frac{0}{0} : 2$	5 : 4	$\frac{1}{3} : 3$	$\frac{4}{3}$	
3	$\frac{0}{0}$	3 : 3	$\frac{1}{3} : 4$	$\frac{1}{2} : 3$	$\frac{5}{4}$

Hierin bedeutet z. B. $\frac{5}{2} : 2$, daß die g -Summe der Terme mit $k = 1$, $j = 1$ den Betrag $\frac{5}{2}$ hat und sich auf zwei Terme verteilt (vgl. hierzu die frühere Tab. 12). Eine Unterscheidung zwischen Termen, die zu verschiedenen Seriegrenzen gehören, kann vom Standpunkt dieser allgemeinen Summenregel aus nicht gemacht werden.

Alle angegebenen Resultate über die Zeemanterme in starken und schwachen Feldern sind von LANDÉ¹⁾ angegeben und begründet worden. Neuere Messungen von BACK²⁾ haben sie bestätigt, aber darüber hinaus noch weitere Resultate über die Einzel- g -Werte ergeben. Es hat

¹⁾ A. LANDÉ, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 273. 1925.

²⁾ E. BACK, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 317. 1925. (Über ältere Literatur s. Anm. 4, S. 261.) Auf die rationale Darstellung der von BACK gemessenen Einzel- g -Werte gehen wir hier nicht ein, da sie uns noch zu unsicher erscheint.

Tabelle 13. Zeemanterme des Neonspektrums in starken Feldern.

k	m									
	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	
1				-2, -1, -1	-1, 0, 0, 1	1, 1, 2	3			
2		-4	-3	-2, -2, -2 1, 1, 1, 1 0	-1, -1, 1, 1 0, 0, 0, 0, 0	2, 2, 2 1, 1, 1, 1 0	3, 3 2, 2	4		
3	-5	-4, -4 -5	-3, -3, -3 -2, -2, -2 -1	-2, -2, -2 -1, -1, -1, -1 0, 0	-1, -1, -1, 1, 1 0, 0, 0, 0, 0	2, 2, 2 1, 1, 1, 1, 1, 1 0, 0	3, 3, 3 2, 2, 2, 2 1	4, 4 3, 3	5	

sich nämlich gezeigt, daß diese bei kleiner Hauptquantenzahl ($n = 3$) als schwach gestörte g -Werte von normalen Multiplets aufgefaßt werden können. Zu diesem Zweck ermitteln wir zunächst gemäß den Vorschriften der vorigen Ziffer die s - und l -Werte der zu gegebenem k gehörigen Terme. Die s -Werte sind offenbar 0 und 1 (Singulet und Triplet), da ja der Atomrest einem einzigen Elektron äquivalent ist. Die l -Werte erhalten wir durch vektorielles Zusammensetzen von $l^{(1)} = 1$ des Atomrestes und $l^{(2)} = k - 1$ des Leuchtelektrons zu ganzzahligen Resultierenden. Also

$$\begin{aligned} \text{für } k = 1: & \quad l = 1 \\ k = 2: & \quad l = 0, 1, 2 \\ k = 3: & \quad l = 1, 2, 3 \\ k = 4: & \quad l = 2, 3, 4. \end{aligned}$$

Jeder dieser l -Werte kann mit $s = 0$ und mit $s = 1$ (d. h. als Singulet und als Triplet) auftreten. Unter Verwendung der RUSSELL-SAUNDERSschen Bezeichnung ($S, P, D \dots$ bedeutet $l = 0, 1, 2, \dots$, links oben steht $r = 2s + 1$, rechts unten j) gibt die folgende Tabelle 15, die einer Arbeit von HUND¹⁾ entnommen ist, die „normalen“ g -Werte und zum Vergleich die gemessenen g -Werte an. In der ersten Spalte steht der Wert von k für das Leuchtelektron, in der zweiten die PASCHENSche, in der dritten die RUSSELL-SAUNDERSsche Bezeichnung.

Tabelle 15. l -Klassifikation der Neonterme und Einzel- g -Werte.

k	PASCHENSche Bezeichnung	RUSSELL-SAUNDERSsche Bezeichnung $r_l j$	Normaler g -Wert	Empirischer g -Wert für $n=3$
1	s_2, s_3, s_4, s_5	1P_1	1	1,03
		$^3P_{0,1,2}$	$\frac{0}{0}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}$	$\frac{0}{0}, 1,46, \frac{3}{2}$
		1S_0	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$
2	$p_1, p_5, p_8, p_{10}, p_3, p_2, p_4, p_7, p_6, p_9$	1P_1	1	0,99
		1D_2	1	1,14
		3S_1	2	1,98
		$^3P_{0,1,2}$	$\frac{0}{0}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}$	$\frac{0}{0}, 1,34, 1,30$
		$^3D_{1,2,3}$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$	0,67 1,23 $\frac{4}{3}$
		3P_0	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$

Man kann an Hand dieser Tabelle zugleich nachkontrollieren, daß die Summe der zu gleichem k und j gehörigen g -Werte stets exakt den „normalen“ Wert beibehält.

Bei anwachsenden Hauptquantenzahlen findet eine Umgruppierung der Terme entsprechend den zwei verschiedenen Seriengrenzen statt. Insbesondere ist für die Terme mit $k = 1$ bei kleinen Hauptquantenzahlen die „(1 + 3)-Gruppierung“, bei großen Hauptquantenzahlen die „(2 + 2)-Gruppierung“ realisiert, genau wie es in Ziffer 44 für die Erdalkalien besprochen wurde (insbesondere sind zum Vergleich die p -Terme der Erdalkalien heranzuziehen). Es ist zu erwarten, daß infolge dieser Umgruppierung der Terme die PRESTONSche Regel für die Einzel- g -Werte hier nicht gelten wird, diese vielmehr im allgemeinen von der Hauptquantenzahl abhängen werden. Gesichtspunkte für die theoretische Vorhersage der g -Werte im Grenzfall großer Hauptquantenzahlen finden sich in einer weiteren Arbeit von HUND²⁾ dargelegt. Die g -Summen aller Terme mit gleichem k und j bleiben dagegen bei der Umwandlung erhalten.

¹⁾ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 345. 1925. (Vgl. auch S. GOUDSMIT, l. c. Anm. 2, S. 258.

²⁾ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 296. 1925. — Dasselbst werden auch die Zuordnungsfragen der Umgruppierung diskutiert.

Auch die Summe der Intensitäten aller von einem bestimmten k und j nach einem bestimmten anderen k gehenden Linien scheint einfachen Regeln zu gehorchen¹⁾.

Wir gehen nun dazu über, außer dem Neonspektrum noch ein anderes Beispiel für Spektraltermine mit komplizierterer Komplexstruktur zu besprechen. Und zwar wählen wir als solches gewisse Erdalkaliterme, die angeregten Zuständen des Atomrestes entsprechen. Zuerst wurden von GÖTZE²⁾ gewisse Liniengruppen von Ca, Sr, Ba als Kombinationen der gewöhnlichen Triplet- p -Terme mit neuen Termen erkannt, die als p' -Terme bezeichnet wurden, da sie hinsichtlich der Komplexstruktur (j -Werte 0, 1, 2) und Zeemaneffekte (g -Werte $\frac{0}{0}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{3}{2}$) sich vollkommen wie p -Terme verhielten. Andererseits schienen sie eine neuartige Formulierung der Kombinationsregeln zu verlangen. Schon BOHR³⁾ hat auf Grund der Größe der Terme die Vermutung geäußert, daß es sich hier um stationäre Zustände handelt, bei denen nicht nur das zweite Elektron sich in einem angeregten Zustand befindet, sondern auch das erste Valenzelektron aus seinem normalen Zustand mit $k = 1$ speziell in den niedrigsten Zustand mit $k = 3$ gebracht ist. Dies wurde erstens dadurch nahegelegt, daß beim ionisierten Ca die 3_3 -Bahn des Leuchtelektrons einem metastabilen Zustand entspricht (was jedoch keine notwendige Bedingung für das Auftreten der „gestrichenen“ Terme darstellt). Zweitens deutete die damals nur ungenau bekannte Seriegrenze auf eine solche Anregung des Leuchtelektrons in den gestrichenen Termen hin, was auch von WENTZEL⁴⁾ hervorgehoben wurde. Andererseits schien es auf Grund dieser Annahme schwierig, die Gleichheit der Komplexstruktur und der Zeemaneffekte der neuen p' -Terme mit denen der gewöhnlichen p -Terme in Einklang zu bringen, da die LANDÉ-HEISENBERGSche Verzweigungsregel für diesen Fall (j -Wert des Atomrestes $\frac{3}{2}$ oder $\frac{5}{2}$) ein Triplet-Quintett- und ein Quintett-Septettsystem mit zwei verschiedenen Seriegrenzen erwarten ließ⁵⁾. Auch konnte man so die Kombinationsmöglichkeiten der neuen Terme nicht befriedigend deuten.

Die endgültige Aufklärung des Charakters der neuen Terme brachte eine Arbeit von RUSSELL und SAUNDERS⁶⁾, die eine beträchtliche Erweiterung des Beobachtungsmaterials und die Feststellung zahlreicher weiterer, zu angeregten Zuständen des Atomrestes gehöriger Erdalkaliterme enthielt, sowie die GOUDSMIT-HEISENBERGSche „ l -Klassifikation“ der Spektren und die genaue Formulierung der Bedingungen für das Auftreten normaler Multiplets. Indem RUSSELL und SAUNDERS mehrere höhere Serienglieder zu den „ p' -Termen“ auffanden, konnten sie die Seriegrenze dieser Terme genau ermitteln. Da ihr Abstand von der Seriegrenze der gewöhnlichen p -Terme genau dem Abstand des tiefsten d -Terms vom Normalzustand des betreffenden Erdalkaliions entsprach, konnte kein Zweifel mehr darüber bestehen, daß diese Terme zu einem angeregten Atomrest gehörten, in welchem dessen Valenzelektron in einer Bahn mit $k = 3$ statt mit $k = 1$ gebunden ist. Sodann haben RUSSELL und SAUNDERS zur Darstellung der Komplexstruktur (j -Werte) und Zeemaneffekte der von ihnen festgestellten

1) Vgl. H. B. DORGELO, Physica 1925; ferner über „Schwerpunktsätze“ bei A. LANDÉ u. E. BACK, Zeemaneffekt und Multipletstruktur, S. 12. Berlin 1925.

2) R. GÖTZE, Ann. d. Phys. Bd. 66, S. 285. 1921.

3) N. BOHR, Drei Aufsätze über Spektren und Atombau, 1. Aufl. 1922, Nachtrag.

4) G. WENTZEL, Phys. ZS. Bd. 24, S. 104. 1923; Bd. 25, S. 182. 1924.

5) Vgl. die Diskussion zwischen O. LAPORTE u. G. WENTZEL, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 335. 1925; und A. LANDÉ, ebenda Bd. 27, S. 149. 1924; Bd. 31, S. 339. 1925.

6) H. N. RUSSELL u. F. A. SAUNDERS, Astrophys. Journ. Bd. 61, S. 38. 1925. (Vgl. auch J. B. GREEN u. M. PETERSEN, Astrophys. Journ. Bd. 60, S. 301. 1924, wo „gestrichene“ Singuletterme nachgewiesen werden.)

Terme bereits ein Modell benutzt, das der HEISENBERGSchen Zusammensetzung des Vektors l aus den Beiträgen $l^{(p)} = k^{(p)} - 1$ der einzelnen Elektronen entspricht.

Wir stellen uns hier sogleich auf den allgemeinen, in der vorigen Ziffer dargelegten Standpunkt. Gemäß diesem haben wir bei zwei Valenzelektronen die s -Werte 0 und 1 (Singulets und Triplets) und l -Werte zu erwarten, die sich als ganzzahlige Resultierende aus dem Wert $l^{(1)} = 2$ des Atomrestes und $l^{(2)} = k^{(2)} - 1$ des zweiten Valenzelektrons ergeben. Wir erhalten so folgende Termtabelle:

Tabelle 16. Klassifikation der Erdalkaliterme, die einem d -Term des Atomrestes entsprechen.

$k^{(1)}$	$k^{(2)}$	Termbezeichnung nach RUSSEL, SAUNDERS
3	1	1D_2
3	2	1P_1 1D_2 1F_3 $^3P_{0,1,2}$ $^3D_{1,2,3}$ $^3F_{2,3,4}$
3	3	1S_0 1P_1 1D_2 1F_3 1G_4 3S $^3P_{0,1,2}$ $^3D_{1,2,3}$ $^3F_{2,3,4}$ $^3G_{3,4,5}$

Um eine bestimmte Zuordnung der GÖTZESchen p' -Terme, für die offenbar $s = 1, l = 1$ zu setzen ist, zum k -Wert des Leuchtelektrons (das ist $k^{(2)}$) zu erreichen, müssen noch die Auswahlregeln für die Kombinationen der neuen Terme mit den gewöhnlichen aufgestellt werden. Diese formulierte HEISENBERG¹⁾ folgendermaßen: Bei Sprüngen, wo die Quantenzahlen k zweier Elektronen sich gleichzeitig ändern, gilt für das k des einen der beiden Elektronen $\Delta k = 0, \pm 2$, für das k des anderen $\Delta k = \pm 1$.

Es läßt sich dies zwar nicht streng begründen, jedoch durch folgende, von HEISENBERG angestellte Betrachtung plausibel machen. Offenbar müssen die Übergangsprozesse, bei denen die Quantenzahlen k zweier Elektronen sich ändern, gemäß dem Korrespondenzprinzip durch die gegenseitigen Störungen dieser beiden Elektronen bedingt sein. In erster Näherung treten nun in der gestörten Bewegung eines Elektrons solche neue Frequenzen auf, die dargestellt werden als Summe einer der Frequenzen der ungestörten Bewegung dieses Elektrons und einer in der Störungsenergie Ω auftretenden Frequenz. Es kommt daher wesentlich auf den Ansatz für Ω an. Ist speziell das eine Elektron vom Atomrest weit entfernt, so kann man für Ω den Ansatz machen

$$\Omega = (\mathfrak{E} \mathfrak{P}),$$

wenn \mathfrak{E} die vom äußeren Elektron am Ort des Kernes erzeugte Feldstärke, \mathfrak{P} das elektrische Moment des Atomrestes bedeutet. Da Ω die Frequenzen $\omega_{k^{(1)}} + \omega_{k^{(2)}} + \tau \omega_n$ enthält, folgt bei diesem Ansatz in der Tat durch Anwendung des Korrespondenzprinzips die angegebene Auswahlregel für die k der beiden Elektronen. Diese wird dann auch für den allgemeinen Fall beibehalten, wo das zweite Elektron nicht sehr weit vom Atomrest entfernt ist. Sie scheint sich überdies auch bei den Ergebnissen von MILLIKAN und BOWEN²⁾ im äußersten Ultraviolett zu bestätigen. Nach HEISENBERG läßt es sich ferner rechtfertigen, auch im Fall des gleichzeitigen Sprunges zweier Elektronen die in Ziff. 41 entwickelten Intensitätsregeln für die Fälle $\Delta l = 0$ und $\Delta l = \pm 1$ beizubehalten³⁾.

¹⁾ W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 841. 1925.

²⁾ R. A. MILLIKAN u. J. S. BOWEN, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 14, S. 329. 1925.

³⁾ Unter Zugrundelegung einer anderen Störungsfunktion hat P. EPSTEIN (Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 10, S. 337. 1924) den gleichzeitigen Sprung zweier Elektronen untersucht und gelangt daher zu einem etwas abweichenden Resultat.

Auf Grund dieser Auswahlregel kommt man nun eindeutig zum Resultat, daß die GÖTZESCHEN p' -Terme dem Wert $k^{(2)} = 3$ des äußeren Elektrons zuzuordnen sind. Denn bei den Kombinationen der p' - und der p -Terme springt der $k^{(1)}$ -Wert des inneren Elektrons von 3 nach 1, der des äußeren Elektrons, der im Endzustand gleich 2 ist, muß also um ± 1 springen. Auch die in der Tabelle für $k^{(1)} = 3$, $k^{(2)} = 2$ angegebenen Terme 3P sind von RUSSELL und SAUNDERS beobachtet worden; sie kombinieren mit den gewöhnlichen s - und d -Termen (sie sind mit p'' bezeichnet).

Eine nähere Diskussion der Größe der Triplettaufspaltung dieser Terme ist von RUSSELL und SAUNDERS sowie von HEISENBERG (l. c.) gegeben worden. Bei anwachsender Hauptquantenzahl ist theoretisch eine Umgruppierung der Terme nach den beiden Seriengrenzen, die zum $d_{\frac{3}{2}}$ - und die zum $d_{\frac{5}{2}}$ -Zustand des Atomrestes gehören (Triplet-Quintett- und Quintett-Septettssystem), ähnlich wie beim Neonspektrum zu erwarten. Die zugehörigen Abweichungen der Multiplets vom normalen Verhalten machen sich bei anwachsender Hauptquantenzahl sowohl in der Termordnung wie in den Zeemaneffekten¹⁾ in der Tat bemerkbar. Es ist jedoch auch hier die strenge Gültigkeit der theoretischen g -Summen für alle Hauptquantenzahlen zu erwarten.

Bei den tiefsten Termen, die zu $k^{(1)} = 3$, $k^{(2)} = 3$ gehören, begegnet man besonderen Verhältnissen, da hier die Hauptquantenzahlen der beiden Valenzelektronen gleich und diese äquivalent sind. Dies führt zu der Fragestellung, die den Gegenstand der folgenden Ziffer bildet.

47. Abschluß der Elektronengruppen im Atom und Periodenlängen des natürlichen Systems der Elemente. Bereits in Ziffer 31 wurde bei der BOHRschen Theorie des natürlichen Systems der Elemente darauf hingewiesen, daß aus den Periodenlängen 2, 8, 18, 32, . . . dieses Systems der Schluß zu ziehen ist, daß eine n quantige Elektronengruppe nicht mehr als $2n^2$ Elektronen aufzunehmen befähigt ist. Diese Tatsache wurde als „Abschluß“ der Elektronengruppe bezeichnet. Wir sind dort weiter (bereits im Anschluß an STONER) dazu gelangt, die Zahl der Elektronen in einer abgeschlossenen BOHRschen n_k -Untergruppe als gleich $2(2k - 1)$ anzunehmen.

Den entscheidenden Schritt zur theoretischen Deutung dieser Zahlen hat E. C. STONER²⁾ getan, indem er bemerkte, daß sie übereinstimmen mit der Zahl der Zeemanterme, in welche die Alkaliterme mit dem betreffenden k -Wert im Magnetfeld aufgespalten werden. So zerfällt der s -Term der Alkalien im Feld in zwei Zustände, die beiden p -Terme zusammen in sechs Zustände usw. STONER ging nun in dieser Analogie der Zahl der Elektronen in den abgeschlossenen Gruppen und der Zahl der Zeemanterme (Gewichte) der Alkaliterme noch weiter, indem er entsprechend der Dublettstruktur der Alkaliterme (und der Röntgenterme) eine weitere Zweiteilung der BOHRschen Untergruppen in Teilgruppen vornahm. Er bezeichnet diese Teilgruppen entsprechend der relativistischen Klassifikation der Alkali- und Röntgenterme durch die beiden (bereits früher eingeführten) Quantenzahlen k_1 und k_2 . Bei gegebenem k_1 (dem BOHRschen k) kann k_2 die Werte k_1 und $k_1 - 1$ annehmen, außer bei $k_1 = 1$ (s -Term), wo nur $k_1 = k_2 = 1$ möglich ist. Da ein zu $n(k_1, k_2)$ gehöriger Alkaliterm im Feld in $2k_2$ -Zustände zerfällt, nimmt STONER in der entsprechenden abgeschlossenen Teilgruppe eben $2k_2$ -Elektronen an. Er gelangt

¹⁾ Für diese liegen Präzisionsmessungen von E. BACK (ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 579. 1925) vor. Hinsichtlich der Diskussion dieser Messungen sei auch auf G. WENTZEL (ebenda Bd. 34, S. 730. 1925) verwiesen, wo sich verschiedene, die Klassifikation beobachteter Terme betreffende Bemerkungen finden.

²⁾ E. C. STONER, Phil. Mag. Bd. 48, S. 719. 1924.

auf diese Weise zu folgendem Bild der Edelgaskonfiguration (vgl. hierzu die Tabelle 3 in Ziff. 31):

Tabelle 17. Schema der Edelgaskonfigurationen nach STONER.

Element	Atom-Nr.	Anzahl der n_{k_1, k_2} -Elektronen																							
		1 ₁₁	2 ₁₁	2 ₂₁	2 ₂₂	3 ₁₁	3 ₂₁	3 ₂₂	3 ₃₂	3 ₃₃	4 ₁₁	4 ₂₁	4 ₂₂	4 ₃₂	4 ₃₃	4 ₄₃	4 ₄₄	5 ₁₁	5 ₂₁	5 ₂₂	5 ₃₂	5 ₃₃	6 ₁₁	6 ₂₁	6 ₂₂
Helium . .	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Neon . . .	10	2	2	2	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Argon . . .	18	2	2	2	4	2	2	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Krypton . .	36	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Xenon . . .	45	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	—	—	2	2	4	—	—	—	—	—
Emanation	86	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	4

Diese Gruppeneinteilung der Elektronen im Atom scheint auch, wie unabhängig von STONER auch von MAIN SMITH¹⁾ hervorgehoben wurde, eine Reihe von chemischen Tatsachen besser wiederzugeben als die früher angenommene. In dieser Verbindung seien auch interessante Überlegungen von SWINNE²⁾ über den Ausbau der Zwischenschalen bei den Eisen- und Platinmetallen sowie bei den seltenen Erden erwähnt.

Es hat sich als möglich erwiesen, die STONERSchen Überlegungen zu einer quantentheoretischen Regel zu verallgemeinern, welche das Vorkommen äquivalenter Elektronen im Atom beherrscht und auch über Komplexstruktur (j -Werte) und Zeemanterme von Zuständen, die zu unabgeschlossenen Elektronenschalen gehören, Aufschluß gibt³⁾. Unter äquivalenten Elektronen sind hierbei energetisch gleichwertige Elektronen zu verstehen, denen auch dieselben Quantenzahlen n und k ($\equiv k_1$) zugeordnet sind. Um diese Regel formulieren zu können, betrachten wir den Fall starker Felder und knüpfen zunächst an die vom Standpunkt der relativistischen Auffassung der Komplexstruktur durchgeführte Klassifikation an, bei der jedem Elektron außer n und k (identisch mit k_1) noch die beiden Quantenzahlen $m^{(p)}$ und $\bar{m}^{(p)}$ zugeordnet wurden, die dessen Beitrag zum Impulsmoment bzw. magnetischen Moment parallel dem Feld angeben. Dann gilt die Regel: Es kann niemals zwei oder mehrere äquivalente Elektronen im Atom geben, bei denen in starken Feldern die Werte aller Quantenzahlen n , k , m und \bar{m} übereinstimmen. Ist ein Elektron im Atom vorhanden, für das diese vier individuellen Quantenzahlen bestimmte Werte haben, so ist dieser Zustand „besetzt“. Ferner haben solche Zustände, die durch Vertauschung der Wertepaare (m, \bar{m}) für verschiedene Elektronen mit gleichem n und k auseinander hervorgehen, als identisch zu gelten (im Gegensatz zum Fall verschiedener n und k).

Für ein bestimmtes (durch den Index p bezeichnetes) Elektron kann man statt $m^{(p)}$ und $\bar{m}^{(p)}$ im Anschluß an die l -Klassifikation auch ebensogut die Quantenzahlen $m_s^{(p)}$ und $m_l^{(p)}$ verwenden, die den magnetisch einfachen und den magnetisch doppelten Anteil des Impulsmomentes angeben. Durch die vier individuellen Quantenzahlen n , k , m_s , m_l ist jedes Elektron im Atom eindeutig gekennzeichnet und es kann nicht mehrere Elektronen mit denselben Werten dieser vier Quantenzahlen geben. Die Werte von m_s und m_l des ganzen Atoms erhält man wieder durch unabhängige additive Zusammensetzung der Beiträge der einzelnen Elektronen. Stets lassen sich diese Wertepaare (m_s, m_l) des ganzen Atoms so in Reihen ordnen, daß sie gemäß

$$-s \leq m_s \leq s, \quad -l \leq m_l \leq l$$

¹⁾ MAIN SMITH, Chemistry and atomic structure, London 1924.

²⁾ R. SWINNE, ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 417. 1925.

³⁾ Vgl. W. PAULI JR., ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 765. 1925.

verschiedenen, bei Abwesenheit des Feldes vorhandenen, durch (s, l) charakterisierten Zuständen zugehören, derart, daß die möglichen j -Werte durch (vektorielles) Zusammensetzen von s und l entstehen. Auch gilt für Terme mit gleichem n , k und m (des ganzen Atoms) beim Übergang zu schwachen Feldern die allgemeine LANDÉsche Form der magnetischen Summenregel.

Gehen wir nun zur Besprechung der Folgerungen aus dieser Regel über, so sehen wir zunächst, daß das Resultat von STONER (und damit die Periodenlängen 2, 8, 18, 32, . . . im natürlichen System) in dieser Regel unmittelbar enthalten ist. Denn es kann offenbar bei gegebenem n und k nicht mehr äquivalente Elektronen im Atom geben, als die Anzahl der zugehörigen Wertepaare (m, \bar{m}) beträgt, das ist $2(2k - 1)$.

Wir untersuchen nun ferner den Fall, daß aus einer abgeschlossenen Gruppe ein Elektron entfernt wird, wie er in den Röntgenspektren zutage tritt. Ist dasjenige Wertepaar (m, \bar{m}) bzw. (m_s, m_l) vorgegeben, für welches kein Elektron in der betrachteten Schale vorhanden ist — wir sprechen dann von den „Lückenwerten“ (m_s, m_l) —, so müssen sich offenbar die übrigen Elektronen eindeutig auf die übrigen Wertepaare (m_s, m_l) verteilen, und die Summe dieser besetzten m_s - bzw. m_l -Werte ist offenbar entgegengesetzt gleich dem Lückenwert m_s bzw. m_l . Hieraus folgt leicht die Gleichheit der Werte von m_s und m_l für das ganze Atom im betrachteten Fall, wo ein Elektron aus einer abgeschlossenen Gruppe entfernt ist, mit dem Fall des Vorhandenseins eines einzigen Atoms in dieser Gruppe. Hiermit ist auch die Behandlungsweise des Neonatomrestes in der vorigen Ziffer gerechtfertigt. Allgemein läßt sich zeigen, daß es zu jeder Anordnung der Elektronen eine konjugierte Anordnung gibt, bei der die Lückenwerte (m_s, m_l) mit den besetzten Werten (m_s, m_l) vertauscht sind. Die Elektronenzahlen solcher konjugierter Anordnungen ergänzen einander zur Anzahl der Elektronen im abgeschlossenen Zustand der betreffenden Gruppe bzw. Teilgruppe, während die (s, l) - und j -Werte einander gleich sind¹⁾.

Betrachten wir ferner die Möglichkeiten für die äquivalente Bindung zweier Elektronen mit $k = 1$ (wie sie im Normalzustand der Erdalkalien realisiert ist), so haben wir hier nur zwei Wertepaare $(m_s = \frac{1}{2}, m_l = 0)$ und $(m_s = -\frac{1}{2}, m_l = 0)$ zur Verfügung. Es muß daher notwendig das eine dieser Wertepaare vom einen, das andere dieser Wertepaare vom anderen Elektron angenommen werden, und wir haben für das ganze Atom nur die eine Möglichkeit $m_s = m_l = 0$. Diese entspricht dem Singulett-S-Term mit $j = 0$, und es ist daher auch die Erklärung gegeben für das Ausfallen des Triplet-s-Terms (mit $j = 1$) mit derselben Hauptquantenzahl wie der Normalzustand, der bei den Erdalkalien ausnahmslos festzustellen ist (vgl. Ziff. 30 und 32).

Von besonderem Interesse ist es, die Entwicklung der Elektronengruppe mit $k = 2$ (bei abgeschlossener Untergruppe mit $k = 1$, zwei Elektronen) zu verfolgen. Die Durchführung der Regel ergibt hier bei Zugrundelegung der l -Klassifikation die in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellten Terme.

Man sieht hierin auch die früher besprochene Reziprozität, indem die Mannigfaltigkeit der Terme für 2 und 4 Elektronen sowie die für 1 und 5 Elektronen übereinstimmt. Der Fall

Tabelle 18. Spektraltermine der un abgeschlossenen Untergruppe mit $k = 2$.

Zahl der äquivalenten Elektronen mit $k=2$	Terme
1	${}^2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$
2	1S_0 ${}^2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$ 1D_1 ${}^3P_{0,1,2}$
3	${}^2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$ ${}^2D_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}}$ ${}^4S_{\frac{3}{2}}$
4	1S_0 ${}^2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$ 1D_1 ${}^3P_{0,1,2}$
5	${}^2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$
6	1S_0

¹⁾ Vgl. W. PAULI JR., ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 765. 1925.

von 4 Elektronen mit $k = 2$ ist bei Sauerstoff realisiert, wo in der Tat ein P -Triplet (und zwar ein energetisches „verkehrtes“ Triplet) beobachtet ist¹⁾. Die Terme 1S_0 und 1D_1 sind in diesem Fall noch nicht aufgefunden, wohl aber sind im Falle von zwei Elektronen mit $k = 2$, der bei Pb und Sn realisiert ist, von SPONER²⁾ und GROTRIAN³⁾ alle fünf in der Tabelle angegebenen Terme (zwei mit $j = 0$, zwei mit $j = 1$, einer mit $j = 2$) aufgefunden worden. Die Anordnung dieser Terme entspricht hier keineswegs mehr dem Fall normaler Multiplets, doch stimmen die g -Werte des Termes mit $j = 2$ ($g = \frac{3}{2}$) und die Summe der g -Werte der beiden Terme mit $j = 1$ ($\sum g = \frac{5}{2}$) mit den theoretisch erwarteten überein.

Ein weiteres Beispiel, das bei den GÖTZESCHEN p' -Termen kleinster Hauptquantenzahl realisiert ist (s. Ziff. 46), ist das zweier äquivalenter Elektronen mit $k = 3$. Hier erhält man die Terme

$${}^1S_0 \quad {}^1D_2 \quad {}^1G_4 \quad {}^3P_{012} \quad {}^3F_{234}$$

(vgl. dagegen die viel zahlreicheren Terme bei Vorhandensein zweier nicht-äquivalenter Elektronen mit $k = 3$). Die theoretisch ausgeschlossenen Terme sind in der Tat von RUSSELL und SAUNDERS nicht beobachtet worden⁴⁾).

Die in dieser Ziffer bisher besprochenen theoretischen Grundlagen gestatten zunächst nur die Anzahl der j -Werte und g -Summen der Terme einer bestimmten unabgeschlossenen Elektronenschale anzugeben, erlauben jedoch keine Aussagen über die energetische Anordnung der Terme. Gewisse allgemeine Regeln über die letztere wurden von SOMMERFELD⁵⁾ und HUND⁶⁾ angegeben, insbesondere ist zu bemerken, daß von den Multiplets konjugierter Elektronenschalen, die zur Schale mit geringerer Elektronenzahl gehörigen energetisch regelrecht, die Multiplets der anderen Anordnung dagegen „verkehrt“ (größeres j , kleinere Energie) zu sein pflegen. (Bei den Röntgenspektren ist dies ohne weiteres klar.) In der letztgenannten Arbeit von HUND ist eine eingehende Untersuchung der Spektren der Elemente von Sc bis Ni vom Standpunkt der l -Klassifikation und der hier besprochenen Regel für das Vorkommen äquivalenter Elektronen im Atom durchgeführt. Diese Regel erwies sich als ausnahmslos erfüllt, und es ergaben sich bestimmte Werte der Quantenzahlen n_k für die Elektronen im Normalzustand dieser Atome, die im besten Einklang mit der BOHRSCHEM Theorie des natürlichen Systems der Elemente stehen.

In prinzipieller Hinsicht sei noch hervorgehoben, daß die STONERSCHE Unterteilung der BOHRSCHEM n_k -Untergruppen (zum mindesten bei unabgeschlossenen Untergruppen) mit Vorsicht gehandhabt werden muß. Sind nämlich, im Sinne des in Ziff. 45 eingeführten Vektormodelles gesprochen, die relativistischen Orientierungskräfte der Vektoren $s^{(p)}$ und $l^{(p)}$ der einzelnen Elektronen nicht groß gegen die elektrischen Orientierungskräfte zwischen den Vektoren $s^{(p)}$ (bzw. $l^{(p)}$) untereinander, so würden durch diese Unterteilung ihrer Struktur nach zusammengehörige Terme auseinander gerissen werden, ähnlich wie das Einfach- und Triplettsystem der Erdalkalien durch die relativistische n_{k_1, k_2} -Klassifikation jedes einzelnen Elektrons in zwei Termpaare auseinandergerissen werden. Von einer weiteren Ausbildung des genannten Vektormodelles auch für den Fall mehrerer äquivalenter Elektronen dürften weitere theoretische

1) J. J. HOPFIELD, Astrophys. Journ. Bd. 59, S. 114. 1924; O. LAPORTE, Naturwissensch. Bd. 12, S. 598. 1924.

2) H. SPONER, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 19. 1925.

3) H. GIESELER u. W. GROTRIAN, ZS. f. Phys., Bd. 34, S. 374. 1925.

4) Vgl. hierzu auch G. WENTZEL, ZS. f. Phys. l. c. Anm. 1, S. 267.

5) A. SOMMERFELD, Phys. ZS. Bd. 26, S. 70. 1925.

6) F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 345. 1925.

Aufschlüsse über die Anordnung der Terme in komplizierteren Spektren zu erhoffen sein.

48. Beziehungen der Zeemaneffekte zu anderen magnetischen Erscheinungen. Am Schluß dieses Kapitels mögen noch die Beziehungen der Zeemaneffekte zu anderen magnetischen Phänomenen kurz besprochen werden. Da sind zunächst die magnetomechanischen Effekte zu nennen. Zuerst hat RICHARDSON¹⁾ darauf hingewiesen, daß nach der Vorstellung der Elektronentheorie, gemäß welcher der Magnetismus eines Atoms durch rotierende elektrische Ladungen erzeugt wird, mit jeder Änderung der Magnetisierung eines para- oder ferromagnetischen Körpers das Auftreten eines mechanischen Drehimpulses verknüpft sein muß. Man kann sich nämlich vorstellen, daß bei der Änderung der Richtungen der Atomachsen, die bei einer Magnetisierung des festen Körpers erfolgt, die zugehörige Änderung des resultierenden Impulsmomentes aller dieser Atome durch das Einsetzen einer entsprechenden Drehung des starren Gerüsts des Körpers als Ganzes kompensiert wird.

Durch Messung des bei einer bestimmten Magnetisierung M auftretenden mechanischen Impulsmomentes P des magnetischen festen Körpers kann also direkt das Verhältnis von magnetischem Moment und Impulsmoment eines einzelnen Atoms, das mit $\frac{M}{P}$ übereinstimmen muß, bestimmt werden. Da wir gemäß unseren heutigen Kenntnissen über den Atombau eine praktisch merkliche Beteiligung der positiven Elektrizität an der Entstehung des Atommagnetismus nicht annehmen können, wäre gemäß der Elektronentheorie für dieses Verhältnis der Wert

$$\frac{M}{P} = \frac{e}{2m_0c}$$

zu erwarten, wenn e und m_0 Ladung und Masse des Elektrons bedeuten. In der Tat konnten EINSTEIN und DE HAAS²⁾ das Auftreten eines Drehimpulses der erwarteten Größenordnung bei der Magnetisierung durch eine geeignete Anordnung experimentell nachweisen.

Dieser magnetische Dreheffekt wurde seither von einer Reihe von Verfassern genauer quantitativ untersucht³⁾ und es kann wohl als gesichertes Erfahrungsergebnis angesehen werden, daß bei Eisen und Nickel $\frac{M}{P}$ nicht gleich ist dem angegebenen klassischen Wert, sondern genau doppelt so groß.

Ähnliches gilt von dem zum genannten Effekt inversen Effekt, der Erzeugung einer Magnetisierung eines Körpers durch mechanische Rotation. Diese kann nämlich verglichen werden mit der Wirkung eines solchen äußeren Feldes H , das dieselbe Magnetisierung des Körpers bewirkt wie die mechanische Rotation mit der Winkelgeschwindigkeit ω . Die Bewegung der Elektronen eines Atoms ist hierbei als relativ zum starren Gerüst des festen Körpers völlig bestimmt zu denken. Es muß dann gelten

$$MH = P\omega,$$

wenn M und P magnetisches und mechanisches Moment eines Atoms bedeuten. Indem man etwa die durch mechanische Rotation mit bekannter Winkelgeschwin-

¹⁾ O. RICHARDSON, Phys. Rev. Bd. 26, S. 248. 1908.

²⁾ A. EINSTEIN u. DE HAAS, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 17, S. 152. 1915; Bd. 18, S. 173. 1916.

³⁾ E. BECK, Ann. d. Phys. Bd. 60, S. 109. 1919; H. ARVIDSSON, Phys. ZS. Bd. 21, S. 88. 1920; A. P. CHATTOCK u. L. F. BATES, Phil. Trans. Bd. 223, S. 257. 1922; W. SUCKSMITH u. L. F. BATES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 104, S. 499. 1923.

digkeit ω erzeugte Magnetisierung des Materiales durch ein äußeres Feld H kompensiert, dessen Stärke gemessen wird, kann man wieder $\frac{M}{P}$ bestimmen. Die Auffindung und quantitative Bestimmung dieses inversen magnetomechanischen Effektes durch BARNETT¹⁾ führte wieder auf einen Wert von $\frac{M}{P}$, der genau doppelt so groß ist als der klassische Wert.

Diese Anomalie der magnetomechanischen Effekte läßt sich nun, wie LANDÉ²⁾ hervorgehoben hat, in einfache Verbindung bringen mit der Anomalie der Zeemaneffekte. Denn die Termanalyse der letzteren führte ja gerade dazu, für das Verhältnis von magnetischem und mechanischem Moment eines Atoms in jedem Quantenzustand einen Wert anzunehmen, der sich vom klassischen Wert $\frac{e}{2m_0c}$ um den Aufspaltungsfaktor g unterscheidet. Das Resultat der magnetomechanischen Versuche bedeutet also, daß in den untersuchten Substanzen sich die (evtl. ionisierten) Metallatome in einem Zustand mit $g = 2$ befinden. Dieser Wert $g = 2$ trat stets auf bei den s -Termen der normalen Multiplets. Auffallend ist, daß bei den magnetomechanischen Versuchen bisher niemals andere g -Werte als $g = 2$ in Erscheinung traten.

Auf die Bedeutung der Ablenkung von Atomstrahlen durch inhomogene Magnetfelder, wie sie von STERN und GERLACH ausgeführt wurde, ist bereits in Ziff. 11 hingewiesen worden. Diese Versuche, die eine direkte Bestätigung der Richtungsquantelung gebracht haben, gestatten eine unmittelbare Absolutbestimmung von Zeemantermen.

Wir gehen nun dazu über, die Ergebnisse der direkten Messungen von paramagnetischen Suszeptibilitäten in Verbindung mit der Quantentheorie des Atombaus zu besprechen. Zu diesem Zweck gehen wir zunächst aus von der LANGEVINSCHEN Theorie des Paramagnetismus³⁾. Hat das einzelne Atom (oder Molekül) einer Substanz von Haus aus ein nichtverschwindendes magnetisches Moment der Größe M , so wird bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes, wenn man von der Wechselwirkung der Moleküle absehen kann, dennoch im ganzen kein Moment vorhanden sein, da alle Orientierungen der magnetischen Achsen der Moleküle gleich wahrscheinlich sein werden. Tritt jedoch ein äußeres Feld der Stärke H hinzu, so entspricht der parallelen Lage der Molekülachsen zum Feld eine kleinere Energie, also im Wärmegleichgewicht eine größere Wahrscheinlichkeit als der antiparallelen Lage. Ist allgemein Θ der Winkel zwischen Atomachse und Feldachse, so ist die Energie des Atoms im Feld gegeben durch

$$E = -MH \cos \Theta,$$

also die Wahrscheinlichkeit, daß dieser Winkel zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$ liegt, nach BOLTZMANN im Wärmegleichgewicht bei der Temperatur T gleich

$$dW = C e^{\frac{MH}{kT} \cos \Theta} \sin \Theta d\Theta, \quad (94)$$

worin sich die Konstante C aus der Bedingung

$$\int_{\Theta=0}^{\Theta=\pi} dW = 1$$

¹⁾ J. S. BARNETT, Phys. Rev. Bd. 6, S. 239. 1915; Bd. 10, S. 7. 1917; Phys. ZS. Bd. 24, S. 14. 1923.

²⁾ A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 398. 1921; vgl. auch die Darstellung bei A. LANDÉ u. E. BACK, Zeemaneffekt und Multipletstruktur, § 21.

³⁾ Vgl. Bd. XV dieses Handbuchs.

bestimmt. Wenn $\frac{MH}{kT}$ klein ist, kann man dies ersetzen durch

$$dW = \left(1 + \frac{MH}{kT} \cos \Theta\right) \cdot \frac{1}{2} \sin \Theta d\Theta. \quad (94')$$

Für den Mittelwert des magnetischen Momentes eines Atoms in der Feldrichtung erhalten wir daher

$$\overline{M} = \int_{\Theta=0}^{\Theta=\pi} M \cos \Theta dW = \frac{M^2 H}{kT} \int_0^\pi \cos^2 \Theta \cdot \frac{1}{2} \sin \Theta d\Theta.$$

Das Integral ist gleich dem Mittelwert $\overline{\cos^2 \Theta}$ über alle Orientierungen, das ist gleich $\frac{1}{3}$, also kommt

$$\overline{M} = \frac{1}{3} \frac{M^2 H}{kT},$$

und für die magnetische Suszeptibilität χ , den Quotienten aus Magnetisierung pro Volumeinheit und äußerer Feldstärke

$$\chi = \frac{1}{3} \frac{M^2}{kT} N, \quad (95)$$

wenn N die Zahl der Moleküle pro Volumeinheit bedeutet. In dieser LANGEVIN'schen Formel ist das CURIE'sche Gesetz der umgekehrten Proportionalität von χ mit der Temperatur enthalten.

Auf Grund dieser LANGEVIN'schen Formel hat man nun die magnetischen Momente verschiedener paramagnetischer Substanzen (fester Körper, Flüssigkeiten und Gasen) aus den Beobachtungen der magnetischen Suszeptibilität berechnet. Auf diesem Wege glaubte WEISS¹⁾ aus seinen Versuchsergebnissen schließen zu können, daß die magnetischen Momente aller Atome und Moleküle, bei denen sie überhaupt von Null verschieden sind, stets Multipla einer bestimmten Einheit seien, die für das Mol gerechnet

$$M_W = 1123 \text{ absolute Einheiten}$$

beträgt. Quantentheoretisch wäre jedoch zunächst eine andere Einheit zu erwarten, nämlich ein „BOHR'sches Magneton“

$$M_B = \frac{eh}{4\pi m_0 c} = 5584 \text{ abs. Einh. pro Mol.}$$

Da das Impulsmoment eines Atoms stets ein ganzzahliges oder halbzahliges Multiplum von $\frac{h}{2\pi}$ ist $\left(P = j \frac{h}{2\pi}\right)$ und das Verhältnis von magnetischem und mechanischem Moment sich vom klassischen Wert $\frac{e}{2m_0 c}$ noch um den LANDÉ'schen Faktor g unterscheidet, sollte nämlich gelten

$$M = gj M_B.$$

Die magnetischen Momente der Atome sind als einfache rationale Vielfache des BOHR'schen Magnetons zu erwarten, soweit die g -Werte einfache rationale Zahlen sind. Das Verhältnis von M_B und M_W beträgt 4,97.

Indessen sprechen viele Gründe dafür, dem WEISS'schen Magneton überhaupt keine physikalische Realität zuzusprechen. Erstens ergeben die Versuche

¹⁾ P. WEISS, Phys. ZS. Bd. 12, S. 935. 1911. Der jetzige Standpunkt dieses Forschers ist in Journ. de phys. Bd. 5, S. 129. 1924 dargelegt.

(abgesehen vom Fall der Sättigungsmagnetisierung fester Körper, wo jedoch die WEISSsche Annahme des Parallelstehens der magnetischen Achsen aller Atome als äußerst fraglich anzusehen ist) keine Unterschreitung des BOHRschen Magnetons und vielfach sogar sehr hohe Zahlen von WEISSschen Magnetonen (die zwischen 15 und 25 liegen). Zweitens läßt sich die Regel, daß alle Magnetonenzahlen ganze Multipla der WEISSschen Einheit seien, keineswegs allgemein aufrechterhalten (z. B. ist bei Co-Salzlösungen 24,5 als Magnetonenzahl gemessen worden). Schließlich kann vom Standpunkt der Quantentheorie der Zahlenfaktor $\frac{1}{3}$ der LANGEVINSchen Formel nicht als allgemein zutreffend angesehen werden, so daß die gemäß dieser Formel aus den Beobachtungen errechneten Zahlenwerte für die magnetischen Momente im allgemeinen der direkten physikalischen Bedeutung entbehren¹⁾. Ist nämlich Richtungsquantelung vorhanden, so kann Θ nicht alle möglichen Werte annehmen, und der Mittelwert $\overline{\cos^2 \Theta}$, der in der Ableitung der LANGEVINSchen Formel auftritt, darf nicht mehr gleich $\frac{1}{3}$ gesetzt werden. Wir sind deshalb geneigt, die WEISSsche Einheit als eine gänzlich zufällige und physikalisch bedeutungslose Zahl anzusehen. Wenn wir sie im folgenden bei der Diskussion der Versuchsergebnisse teilweise verwenden, so geschieht dies nur, um den Zusammenhang mit der vorliegenden Literatur aufrechtzuerhalten.

Eine strenge Durchführung der Theorie der paramagnetischen Suszeptibilität bei Vorhandensein von Richtungsquantelung ist vorläufig nur im Fall einatomiger Substanzen und bei Vernachlässigbarkeit der Wechselwirkungskräfte zwischen verschiedenen Atomen möglich. In diesem Fall sei j die (halb- oder ganzzahlige) Impulsquantenzahl, und die magnetische Quantenzahl m durchlaufe die (zugleich mit j halb- oder ganzzahligen) Werte von $-j$ bis $+j$. Dann ist die Energieänderung des Atoms im Felde bei gegebenem m gleich

$$E_m = - m g M_B H,$$

wenn g den Aufspaltungsfaktor und M_B wieder das BOHRsche Magneton bedeutet, da $M_B H = h o_H$ ist. Ferner ist die Komponente des magnetischen Momentes parallel dem Felde bei dieser quantenmäßig erlaubten Orientierung des Atoms offenbar gleich $m g M_B$. Nun haben wir an Stelle der kontinuierlichen BOLTZMANNschen Verteilung (94) die diskontinuierliche zu setzen

$$W_m = C e^{-\frac{E_m}{kT}} = C e^{m \frac{g M_B H}{kT}}, \quad (96)$$

worin sich C bestimmt aus

$$\sum_{m=-j}^{+j} W_m = 1.$$

Ist $g M_B H$ klein gegen kT , so kann hierfür wieder gesetzt werden

$$W_m = \frac{1}{2j+1} \left(1 + m \frac{g M_B H}{kT} \right), \quad (96')$$

worin C bereits aus der angegebenen Bedingung bestimmt wurde (es ist $2j+1$

¹⁾ Auf diesen Umstand ist zuerst hingewiesen bei W. PAULI JR., Phys. ZS. Bd. 21, S. 615. 1920. — Die dort gegebene Anwendung der Theorie zur Bestimmung der Momente der paramagnetischen Gase NO und O₂ kann jedoch nicht als quantitativ endgültig angesehen werden. Auch sind die Ergebnisse des anomalen Zeemaneffektes dort noch nicht berücksichtigt. Zur Ergänzung vgl. A. SOMMERFELD, ZS. f. Phys. Bd. 19, S. 221. 1923, ferner die Darstellung in dessen Buch Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl. 1924.

gleich der Anzahl der möglichen m -Werte). Wir erhalten daher für das mittlere Moment eines Atoms in der Feldrichtung

$$\overline{M} = \sum_m W_m m g M_B = \frac{(g M_B)^2 H}{k T} \cdot \frac{1}{2j+1} \sum_{m=-j}^{+j} m^2.$$

Der Wert dieser Summe ist gleich $\frac{j(j+1)(2j+1)}{3}$, so daß sich ergibt

$$\overline{M} = \frac{(g M_B)^2 H}{k T} \cdot j(j+1)$$

und für die Suszeptibilität χ :

$$\chi = \frac{1}{3} \frac{(g M_B)^2 j(j+1)}{k T} N. \quad (97)$$

Führen wir also ein gemäß der ursprünglichen LANGEVINSchen Formel (95) berechnetes scheinbares magnetisches Moment M' ein gemäß

$$\chi = \frac{1}{3} \frac{M'^2}{k T} N, \quad (95')$$

so ist das Ergebnis der Quantenstatistik, wie durch Vergleich von (95') und (97) zu ersehen ist, das folgende:

$$M' = g \sqrt{j(j+1)} M_B. \quad (98)$$

Bemerkt sei noch, daß die gegebene energetische Ableitung auch geometrisch interpretiert werden kann, indem man in den einzelnen Quantenzuständen $\cos \Theta = \frac{m}{j}$ und ferner das wahre magnetische Moment $M = g j M_B$ einführt. Es wird dann $\overline{\cos^2 \Theta} = \frac{1}{3} \frac{j+1}{j}$, und setzt man diesen Wert für $\overline{\cos^2 \Theta}$ und den Wert $M = g j M_B$ für das Moment in die allgemeine Formel

$$\overline{M} = \overline{\cos^2 \Theta} \frac{M^2 H}{k T}$$

ein, so erhält man ein mit (98) übereinstimmendes Resultat.

Das einfachste Anwendungsbeispiel für die Formel (98) wären einatomige paramagnetische Gase, z. B. die Dämpfe der Alkalimetalle, für welche die Richtungsquantelung und Größe des magnetischen Momentes (1 BOHRsches Magneton) durch die Versuche von STERN und GERLACH direkt nachgewiesen ist. Hier wäre in (98) $g = 2$, $j = \frac{1}{2}$ zu setzen, so daß M' gleich wird $\sqrt{3} \overline{M_B}$. Leider liegen für diesen Fall noch keine Messungen der paramagnetischen Suszeptibilität vor. Von zweiatomigen paramagnetischen Gasen sind die Suszeptibilitäten von O_2 und NO gut bekannt, doch läßt sich eine einwandfreie Theorie für diesen Fall noch nicht geben.

In letzter Zeit viel diskutiert wurden vom Standpunkt der hier besprochenen Theorie aus die magnetischen Messungen an Lösungen von Metallsalzen. Diese sind in den Lösungen dissoziiert, und das magnetische Moment des Metallions ist es, das hier den Paramagnetismus der Lösung bedingt und das nach Berücksichtigung der Korrektur wegen des Diamagnetismus des Anions, des Dissoziationsgrades und evtl. vorhandener Bildung von komplexen Ionen, zunächst gemäß (95') als scheinbares Moment M' aus der beobachteten Suszeptibilität zu berechnen ist. Erweist sich für diese das CURIESche Gesetz als gültig, so ist

damit zugleich der Nachweis erbracht, daß man es praktisch nur mit einem einzigen Quantenzustand des Ions (dem Normalzustand) zu tun hat, da bei Veränderung der Temperatur sich andernfalls das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Quantenzuständen des Metallions, zu denen auch verschiedene Werte des magnetischen Momentes gehören, verschieben müßte.

Wie bereits in Ziffer 31 bei der Diskussion der BOHRschen Theorie des periodischen Systems erwähnt wurde, haben solche Konfigurationen, die abgeschlossenen Elektronenschalen (Edelgasschale oder Achtzehnerschale) entsprechen, stets den resultierenden Impuls Null ($j = 0$) und daher auch kein resultierendes magnetisches Moment. (Dies ist auch im Einklang mit den in der vorigen Ziffer entwickelten Anschauungen über den Schalenabschluß.) Wenn nun keine innere Elektronengruppe in Ausbildung begriffen ist, haben die in den Salzlösungen auftretenden chemischen Ionen stets eine solche abgeschlossene Konfiguration (z. B. bei den Alkali- und Erdalkalitionen die Edelgaskonfiguration), die betreffenden Lösungen sind also diamagnetisch. Paramagnetische, in Lösungen auftretende Ionen, haben nur die Elemente der Eisen-, Palladium- und Platinmetalle sowie die seltenen Erden¹⁾. Die Kenntnis der magnetischen Momente der Ionen dieser Elemente ist deshalb für die Kenntnis des Ausbaues der „Zwischenschalen“ im einzelnen von großem Interesse.

Die Anwendung der Formel (98) zur Darstellung der aus den Beobachtungen entnommenen Werte von M' ist offenbar nur möglich, wenn die Werte von g und j im Normalzustand des betreffenden Ions bekannt sind. Der zuverlässigste Weg zur Prüfung der Theorie wäre daher der, diese g - und j -Werte aus Messungen der Zeemaneffekte in den betreffenden Funkenspektren zu ermitteln. Dies wäre auch deshalb geboten, weil es von vornherein nicht als völlig sicher erscheint, ob in Lösungen wirklich noch Richtungsquantelung der Ionen gegen das äußere Feld vorhanden ist und eine evtl. Bestätigung der Formel (98) umgekehrt erst das Vorhandensein von Richtungsquantelung magnetischer Ionen in Lösungen wahrscheinlich machen würde. Leider sind jedoch bisher noch für keinen Fall, wo die paramagnetische Suszeptibilität einer Lösung gemessen ist, auch die Zeemanterme des Funkenspektrums des betreffenden Metallions bekannt.

Daher ist man heute noch auf den sehr unsicheren Weg angewiesen, spezielle Annahmen über die Werte von g und j zur Interpretation der magnetischen Messungen zu machen. Zunächst haben EPSTEIN²⁾ und GERLACH³⁾ und insbesondere SOMMERFELD⁴⁾ zu zeigen versucht, daß man auf Grund der Formel (98) bei zahlreichen Ionen der Eisenmetalle Übereinstimmung mit der Erfahrung erhält, wenn man $g = 2$ setzt und über die j -Werte in sinngemäßer Weise und im Einklang mit dem RYDBERGSchen Wechselsatz verfügt. Wie von verschiedenen Verfassern hervorgehoben wurde, dürfte der Wert $g = 2$ jedoch kaum in dem Umfang zutreffend sein, wie dies zunächst vorausgesetzt wurde⁵⁾. Am meisten Vertrauen verdienen wohl die Überlegungen von HUND⁶⁾ über den Magnetismus der dreiwertigen Ionen der seltenen Erden. Diese bestehen sehr wahrscheinlich

¹⁾ Eine Zusammenfassung der Werte der scheinbaren Momente M' der Ionen dieser Metalle aus den vorliegenden Messungen ist von B. CABRERA, Journ. de phys. Bd. 3, S. 443. 1922 gegeben. Vgl. auch W. GERLACH, Ergebnisse der exakt. Naturw. Bd. 2, S. 124. 1923. Für die seltenen Erden außerdem noch von ST. MEYER, Phys. ZS. Bd. 26, S. 51. 1925.

²⁾ P. EPSTEIN, Science Bd. 57, S. 532. 1923.

³⁾ W. GERLACH, Phys. ZS. Bd. 24, S. 275. 1923.

⁴⁾ A. SOMMERFELD, Phys. ZS. Bd. 24, S. 360. 1923; ZS. f. Phys. Bd. 19, S. 221. 1923; Ann. d. Phys. Bd. 73, S. 209. 1924.

⁵⁾ Vgl. hierzu J. DORFMANN, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 286. 1924; J. TAMM, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 582. 1925; E. C. STONER, Phil. Mag. Bd. 49, S. 1289. 1925.

⁶⁾ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 885. 1925.

neben den abgeschlossenen ein-, zwei- und dreiquantigen Schalen nur aus 4_4 -Elektronen. Außer dieser Annahme setzt HUND stets „normale“ [d. h. die LANDÉsche Formel (51) befolgende] g -Werte voraus und wendet die „ l -Klassifikation“ sowie die in der vorigen Ziffer besprochene Regel über das Vorkommen äquivalenter Elektronen im Atom auf den vorliegenden Fall an. Er benötigt dann allerdings noch weitere Annahmen darüber, welche Multiplets (s - und l -Werte) am tiefsten liegen, die vielleicht in Einzelfällen noch Ausnahmen erleiden, im allgemeinen aber wohl zutreffen dürften.

Die Übereinstimmung der erhaltenen Zahlen mit der Erfahrung ist im allgemeinen gut, nur bei Sm^{+++} und Eu^{+++} scheinen die über den Normalzustand eingeführten speziellen Annahmen nicht zuzutreffen. Daß die Magnetonenzahl bei wachsender Atomnummer zwei Maxima (mit dem dazwischenliegenden Minimum bei Sm und Eu) aufweist, hängt mit der STONERSchen Unterteilung der 4_4 -Gruppe in die beiden Untergruppen 4_{43} und 4_{44} zusammen, von denen die erste gerade bei Eu^{+++} als abgeschlossen zu erwarten ist.

Wenn man bei der Deutung der magnetischen Messungen auch noch nicht zu in jeder Hinsicht gesicherten Ergebnissen gelangen konnte, so scheinen die bisher erreichten theoretischen Resultate doch zu der Hoffnung zu berechtigen, daß sich schließlich eine Bestätigung des BOHRschen Magnetons und überdies wertvolle Aufschlüsse über die einzelnen Stadien der Ausbildung innerer Elektronengruppen (Zwischenschalen) ergeben werden.

Endlich sei noch auf ein spektroskopisches Phänomen hingewiesen, welches auch für die Deutung der beobachteten Zeemaneffekte von Bedeutung ist. Wie seit langem bekannt ist, weisen zahlreiche Spektrallinien, namentlich der schwereren Elemente eine Hyperfeinstruktur auf, indem sie sich als aus mehreren Einzellinien, sog. Trabanten, bestehend erweisen¹⁾. Diese fallen nicht unter das durch die bekannte Systematik beschriebene Schema der Komplexstruktur, und ihr Auftreten scheint auch in keiner einfachen Beziehung zur Stellung des betreffenden Elementes im periodischen System zu stehen. Die Hyperfeinstruktur äußert sich auch im Zeemaneffekt, indem in solchen Fällen Zeemantypen auftreten, die gänzlich verschieden sind von den auf Grund der Seriensystematik zu erwartenden; die letzteren stellen sich erst als Endresultat einer dem Paschen-Backeffekt ähnlichen Verwandlung bei wachsender Feldstärke ein, wenn die Zeemanaufspaltung groß geworden ist gegenüber dem Trabantenabstand²⁾. Bestimmte theoretische Aussagen über die Natur dieser Hyperfeinstruktur werden erst möglich sein, wenn diese vollständig in Spektralterme geordnet sein wird, wozu erst vorläufige Ansätze vorliegen³⁾. Gewisse Anzeichen scheinen jedoch dafür zu sprechen, daß sich hier bereits die feinere Struktur des Kernes, und zwar das Vorhandensein eines nicht verschwindenden resultierenden Impulsmomentes des Kernes, geltend macht⁴⁾.

¹⁾ Von neuerer Literatur sei angeführt: H. NAGAOKA, Y. SUGIURA u. T. MISHINA, Japan. Journ. of Phys. Bd. 2, S. 124 u. 167. 1923; R. W. WOOD, Phil. Mag. Bd. 50, S. 761. 1925.

²⁾ H. NAGAOKA u. T. TAKAMINE, Phil. Mag. Bd. 27, S. 333. 1914 u. Bd. 29, S. 241. 1915; E. BACK, Ann. d. Phys. Bd. 70, S. 333. 1923 (insbes. S. 366–369).

³⁾ G. JOOS, Phys. ZS. Bd. 26, S. 357. 1925; R. C. CHENAULT u. A. E. RUARK, Phil. Mag. Bd. 50, S. 937. 1925.

⁴⁾ W. PAULI JR., Naturwissensch. Bd. 12, S. 741. 1924.

Übersicht über Bezeichnungen der Terme und Quantenzahlen.

In der untenstehenden Tabelle sind zunächst die Bezeichnungen der Quantenzahlen, wie sie in diesem Kapitel verwendet wurden [vgl. Ziff. 35—40, 44—47], mit den von SOMMERFELD¹⁾ und LANDÉ²⁾ benützten verglichen. Hierzu sei noch ergänzend bemerkt, daß die Zahl k in der BOHRschen Theorie des natürlichen Systems benützt wird und daß in der Klassifikation der Röntgenspektren, die den Dublettspektren analog sind, diese Zahl mit k_1 bezeichnet wird. Daneben verwenden BOHR und COSTER eine mit k_2 bezeichnete Zahl, die gegeben ist durch $k_2 = j + \frac{1}{2}$ und den Betrag der Relativitätskorrektur bestimmt. In komplizierteren Spektren kann allgemein jedem durch den Index (p) bezeichneten Elektron ein Vektor $l^{(p)}$ (magnetisch normal) und ein Vektor $s^{(p)} = \frac{1}{2}$ (magnetisch doppelt zählend) zugeordnet werden. Bei normalen Multiplets ist es zweckmäßig, zuerst die $s^{(p)}$ zu einem den Grad der Multiplizität bestimmenden Vektor s , dann die $l^{(p)}$ der einzelnen Elektronen zu einem Vektor l zusammenzusetzen.

Vergleich verschiedener Bezeichnungsweisen der Quantenzahlen.

Dieses Kapitel	SOMMERFELD	LANDÉ
----------------	------------	-------

I. Dublettspektren.

$s = \frac{1}{2}$	$j_s \equiv s = \frac{1}{2}$	$R = s + \frac{1}{2} = 1$
$r = 2s + 1 = 2$	$r = 2j_s + 1 = 2$	$r = 2R = 2$
$k = 1, 2, 3, \dots$	$k = 1, 2, 3, \dots$	$K = k - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$
$l = k - 1$	$j_a \equiv l = k - 1$	$K = l + \frac{1}{2}$
$j = l + \frac{1}{2}$ und $l - \frac{1}{2}$	$j = j_a + \frac{1}{2}$ und $j_a - \frac{1}{2}$	$I = j + \frac{1}{2} = K + \frac{1}{2}$ und $K - \frac{1}{2}$
$-j \leq m \leq j$	$-j \leq m \leq j$	$-I - \frac{1}{2} \leq m \leq I + \frac{1}{2}$
$m_s = \pm \frac{1}{2}$	—	$m_R \equiv m_s$
$-l \leq m_l \leq l, m = m_s + m_l$	—	$m_K \equiv m_l, -(K - \frac{1}{2}) \leq m_K \leq (K - \frac{1}{2})$

II. Höhere normale Multiplets.

s	$j_s \equiv s$	$R = s + \frac{1}{2}$
$r = 2s + 1$	$r = 2j_s + 1$	$r = 2R$
l	$j_a \equiv l$	$L = l + \frac{1}{2}$
j	j	$I = j + \frac{1}{2}$
$ s - l \leq j \leq s + l$	$ j_s - j_a \leq j \leq j_s + j_a$	$ R - L + \frac{1}{2} \leq I \leq R + L - \frac{1}{2}$
$-j \leq m \leq j$	$-j \leq m \leq j$	$-I - \frac{1}{2} \leq m \leq I + \frac{1}{2}$
$-s \leq m_s \leq s$	—	$m_R \equiv m_s, -(R - \frac{1}{2}) \leq m_R \leq R - \frac{1}{2}$
$-l \leq m_l \leq l, m = m_s + m_l$	—	$m_L \equiv m_l, -(L - \frac{1}{2}) \leq m_L \leq L - \frac{1}{2}$

Die Dubletterme bezeichneten wir mit $s; p_{\frac{1}{2}}, p_{\frac{3}{2}}; d_{\frac{3}{2}}, d_{\frac{5}{2}}; \dots$ wobei der Index den j -Wert angibt, während sie bei SOMMERFELD durch $s; p_1, p_2; d_2, d_3; \dots$ bei LANDÉ durch $\tilde{s}; \tilde{p}_2, \tilde{p}_1; \tilde{d}_2, \tilde{d}_1; \dots$ bezeichnet sind. Allgemein bezeichnen wir anschließend an RUSSELL und SAUNDERS einen Term eines normalen Multiplets mit ${}^rS_j, {}^rP_j, {}^rD_j$, worin S, P, D, \dots gleichbedeutend ist mit $l = 0, 1, 2, \dots$. Dabei verwenden wir aber bei geraden Multiplets, wo j halbzahlig ist, auch halbzahlige Indizes, während es bisher vielfach üblich war, in diesem Fall den um $\frac{1}{2}$ größeren ganzzahligen Index zu setzen. Sind die Symbole (n_k)³⁾ für die einzelnen Elektronen des Atoms bei dem betreffenden Term bekannt, so können sie dem RUSSELL-SAUNDERSschen Symbol noch hinzugefügt werden³⁾. Die Bezeichnungen dieses Kapitels sind im Einvernehmen mit den Herren SOMMERFELD³⁾ und HUND⁴⁾ erfolgt. Über die PASCHENSchen Bezeichnungen der Neontirme vgl. Tab. 12, Ziff. 46.

¹⁾ A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl.

²⁾ A. LANDÉ und E. BACK, Zeemaneffekt und Multipletstruktur der Spektrallinien; A. LANDÉ, Fortschritte der Quantentheorie, 2. Aufl., Dresden 1926.

³⁾ Vgl. H. G. GRIMM und A. SOMMERFELD, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 36. 1926, insbes. S. 37, Note 5.

⁴⁾ Vgl. F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 657. 1926.

Kapitel 2.

Die Methoden zur h -Bestimmung und ihre Ergebnisse.

Von

R. LADENBURG, Berlin-Dahlem.

Mit 11 Abbildungen.

I. Theoretischer Teil.

1. Die auf die Quantenhypothese unmittelbar gegründeten Methoden.

Die Methoden zur Bestimmung von PLANCKS elementarem Wirkungsquantum h beruhen sämtlich, mittelbar oder unmittelbar, auf der sog. Quantenhypothese, die ursprünglich von PLANCK nur für die statistischen Strahlungsvorgänge des linearen Oszillators aufgestellt, von STARK, EINSTEIN und BOHR auf die atomistischen Elementarvorgänge allgemein übertragen wurde. Danach beträgt bei den mit Emission oder Absorption von Strahlungsenergie der Schwingungszahl $\nu = c/\lambda$ verbundenen Elementarprozessen die abgegebene oder aufgenommene Energie stets ein Quantum

$$\varepsilon = h \cdot \nu,$$

wobei h eine universelle Naturkonstante von der Dimension Erg · sec ist.

EINSTEIN zeigte, daß auf Grund dieser Hypothese speziell bei der Erzeugung von Elektronen durch Belichtung fester Körper (beim lichtelektrischen Effekt) Elektronen, die ein Lichtquantum $h \cdot \nu$ aufgenommen und beim Verlassen des bestrahlten Metalls eine Arbeit P zu überwinden haben, den Körper mit der Maximalenergie $\frac{1}{2} m v^2 = h \cdot \nu - P$ verlassen können; daher ist die Spannung

$$V = \frac{1}{2} \frac{m}{e} v^2 = \frac{h}{e} \nu - \frac{P}{e} \quad (1)$$

gerade imstande, den Elektrizitätsverlust des bestrahlten Körpers zu verhindern. Die Austrittsarbeit P ist für jedes Metall charakteristisch, ihr Unterschied für verschiedene Metalle bedingt deren Stellung in der VOLTASchen Spannungsreihe und ist gleich der sog. Kontaktdifferenz. Die experimentelle Bestimmung der Maximalenergie $\frac{1}{2} m v^2 = eV$ lichtelektrisch ausgelöster Elektronen liefert so bei systematischer Veränderung der wirksamen Schwingungszahl ν und Eliminierung der Arbeit P eine unmittelbar auf die Quantenhypothese gegründete Methode zur Bestimmung von h .

Eine zweite Methode benutzt die Erzeugung von Licht durch den Stoß bewegter Elektronen auf Atome, sozusagen die Umkehrung des Vorgangs beim

lichtelektrischen Effekt. Hier werden Elektronen genau bekannter — relativ kleiner — Geschwindigkeit erzeugt, indem man sie eine Spannungsdifferenz von wenigen Volt frei, d. h. ohne Zusammenstöße mit Gasmolekülen, durchlaufen läßt; diese Elektronen bestimmter „Voltgeschwindigkeit¹⁾“ läßt man in einem feldfreien Raum mit Gasmolekülen zusammenstoßen. Solange die Geschwindigkeit der Elektronen unterhalb gewisser Grenzwerte liegt, werden sie von den Gasmolekülen „elastisch“, d. h. ohne Energieänderung, reflektiert. Haben die Elektronen jedoch bestimmte Mindestgeschwindigkeiten erreicht, so können sie beim Zusammenstoß mit Atomen, speziell einatomiger Gase ohne Elektronenaffinität, also der Edelgase und Metaldämpfe, ihre gesamte Energie verlieren. Diese Energieschwelle stimmt mit derjenigen überein, bei der die Gasatome infolge der Elektronenstöße Licht bestimmter Schwingungszahl in Form scharfer Spektrallinien aussenden oder selber Elektronen abgeben, d. h. ionisiert werden. Dabei besteht zwischen der hierzu erforderlichen Mindestenergie $\frac{1}{2} m v^2 = eV$ und der Schwingungszahl ν der ausgesandten Spektrallinie die Quantengleichung in der reinsten Form

$$eV = h \cdot \nu; \quad (2)$$

auch dem Ionisierungsvorgang, der vollständigen Abtrennung eines Elektrons vom Atom, ist nach der BOHRschen Atomtheorie eine bestimmte Schwingungszahl zuzuordnen, nämlich die Grenze ν_∞ der Absorptionsserie. Die Schwingungszahlen ν werden unmittelbar gemessen bzw. sind aus dem Serienschema sehr genau bekannt, so daß die Messung der „Grenzgeschwindigkeiten“ (der „Anregungs- bzw. Ionisierungsenergie“) eine zweite unmittelbar auf der Quantenhypothese beruhende Methode zur Bestimmung von h liefert (vgl. Kap. 7 dieses Bandes).

Diese Methode und die dabei auftretenden Erscheinungen werden im einzelnen erst verständlich durch die BOHRsche Atomtheorie; sie beruht auf den beiden Grundpostulaten²⁾, die zugleich durch die Elektronenstoßversuche ihre schönste experimentelle Bestätigung erfahren haben, nämlich:

1. der Forderung von der Existenz stationärer Zustände und

2. der sog. Frequenzbedingung;

diese fordert, daß der Übergang des Atoms aus einem stationären „Quantenzustand“ der Energie E' in einen anderen der Energie E'' mit der Emission rein harmonischer Wellen verknüpft ist, deren Schwingungszahl durch die Gleichung

$$\nu = \frac{1}{h} (E' - E'') \quad (3)$$

bestimmt wird (vgl. Kap. 1 dieses Bandes). Diese Frequenzbedingung ist offenbar nichts anderes als die oben genannte Quantenhypothese, angewandt auf den Vorgang der Lichtemission des Atoms und gegründet auf den Satz von der Erhaltung der Energie beim Übergang des Atoms von einem stationären Zustand zu einem anderen.

¹⁾ Auf Grund der Gleichung (s. oben) $\frac{1}{2} m v^2 = eV$ bedeutet „Geschwindigkeit von 1 Volt“, daß das Elektron sich mit der Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{2 \frac{e}{m} V} = \sqrt{\frac{2 \cdot 1,76 \cdot 10^7 \cdot 3 \cdot 10^{10}}{300}} \cdot \sqrt{V_{\text{Volt}}} = 5,94 \cdot 10^7 \text{ cm/sec.}$$

bewegt.

²⁾ Siehe N. BOHR, Danske Vidensk. Selsk. Skrifter Kopenhagen (8) Bd. 4, S. 1. 1918; ZS. f. Phys. Bd. 13, S. 118 u. 139. 1923.

Nach der BOHRschen Vorstellung, die sich an ältere Überlegungen von LENARD¹⁾ und STARK²⁾ anschließt, wird die, dem Atom durch den Zusammenstoß mit bewegten Elektronen zugeführte Energie, falls sie bestimmte, scharf definierte Grenzwerte erreicht oder überschreitet, dazu verwandt, das Atom von einem stationären Zustand auf einen anderen höherer Energie zu „heben“, wobei der erste Anregungszustand den geringsten Energieaufwand erfordert und der Ionisierungszustand des Atoms als der energiereichste dieser Zustandsreihe anzusehen ist. Mit dem Rückgang des Atoms aus einem angeregten Zustand dieser Reihe in den Ausgangszustand (Normalzustand) ist die Emission einfarbiger Strahlung der Schwingungszahl ν verknüpft, wobei der Neutralisation des ionisierten Atoms die Grenzschnwingungszahl der zugehörigen Serie entspricht.

Besonders bemerkenswert als Bestätigung der BOHRschen Anschauungen der Existenz stationärer Atomzustände ist die Tatsache elastischer Stöße, bei denen nichts passiert. Sie zeigen deutlich, daß das Atom in seinem Zustande verharrt, solange die zugeführte Energie unterhalb der kritischen Werte bleibt — im Gegensatz zu den Gesetzen der klassischen Mechanik, nach denen beliebig kleine Energieänderungen eines Systems auftreten können. Das Atom dagegen erleidet tatsächlich entweder keine Energieänderung oder eine diskontinuierliche von endlichem Betrag, die es gerade in einen neuen stationären Zustand überführt.

Die lichtelektrische Auslösung von Elektronen aus den Atomen eines festen Körpers ist, wie gesagt, als die Umkehrung der Ionisation eines Atoms durch Elektronenstoß anzusehen, wobei allerdings die von den Nachbaratomen im festen Körper ausgeübten und die beim Austritt der Elektronen aus der Oberfläche auftretenden Kräfte den Vorgang verwickelter erscheinen lassen. Daher tritt in der EINSTEINSchen lichtelektrischen Gleichung (1) noch die vom Elektron beim Austritt aus dem bestrahlten Körper zu überwindende Arbeit P auf. Sieht man sie als die negativ zu rechnende Energie E'' des Atoms vor der Bestrahlung an und setzt die Maximalenergie der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen eV gleich der Energie E' des Atoms plus Elektron nach der Bestrahlung (indem man beide Male von den beim Vorgang unverändert bleibenden additiven Energiewerten des Atoms absieht), so stimmt die EINSTEINSche Gleichung mit der BOHRschen Frequenzbedingung genau überein.

Die Quantenhypothese hat sich bei der Übertragung von den relativ langsamen Schwingungen des optischen Spektrums auf die rund 10000mal so großen Frequenzen des Röntgenspektrums bewährt³⁾; hier liefert dieselbe Quantengleichung (2) eine dritte, präzisionsmäßig ausgearbeitete Methode zur Bestimmung von h : sie besteht in der Messung der scharf definierten kurzwelligen Grenze ν_{\max} des durch Kathodenstrahlen großer Geschwindigkeit erzeugten kontinuierlichen Röntgenspektrums [W. DUANE und F. L. HUNT⁴⁾]. Mit wachsenden Werten von V rückt diese kurzwellige Grenze, die dem härtesten (durchdringendsten) Teil der erzeugten Röntgenstrahlen entspricht, nach höheren Frequenzen, wobei die Gleichung

$$eV = h \cdot \nu_{\max} = h \cdot \frac{c}{\lambda_{\min}}$$

¹⁾ PH. LENARD, Ann. d. Phys. (4) Bd. 15, S. 669. 1904. (Erste Mitteilung der lichtelektrischen Phosphoreszenztheorie.)

²⁾ J. STARK, Phys. ZS. Bd. 9, S. 85. 1908.

³⁾ W. WIEN, Göttinger Nachr. 23. Nov. 1907, S. 598; J. STARK, Phys. ZS. Bd. 8, S. 881. 1907.

⁴⁾ W. DUANE u. F. L. HUNT, Phys. Rev. Bd. 6, S. 167. 1915.

streng erfüllt ist. Im gleichen Sinne wandert die durchschnittliche Härte und die Frequenz größter Intensität mit wachsender Röhrenspannung (d. h. Elektronengeschwindigkeit); die alte Erfahrung, daß die Röntgenstrahlen mit wachsender Spannung durchdringender, härter werden, ist also ebenfalls eine Folge der Quantengleichung.

Der lichtelektrische Effekt im Röntgengebiet, d. h. die Auslösung sekundärer Elektronen durch monochromatische Röntgenstrahlen, ist bisher noch nicht zur genauen Bestimmung von h verwertet worden. Zwar ist die, beim lichtelektrischen Effekt im optischen Gebiet wesentliche „Austrittsarbeit“ P von wenigen Volt gegenüber der nach vielen tausend Volt zählenden Geschwindigkeit der Elektronen, die die Röntgenstrahlen erzeugen, nur eine unbedeutende Korrekptionsgröße; dafür tritt aber die Ablösearbeit der fest ans Atom gebundenen, inneren Atomelektronen in Wirksamkeit, die von ähnlicher Größe wie die Quantenenergie $h \cdot \nu$ der auslösenden Röntgenstrahlen ist. Die größte Intensität der sekundären Elektronen besitzen gerade die festgebundenen Elektronen, für deren Abtrennung die wirksame Quantenenergie eben hinreicht; zugleich treten aber auch Elektronen aus dem bestrahlten Körper aus, die aus anderen Energiestufen des Atoms stammen, und es ist bisher noch nicht gelungen, die Geschwindigkeit der entstehenden verschiedenen schnellen Elektronen so genau zu messen, daß die hieraus abgeleitete h -Bestimmung an die Genauigkeit der anderen Methoden heranreichte.

Auch die Elektronenstoßmethode ist im Röntgengebiet prinzipiell anwendbar. Es ist nämlich, ähnlich wie im optischen Gebiet, eine durch die Quantengleichung scharf bestimmte Geschwindigkeit der Elektronen erforderlich, um die Röntgenspektrallinien zu erzeugen, allerdings entstehen alle Linien einer „Serie“ (z. B. der K -Serie) auf einmal, wenn die kürzestwellige Linie dieser Serie erregt wird¹⁾. Man stellt sich nach KOSSEL den Vorgang so vor, daß durch den Aufprall der Elektronen, wenn sie die erforderliche Geschwindigkeit und Energie besitzen, ein Elektron von einer inneren „Gruppe“ losgelöst und ins „Unendliche“ befördert wird, und daß dieses Elektron dann durch Elektronen aus Gruppen höherer Energie ersetzt wird, wobei die verschiedenen Linien der betreffenden Serie ausgesandt werden, die z. B. K -Serie heißt, wenn das befreite Elektron ein K -Elektron ist. Es ist daher die Frequenz ν der zugehörigen Absorptionskante — in unserem Beispiel der K -Grenze —, die durch die Quantengleichung $h \cdot \nu = eV$ mit der kritischen Anregungsenergie eV verknüpft ist. Die Methode besteht also darin, diese kritische, die Elektronen beschleunigende Spannung V zu messen, bei der die Linien einer bestimmten Serie auf einmal entstehen, und die zugehörige Absorptionskante genau festzulegen. Störend wirkt hierbei die Tatsache, daß die Wellenlänge einer Röntgenspektrallinie als Bestandteil des kontinuierlichen Spektrums bereits erregt wird, bevor die zur Erzeugung der Grenze erforderliche Spannung erreicht ist; denn, da die Linie größere Wellenlänge als die Grenze besitzt, ist die, ihrer Frequenz auf Grund der Quantengleichung entsprechende Minimalspannung niedriger als die Minimalspannung, die zur Erzeugung derselben Wellenlänge als Bestandteil einer Linienserie gehört und der Absorptionskante entspricht. Man muß also die, die Elektronen beschleunigende Spannung weiter steigern, bis die bereits bei niedrigerer Spannung erregte Intensität plötzlich stärker ansteigt. Diese Methode ist prinzipiell durchführbar, wie eine Reihe vorliegender Meßergebnisse zeigt²⁾. Doch sind diese

¹⁾ Näheres über diesen Vorgang vgl. in Kap. 4 dieses Bandes sowie in Bd. XXI ds. Handbs.

²⁾ Z. B.: D. L. WEBSTER u. H. CLARK, Phys. Rev. Bd. 9, S. 571. 1917; B. A. WOOTEN, ebenda Bd. 13, S. 71. 1919; s. ferner P. D. FOOTE u. F. L. MOHLER, The Origin of Spectra, New York 1922, S. 224.

nicht zum Zweck der h -Bestimmung und bei weitem nicht mit der heute erreichbaren Genauigkeit ausgeführt, so daß hier von einer Wiedergabe der nach dieser Methode berechneten h -Werte abgesehen wird.

2. Die auf BOHR'S Formel der Rydbergkonstante und die auf den Strahlungsgesetzen beruhenden Methoden. Neben den genannten drei, unmittelbar auf die Quantengleichung gegründeten Methoden sind noch zwei exakte Methoden zur h -Bestimmung von Bedeutung: die eine benutzt die BOHR'Sche Formel der Rydbergkonstante, die andere, historisch älteste, die Gesetze der schwarzen Strahlung.

Die Formel für die Rydbergkonstante kann man nach BOHR aus den oben genannten Grundpostulaten ohne spezielle Atomvorstellungen und Quantenbedingungen in sehr einfacher und durchsichtiger Weise ableiten¹⁾. Man entnimmt die BALMERSche Formel für das Wasserstoffspektrum

$$\nu = \frac{cR}{n''^2} - \frac{cR}{n'^2}$$

mit der empirischen Rydbergkonstante R und den ganzen Zahlen n' und n'' der Erfahrung und erhält durch Vergleich dieser Formel mit der Frequenzbedingung

$$\nu = \frac{E'}{h} - \frac{E''}{h}$$

für die Energie des n -ten stationären Zustandes des Wasserstoffatoms bis auf eine willkürliche Konstante den Wert

$$E = -\frac{cRh}{n^2}.$$

Das neutrale Wasserstoffatom besteht nach RUTHERFORD'S Anschauungen in erster Annäherung aus einem einfach positiv geladenem Kern sehr großer Masse, um den sich ein einziges Elektron der Ladung e und der relativ kleinen Masse m unter der Wirkung der COULOMBSchen Anziehung bewegt. Wenn man von der, von der Relativitätstheorie geforderten Veränderlichkeit der Masse des Elektrons mit der Geschwindigkeit absieht, beschreibt das Elektron nach den gewöhnlichen mechanischen Gesetzen eine geschlossene elliptische Bahn mit dem Kern in einem Brennpunkt, und zwischen der sekundlichen Umlaufzahl ω , der großen Bahnachse $2a$ und der Arbeit W , die zur Entfernung des Elektrons ins Unendliche nötig ist, bestehen die Gleichungen

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

Wird die Energie im n -ten Zustand durch die Abtrennungsarbeit $W = -E$ gekennzeichnet, so folgt

$$\omega = \frac{1}{n^3} \sqrt{\frac{2h^3 c^3 R^3}{\pi^2 e^4 m}}, \quad 2a = \frac{e^2}{cRh} \cdot n^2.$$

Obzwar über den wirklichen Strahlungsvorgang des Atoms nichts bekannt ist, muß man verlangen, daß „in der Grenze“, d. h. mit abnehmender Größe der ausgestrahlten Schwingungszahl ν oder mit wachsenden n -Werten, die klassische Elektrodynamik für den Ausstrahlungsprozeß Gültigkeit bekommt, daß daher

¹⁾ N. BOHR, Vortrag vom 20. 12. 1913, abgedruckt in „Drei Aufsätzen über Spektren- und Atombau“, Braunschweig: Vieweg 1922; s. ferner ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 427. 1920.

die ausgestrahlte Schwingungszahl ν mit einer harmonischen Oberschwingung, einem ganzzahligen Vielfachen τ der Umlaufszahl ω asymptotisch übereinstimmt:

$$\lim_{\nu_{n=\infty}} \nu = \lim cR(n' - n'') \frac{n' + n''}{n'^2 \cdot n''^2} \approx cR(n' - n'') \cdot \frac{2}{n^3} = \tau \cdot \omega.$$

Setzt man die ganzzahlige Differenz $n' - n'' = \tau$, so folgt mit obigem Wert von ω :

$$\frac{2cR}{n^3} = \frac{1}{n^3} \sqrt{\frac{2h^3 c^3 R^3}{\pi^2 e^4 m}},$$

also

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 m}{c h^3}. \quad (4)$$

Die hier verwendete „Grenzbedingung“ bildet die Grundlage des sog. Korrespondenzprinzips.

Da R durch optische Messungen von Wellenlängen sehr genau bestimmt werden kann, ist durch Benutzung dieser BOHRschen Formel (4) für die Rydbergkonstante bei Kenntnis der Elektronenwerte e und m eine sehr genaue Bestimmung von h möglich.

Berücksichtigt man, daß die dem Atomgewicht proportionale Kernmasse m_A nicht unendlich groß gegenüber der Elektronenmasse m ist, so findet man nach den Gesetzen der Himmelsmechanik, daß auch der Kern eine elliptische Bewegung ausführt und daß die Umlaufszahl des Elektrons den Wert

$$\omega = \sqrt{\frac{2W^3}{\pi^2 e^4 m} \cdot \frac{m_A + m}{m_A}}$$

erhält; dann ergibt sich eine für das Atom charakteristische Rydbergkonstante

$$R_A = \frac{2\pi^2 e^4 m}{c h^3} \cdot \frac{m_A}{m_A + m}, \quad (4a)$$

die von der universellen Konstante $R_{m_A=\infty}$ um den Faktor $\frac{m_A + m}{m_A}$ abweicht (vgl. hierzu Kap. 1 ds. Bandes).

Was schließlich die auf die Strahlungsgesetze gegründeten Methoden zur h -Bestimmung betrifft, so ist auch ihre Grundlage, das PLANCKsche Strahlungsgesetz, aus den BOHRschen Grundpostulaten, mit Benutzung der Grenzbedingung für kleine Schwingungszahlen, ableitbar, wie EINSTEIN gezeigt hat¹⁾ (vgl. Kap. 1). Dies PLANCKsche Strahlungsgesetz sagt aus, daß die Dichte der schwarzen Strahlung in ihrer Abhängigkeit von Schwingungszahl ν und Temperatur T durch die Gleichung bestimmt ist:

$$u_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Dabei bedeutet k die universelle Entropiekonstante; sie ist zugleich, wie PLANCK gezeigt hat, identisch mit der auf ein Molekül bezogenen Konstante des Gasgesetzes²⁾ (vgl. S. 286).

¹⁾ A. EINSTEIN, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 18, S. 318. 1916; Phys. ZS. Bd. 18, S. 121. 1917; s. ferner N. BOHR, Danske Skrifter Kopenhagen (8) Bd. 4, 1, S. 6–7; M. PLANCK, Theorie der Wärmestrahlung, 4. Aufl., § 157–159. 1921.

²⁾ Vgl. PLANCKs Theorie der Wärmestrahlung, § 164. 1921. k wird häufig als die „BOLTZMANNsche“ Konstante bezeichnet, weil B. den Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit entdeckt hat; doch kommt k bei BOLTZMANN (Vorlesungen über Gastheorie I, § 6) gar nicht vor, und erst PLANCK hat die Konstante k eingeführt, indem er mit wirklichen Molekülen statt mit Grammmolekülen wie BOLTZMANN rechnete.

Bedeutet $E_\lambda d\lambda$ die Intensität einer monochromatischen, geradlinig polarisierten Strahlung der Wellenlänge λ , die von einem auf der Temperatur T befindlichen schwarzen Körper senkrecht zur Oberfläche im Winkelraum 1 pro Zeiteinheit in das Vakuum ausgesandt wird, so folgt

$$E_\lambda = \frac{c^2 u_\nu}{8\pi \lambda^2} = \frac{c^2 h}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (5)$$

Die experimentellen Bestimmungen von h knüpfen an diese Gleichung an. Durch Differentiation nach λ ergibt sich die Lage λ_{\max} des Maximums der Strahlungsintensität im Spektrum entsprechend dem WIENSchen Verschiebungsgesetz:

$$\lambda_{\max} T = b = \frac{c h}{k \cdot 4,9651}. \quad (6)$$

Das Verhältnis h/k und damit bei bekanntem Wert von k das Wirkungsquantum h wird entweder durch Isothermen oder exakter durch Isochromaten bestimmt: im ersten Fall mißt man die Energieverteilung im Spektrum des schwarzen Körpers bekannter Temperatur, sucht die Lage λ_{\max} des Maximums und erhält so die Konstante b ; im zweiten Fall mißt man die Energie einer bestimmten Wellenlänge bei verschiedenen Temperaturen und dadurch nach Gleichung (5), indem sich der Faktor $\frac{c^2 h}{\lambda^5}$ forthebt (vgl. Ziff. 7), die Konstante $c_2 = \frac{c h}{k}$ und damit

$$h = \frac{c_2 k}{c}. \quad (6a)$$

Im sog. „WIENSchen Gebiet“ relativ kleiner Temperatur und Wellenlänge vereinfacht sich die Rechnung, indem man statt von der PLANCKSchen Spektralgleichung von der WIENSchen Form

$$E_\lambda = \frac{c^2 h}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c h}{k \lambda T}}}$$

ausgehen kann.

Eine andere Methode benutzt die Gesamtstrahlung, deren Dichte sich durch Integration der Strahlungsformel über λ zu

$$u = a \cdot T^4$$

ergibt, gemäß dem STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetz, mit den Konstanten

$$a = \frac{48\pi k^4}{c^3 h^3} \cdot \alpha, \quad \alpha = \frac{\pi^4}{90} = 1,0823.$$

Die Messung der gesamten Energie S , die 1 qcm eines schwarzen Körpers der Temperatur T in 1 sec in den Halbraum ausstrahlt

$$S = \sigma \cdot T^4 = \frac{a \cdot c}{4} T^4$$

liefert somit bei bekanntem k das Wirkungsquantum h auf Grund der Gleichung

$$h = \sqrt[3]{\frac{2\pi^5 k^4}{15 c^2 \sigma}}. \quad (7)$$

Die beiden eben genannten Methoden zur Bestimmung von h setzen die Kenntnis der zweiten Strahlungskonstante k auf Grund anderweitiger Messungen voraus. Bezeichnet man die zusammengehörigen Werte von Druck, Volumen und Temperatur eines Grammküls eines beliebigen Gases mit P_0 , V_0 und T , ferner mit R_0 die allgemeine, auf ein Grammkül bezogene Gaskonstante, mit N die Zahl der Moleküle im Grammkül (oder der Atome im Grammatom), mit F die elektromagnetisch gemessene Äquivalentladung eines Ions des Atomgewichts 1,000 und mit e die Elektronenladung, so ist

$$R_0 = \frac{P_0 V_0}{T}, \quad k = \frac{R_0}{N}, \quad N = \frac{F \cdot c}{e} = \frac{1}{m_H^*}.$$

Dabei bedeutet m_H^* nicht die Masse des wirklichen, sondern die des als Einheit des Atomgewichts angenommenen Wasserstoffatoms. Die Masse des wirklichen Wasserstoffatoms ist 1,0077 mal so groß. Man entnimmt $R_0 = 8,313 \cdot 10^7$ Erg/grad den Gasmessungen, $F = \frac{107,88}{0,01118} = 9649,4$ C.G.S. (elektromagnetisch) den elektrolitischen Messungen, die die von 1 Coulomb pro sec abgeschiedene Menge Silber bestimmen, schließlich $e = 4,774 \cdot 10^{-10}$ C.G.S. und dadurch $N = 6,061 \cdot 10^{23}$ den Messungen an geladenen kleinen Öltröpfchen im Schwebekondensator nach den von EHRENFHAF und MILLIKAN entwickelten Methoden (vgl. ds. Handb. Bd. XXII).

Unabhängig von diesen anderweitigen Untersuchungen kann man allein aus Strahlungsmessungen am schwarzen Körper zugleich h und k berechnen, indem man die beiden Gleichungen (6a) und (7) und die voneinander unabhängigen Messungen von c_2 und σ kombiniert. Man erhält so

$$h = \frac{15 \sigma c_2^4}{2\pi^5 c^2}$$

und

$$k = \frac{15 \sigma c_2^3}{2\pi^5 c}.$$

Hierbei ist also außer den Strahlungskonstanten σ und c_2 nur noch die Kenntnis der Lichtgeschwindigkeit c erforderlich. Dies ist der Weg, auf dem PLANCK in seiner ersten Ableitung des Strahlungsgesetzes bei Aufstellung der Quantenhypothese zum erstenmal die Konstante h berechnete. Die so gewonnenen Werte von h besitzen jedoch wegen der hohen Potenz, in der c_2 auftritt, eine relativ zu neueren, anderweitigen Bestimmungen von h geringe Genauigkeit.

Gegen die strenge Gültigkeit der PLANCKSchen Formel haben NERNST und WULF¹⁾ auf Grund einer ausführlichen Diskussion aller damals vorliegenden Strahlungsmessungen Bedenken erhoben und eine etwas abgeänderte Strahlungsformel vorgeschlagen; danach würden Isochromaten nur im Gebiet der Gültigkeit der WIENSchen Gleichung zu richtigen Werten von h führen, während für Messung von Isothermen der Zahlenfaktor des Verschiebungsgesetzes 4,9651 durch 4,914 zu ersetzen wäre. Ferner würde sich die Gesamtstrahlung größer als nach der PLANCKSchen Formel ergeben, und aus dem gemessenen Wert von σ würde ein um etwa 1,7% größerer Wert von h folgen als nach Gleichung (7). Die experimentell gefundenen Werte von σ und die daraus berechneten h -Werte (vgl. Ziff. 7, bes. S. 305) sprechen gegen diese Folgerung. Vor allem aber ist durch die äußerst sorgfältigen Messungen von RUBENS und MICHEL die Gültigkeit der PLANCKSchen Formel innerhalb der Meßfehler von 1% in einem weiten Wellenlängengebiet (zwischen 4μ und 52μ) nachgewiesen.

¹⁾ W. NERNST u. TH. WULF, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 294. 1919.

II. Experimenteller Teil¹⁾.

3. Die Bestimmung von h aus dem lichtelektrischen Effekt. Die experimentelle Grundlage der EINSTEINSCHEN Gleichung (1) bildet die von PH. LENARD²⁾ aufgefundene Tatsache, daß die Geschwindigkeit, also die Einzelenergie lichtelektrisch ausgelöster Elektronen gänzlich unabhängig von der Intensität des wirksamen Lichtes ist; eine Erscheinung, die durch die klassische Elektrodynamik nicht zu erklären und daher für die Begründung der Quantenhypothese von größter Bedeutung ist. Die quantitative Forderung der EINSTEINSCHEN Gleichung geht aber wesentlich weiter: zu jeder auf ein beliebiges Metall auffallenden Schwingungszahl ν soll eine bestimmte maximale Elektronengeschwindigkeit gehören, deren Voltwert in linearem Zusammenhang mit der Schwingungszahl steht. Zur Messung dieser Elektronengeschwindigkeit dient am besten folgende Versuchsanordnung (vgl. die schematische Skizze der Abb. 1): der mit einfarbigem Licht bestrahlten, im höchsten Vakuum befindlichen Metallplatte P_1 steht als Auffangelektrode für die Elektronen, die durch einen Faradayzylinder geschützte Platte P_2 gegenüber; sie ist über ein hochempfindliches Strommeßgerät (eine Elektrometeranordnung) und den negativen Pol einer veränderlichen Spannungsquelle mit P_1 verbunden.

So treten die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen mit ihren verschiedenen Geschwindigkeiten in ein verzögerndes Feld, die Zahl der die Elektrode P_2 erreichenden Elektronen wird am Strommeßgerät abgelesen. Man steigert die Spannungsdifferenz zwischen P_2 und P_1 , bis der Strom Null wird: die dazu nötige Spannung V_0 ist offenbar gerade imstande, die schnellsten Elektronen zurückzuhalten, sie ist jedoch von der Voltgeschwindigkeit V_a , mit der die Elektronen die bestrahlte Platte verlassen, noch um das Kontaktpotential K zwischen den beiden Metalloberflächen unterschieden, das von gleicher Größenordnung wie V_0 ist; andererseits unterscheidet sich V_a von der den Elektronen durch die Strahlung im Metallinnern erteilten Geschwindigkeit um die für das Metall charakteristische Austrittsarbeit P (vgl. die EINSTEINSCHEN Gleichung); daher lautet die vollständige lichtelektrische Gleichung³⁾:

$$V_a = V_0 + K = \frac{h\nu}{e} - \frac{P}{e}.$$

¹⁾ Die vollständige Literatur bis zum Jahre 1921 findet sich in den zusammenfassenden Darstellungen von W. GERLACH, Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie, Samml. Vieweg Heft 58, Braunschweig 1921, und von R. LADENBURG, Plancks elementares Wirkungsquantum und die Methoden zu seiner Messung, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 17, S. 93, 283. 1921, auch separat bei Hirzel in Leipzig.

²⁾ PH. LENARD, Ann. d. Phys. (4) Bd. 8, S. 149. 1902; vgl. ferner R. E. MILLIKAN, Phys. Rev. (2) Bd. 1, S. 73. 1913.

³⁾ Vgl. PH. LENARD, Ann. d. Phys. (4) Bd. 8, S. 149. 1902; R. A. MILLIKAN, Phys. Rev. Bd. 7, S. 18. 1916. Weitere Literatur in den zusammenfassenden Berichten von W. GERLACH, sowie von R. LADENBURG; daselbst (S. 32–33) ist auch der Zusammenhang zwischen Kontaktpotential, Voltadifferenz, Austrittsarbeit und langwelliger Erregungsgrenze dargelegt.

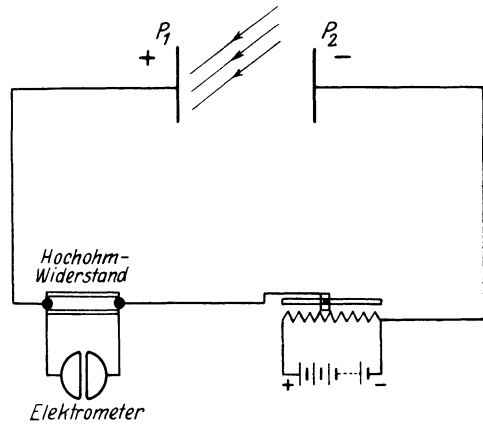


Abb. 1. Anordnung zur Messung lichtelektrischer Anfangsgeschwindigkeiten.

Zur Bestimmung von h muß also die Spannung V_0 , bei der der Strom zwischen P_1 und P_2 verschwindet, bei verschiedenen Schwingungszahlen ν unter im übrigen konstanten Bedingungen, d. h. vor allem konstanten Werten der Austrittsarbeit und des Kontaktpotentials, gemessen werden. Die EINSTEINSche Gleichung verlangt dann, daß die so gewonnene V_0 - ν -Kurve eine Gerade ist, deren Neigung unabhängig vom untersuchten Metall nur durch das konstante Verhältnis h/e bestimmt ist.

Die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der wirksamen Schwingungszahl ist seit den ersten Messungen von E. LADENBURG¹⁾, die wegen eines zu kleinen Geschwindigkeitsbereichs keine Entscheidung für oder gegen die EINSTEINSche Gleichung brachten, Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen. Erst MILLIKAN²⁾ gelang es im Jahre 1916, die großen entgegenstehenden Schwierig-

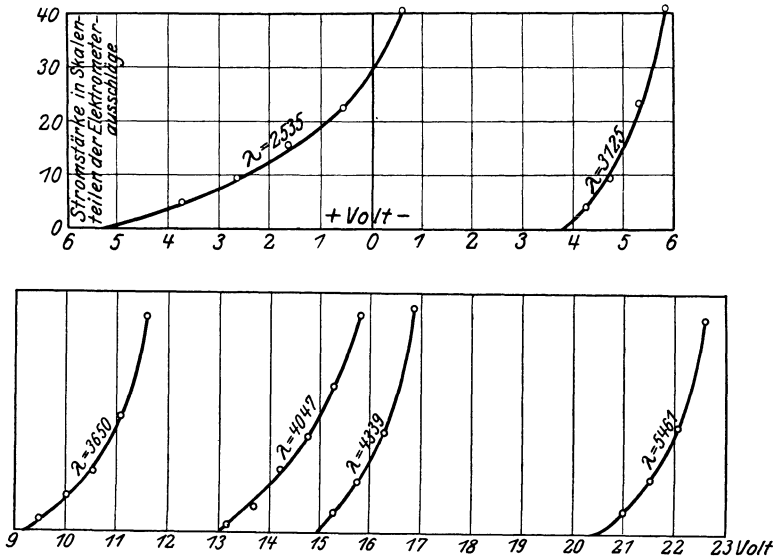


Abb. 2. Lichtelektrische Anfangsströme an Na-Oberflächen nach MILLIKAN.

keiten zu überwinden, die quantitative Gültigkeit der EINSTEINSchen Gleichung zu erweisen und so eine lichtelektrische Methode zur h -Bestimmung auszuarbeiten. Die scheinbar widersprechenden Ergebnisse RAMSAUERS³⁾, die eine scharf definierte maximale Anfangsgeschwindigkeit überhaupt nicht erkennen lassen, sind wahrscheinlich durch mangelnde Empfindlichkeit der andersartigen Versuchsanordnung zu erklären⁴⁾: RAMSAUER, der vor allem die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen messen will, zerlegt die verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten durch ein Magnetfeld und kann daher die in sehr geringer Menge auftretenden schnellsten Elektronen nicht mehr nachweisen. MILLIKAN und seine Nachfolger arbeiten dagegen mit außerordentlich empfindlicher Versuchsanordnung (MILLIKANS Sättigungsströme gehen bis 20000 Skalenteile Ausschlag seines Elektrometers), so daß sie auch für die wenigen Elektronen der

¹⁾ E. LADENBURG, Phys. ZS. Bd. 8, S. 590. 1907; E. LADENBURG u. K. MARKAN, ebenda Bd. 9, S. 821. 1908; s. auch A. JOFFÉ, Ann. d. Phys. (4) Bd. 24, S. 939. 1907.

²⁾ R. A. MILLIKAN, Phys. Rev. (2) Bd. 7, S. 355. 1916; Phys. ZS. Bd. 17, S. 218. 1916.

³⁾ R. RAMSAUER, Ann. d. Phys. (4) Bd. 45, S. 961 u. 1121. 1914; Bd. 52, S. 483. 1917.

⁴⁾ Wegen Einzelheiten vgl. die zitierten Berichte, ferner W. GERLACH, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) Bd. 1, S. 28. 1920.

nahezu größten Geschwindigkeit noch meßbare Werte bekommen. Erst dadurch steigt die Stromkurve vom „Haltepotential“ ab, das gerade die schnellsten Elektronen zurückhält und dem Strom Null entspricht, rasch an (vgl. Abb. 2, die natürlich nur die ersten Teile der Elektronenverteilungskurven darstellt, die Sättigungsströme sind 75 bis 500mal größer als die gemessenen Anfangsströme der schnellsten Elektronen). Voraussetzung für einwandfreie Berechnung von h ist, daß die Stromspannungskurve die Abszissenachse in einem wohldefinierten Punkt, unter nicht zu spitzem Winkel, schneidet. Dies wird durch besondere Lichtfilter erreicht, die zu kurzwelliges Streulicht und die dadurch entstehenden „Schwänze“ (s. Kurve I der Abb. 3) abschneiden. Da diese Lichtfilter gleichzeitig die Empfindlichkeit herabsetzen, werden sie bei den endgültigen Messungen meist nicht benutzt; vielmehr werden auf Grund der Erfahrungen mit Filtern die bei möglichster Vermeidung von falschem Licht doch entstehenden „Schwänze“ abgeschnitten, d. h. nur die Ausschläge oberhalb 3 mm Skalenteil verwendet und die so erhaltenen Kurven bis zum Schnitt

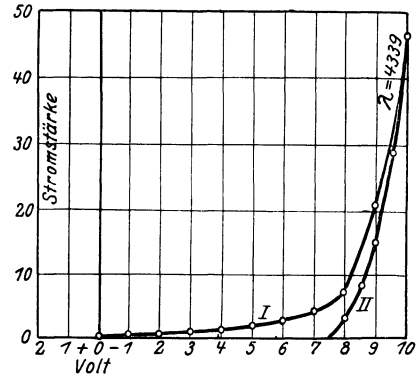


Abb. 3. Lichtelektrischer Anfangsstrom an Li-Oberfläche, I ohne Lichtfilter, II mit Lichtfilter (nach MILLIKAN).

mit der Abszissenachse extrapoliert (vgl. auch Abb. 2). Dadurch entsteht natürlich eine gewisse Unsicherheit der Haltepotentiale, die aber kleiner als $\frac{1}{20}$ Volt sein soll. Große Schwierigkeit bereitet ferner die Inkonstanz des Kontaktpotentials. Daher ist diese Methode trotz aller Vorsichtsmaßnahmen nicht als Präzisionsmethode zu bezeichnen; doch besitzt sie prinzipiell als exakte experimentelle Bestätigung der Quantenhypothese natürlich größte Bedeutung. Die endgültige Berechnung erfolgt so, daß man die an einem bestimmten Metall für möglichst verschiedene ν -Werte (MILLIKAN variiert die wirksame Wellenlänge zwischen 2537 Å und 5461 Å) gefundenen Haltepotentiale in ihrer Abhängigkeit von ν aufträgt. Die gefundenen Werte liegen tatsächlich scharf auf einer Geraden (vgl. Abb. 4, die MILLIKANS Messungen an Na darstellt), deren Neigung bei Natrium

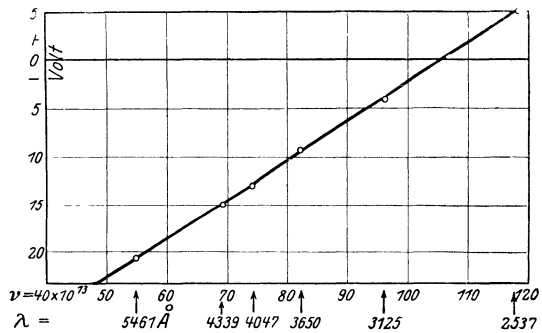


Abb. 4. Lichtelektrische Haltepotentiale als Funktion der wirksamen Lichtfrequenz an Na (nach MILLIKAN).

$$\frac{h}{e} = 1,375 \cdot 10^{-17},$$

bei Lithium

$$\frac{h}{e} = 1,379 \cdot 10^{-17}$$

beträgt, so daß mit MILLIKANS Wert¹⁾ $e = 4,774 \cdot 10^{-10}$ im Mittel $h = 6,577 \cdot 10^{-27}$

¹⁾ R. A. MILLIKAN, Phil. Mag. (6) Bd. 34, S. 1. 1917.

Erg. sec folgt. Die von MILLIKAN angegebene Genauigkeit von $1/2\%$ ist wohl etwas überschätzt. MILLIKANS Ergebnisse wurden von HENNINGS und KADESCH¹⁾ an anderen Metallen (Cu, Sn, Fe, Zn, Al und Mg) im wesentlichen, wenn auch mit etwas geringerer Genauigkeit, bestätigt, die gefundenen h -Werte schwankten zwischen 6,30 und 6,52. SABINE²⁾ fand an Zn, Cd und Cu (wobei Wellenlängen bis herab zu 1250 Å benutzt wurden) h -Werte zwischen 6,58 und 6,70.

4. Die Methode des Elektronenstoßes³⁾; (Messung der Anregungs- und Ionisierungsspannung). Nach den Darlegungen des theoretischen Teils beruht die h -Bestimmung nach der Methode des Elektronenstoßes auf der Messung der kritischen Geschwindigkeiten V , bei denen die Elektronen die Atome infolge der unelastischen Zusammenstöße in höhere stationäre Zustände, speziell in den ersten Anregungs- und in den Ionisierungszustand bringen; die diesen Spannungen entsprechenden bei der Rückkehr in den Ausgangszustand ausgesandten Spektrallinien und ihre Schwingungszahlen ν bzw. Wellenlängen λ entnimmt man dem Serienschema und kann dann nach der Quantengleichung

$$h = \frac{e V_{\text{volt}} \cdot \lambda}{300 \cdot c}$$

berechnen.

Diese Methode ist zuerst von J. FRANCK und G. HERTZ im Jahre 1914 entwickelt⁴⁾, später von amerikanischen Forschern, ferner von FRANCK und seinen Mitarbeitern sowie von G. HERTZ weiter ausgebaut und verbessert worden⁵⁾. Die Messung der kritischen „Anregungs- und Ionisierungsspannungen“ geschieht auf rein elektrischem Wege, da sich das Erreichen dieser Spannungen und das Auftreten unelastischer Zusammenstöße sicherer und exakter als durch das Erscheinen der Spektrallinien durch Änderung der Stromverhältnisse bei geeigneter Schaltung nachweisen läßt. Man unterscheidet zwei prinzipiell verschiedene Methoden: bei der einen Methode, die nach älteren Versuchen von PH. LENARD⁶⁾ und O. v. BAEYER⁷⁾ zum erstenmal von FRANCK und HERTZ⁸⁾ zu sauberen Messungen verwandt wurde, erteilt man den durch eine Glühkathode erzeugten Elektronen durch angelegte Spannungen bestimmte Geschwindigkeiten, verhindert aber durch geeignete Gegenfelder, daß sie die Auffangelektrode erreichen. Daher zeigt ein an diese angeschlossenes empfindliches Strommeßgerät keinen Strom an, solange die Zusammenstöße zwischen Elektronen und Gasatomen elastisch verlaufen. Sobald jedoch bei steigender Elektronengeschwindigkeit die Atome durch unelastische Zusammenstöße angeregt oder ionisiert werden, setzt ein Strom ein, sei es, daß das von den angeregten Atomen ausgesandte Licht an der Auffangelektrode lichtelektrisch Elektronen auslöst, die infolge der „Gegenfelder“ diese Elektrode verlassen können, sei es, daß durch wahre Ioni-

¹⁾ A. E. HENNINGS u. W. A. KADESCH, Phys. Rev. (2) Bd. 8, S. 209, 221. 1916.

²⁾ P. E. SABINE, Phys. Rev. (2) Bd. 9, S. 260. 1916.

³⁾ Wegen aller Einzelheiten sei auf Kap. 7 dieses Bandes („Anregung von Quantensprüngen durch Stoßprozesse“) verwiesen.

⁴⁾ J. FRANCK u. G. HERTZ, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 457, 512. 1914.

⁵⁾ Literatur in den S. 287 genannten Zusammenfassungen von GERLACH u. LADENBURG, ferner in den Berichten von J. FRANCK u. G. HERTZ, Phys. ZS. Bd. 17, S. 409, 430. 1916; Bd. 20, S. 132. 1919; Bd. 22, S. 388ff. 1921; PAUL D. FOOTE u. F. L. MOHLER, The origin of Spectra, New York 1922; K. T. COMPTON u. F. L. MOHLER, Critical Potentials, Bull. Nat. Res. Council. Bd. 9, Teil 1 u. 2. 1924.

⁶⁾ PH. LENARD, Ann. d. Phys. (4) Bd. 8, S. 149. 1903.

⁷⁾ O. v. BAEYER, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 10, S. 96. 1908.

⁸⁾ J. FRANCK u. G. HERTZ, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 34. 1913; weitere Literatur in den S. 287 Fußnote 1 genannten Berichten.

sation positive Gasionen entstehen, die durch die wirksamen Felder zur Auffangelektrode getrieben werden.

Trägt man die erhaltenen Stromstärken als Ordinaten, die die Elektronen beschleunigenden Spannungen als Abszissen graphisch auf, so erhält man bei Erreichung der „kritischen“ Spannungen ein plötzliches Anwachsen der Stromstärke und einen mehr oder weniger deutlichen Knick in der Stromspannungskurve (vgl. Abb. 5).

Bei geeigneter Schaltung liefert die Ionisation viel stärkere Ströme als der lichtelektrische Effekt, so daß man dann aus dem Grade des Stromanstiegs erkennen kann, welcher der beiden Effekte vorliegt; durch geringe Abänderung der Anordnung kann man auch qualitativ zwischen beiden Möglichkeiten unterscheiden¹⁾.

Zur Bestimmung von h muß natürlich die kritische Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen genau bekannt sein. Sie ist zwar im wesentlichen durch die Abszisse, die beschleunigende Spannung bestimmt, wird aber in unbekannter Weise durch verschiedene Umstände, wie Eigengeschwindigkeit der durch einen Glühdraht erzeugten Elektronen, Polarisationschichten der benutzten Metalloberflächen usw., beeinflusst. Die so entstehenden Unsicherheiten in der genauen Kenntnis der kritischen Elektronengeschwindigkeiten sind häufig von der Größenordnung von 1 Volt. Sie lassen sich eliminieren, indem man die die Elektronen beschleunigende Spannung steigert, bis sie ein zweites Mal die zur Anregung der Atome erforderliche Geschwindigkeit erlangt haben. Der Unterschied der kritischen Punkte liefert dann den gesuchten wahren Wert der kritischen Spannung. Ihre Differenz gegentüber dem „Knick“ des ersten Stromanstiegs mißt zugleich den bei bestimmter Anordnung konstanten Fehler, so daß man diese Differenz auch zur Korrektur des die Ionisierung anzeigenden „Knicks“ der Stromspannungskurve verwenden kann.

Die andere von FRANCK und HERTZ erdachte Methode²⁾ benutzt als Erkennungsmittel für das Einsetzen unelastischer Zusammenstöße den Geschwindigkeitsverlust der Elektronen selbst. Die wieder glühelektrisch erzeugten und beschleunigten Elektronen haben jetzt vor der Auffangelektrode nur eine geringe konstante verzögernde Spannung zu durchlaufen. Daher gelangen die Elektronen zur Auffangeplatte A , und das eingeschaltete Galvanometer zeigt einen nach A gerichteten Strom bereits an, wenn die beschleunigende Spannung die Gegenspannung überschreitet — vorausgesetzt, daß die Elektronen unterwegs nur elastische Zusammenstöße ohne Geschwindigkeitsverlust erleiden. Sobald jedoch die Elektronen mit den Gasatomen unelastisch zusammenstoßen, wobei sie ja plötzlich ihre gesamte Geschwindigkeit verlieren, können sie das Gegenfeld vor der Auffangelektrode nicht mehr überwinden, und der vom Galvanometer angezeigte Strom sinkt plötzlich auf sehr kleine Werte, da nur einige wenige Elektronen ohne Zusammenstoß und ohne Geschwindigkeitsverlust zur Auffange-

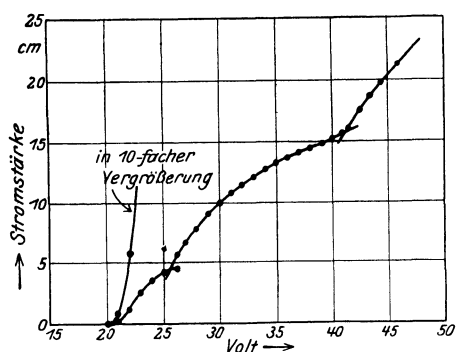


Abb. 5. Anregungs- und Ionisierungsspannung in He nach FRANCK u. KNIPPING.

¹⁾ Wegen Einzelheiten vgl. die in Fußnote 1 S. 287 genannten Berichte; ferner Kap. 7 dieses Bandes.

²⁾ J. FRANCK u. G. HERTZ, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 457. 1914.

elektrode gelangen. Steigert man die beschleunigende Spannung weiter, so treten die unelastischen Zusammenstöße schon in größerer Nähe des Glühdrahtes auf, die Elektronen gewinnen wieder genügend Geschwindigkeit, um die Gegenspannung zu durchdringen, und der Strom steigt wieder an — bis bei Erreichen der doppelten Anregungsspannung der Strom von neuem sinkt (vgl. Abb. 6). Je gleichmäßiger die Elektronengeschwindigkeit ist, um so schärfer sind die Maxima. Der Abstand zweier aufeinanderfolgender Werte erlaubt die Anregungsspannung mit relativ großer Genauigkeit zu messen; sie ist bei einzelnen Messungen auf $\frac{1}{2}$ bis 1% zu schätzen, Präzisionsmessungen sind bisher noch nicht ausgeführt.

Eine etwas größere Genauigkeit erlaubt eine neue Verbesserung der Methode durch G. HERTZ¹⁾, die das Auftreten von Elektronen der Geschwindigkeit Null bzw. sehr kleiner Geschwindigkeit zu messen ermöglicht. Ebenfalls von HERTZ rührt eine Verbesserung der Messung der Ionisierungsspannung her, die das Entstehen von positiven Ionen an dem plötzlichen Zusammenbrechen der negativen

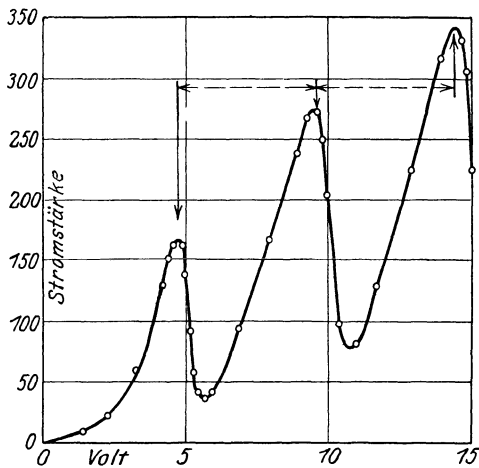


Abb. 6. Anregungsspannung in Hg nach FRANCK u. HERTZ.

Raumladung der von einem zweiten Glühdraht erzeugten Elektronen erkennen läßt. Die von HERTZ erhaltenen Kurven zeigen sehr scharfe Maxima bzw. einen sehr deutlichen Knick der Stromspannungskurve; diese Methode ist aber bisher zur absoluten Messung und zur Bestimmung von h noch nicht verwandt worden.

Die Zuordnung der gemessenen Anregungs- und Ionisierungsspannungen zu bestimmten Spektrallinien bzw. zur Seriegrenze setzt naturgemäß die genaue Kenntnis des Serienschemas des betreffenden Atoms voraus. Es ist deshalb nicht weiter erstaunlich und keineswegs als Einwand gegen die beschriebene Methode anzusehen, daß anfangs, ehe die Schemata sicher bekannt waren, bei der Zuordnung Irrtümer vorkamen. Speziell mußte FRANCK²⁾ auf Grund LYMAN³⁾ Auffindung der im äußersten Ultraviolett gelegenen Hauptserienlinien des Heliums an seinen und anderweitigen Messungen in He eine Korrektur von 0,7 Volt vornehmen, da er den 2. Anstieg der Stromspannungskurve (1. Methode) irrtümlich der doppelten Anregung des $2s$ -Zustandes zugeordnet hatte, während er der Summe der Anregung von $2s$ und $2S$ entsprach⁴⁾.

Zur Berechnung der Größe von h sind in der Tabelle 1 Mittelwerte der von verschiedenen Beobachtern gemessenen Anregungs- (bzw. Resonanz-) und Ionisierungsspannungen V_A und V_I in Volt und die zugehörigen Wellenlängen λ_A und λ_I in Å-Einheiten angegeben, soweit die Zuordnung ohne Zweifel erfolgen kann. Die aus zusammengehörigen Werten von V und λ mit $e = 4,774 \cdot 10^{-10}$ berechneten Werte sind unter h zusammengestellt.

Bei den Alkalimetallen entsprechen den Anregungsspannungen die Resonanzlinien $1S-2^2P_1$ und $1S-2^2P_2$, in der neuen Bezeichnung nach RUSSELL

¹⁾ G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 307. 1923.

²⁾ J. FRANCK, ZS. f. Phys. Bd. 11, S. 155. 1922.

³⁾ Th. LYMAN, Science (N. S.) 1922, S. 56, 167; Astrophys. Journ. Bd. 60, S. 1. 1924.

⁴⁾ Einzelheiten vgl. Kap. 7 des vorliegenden Bandes.

und SAUNDERS¹⁾); der obere Index kennzeichnet die Multiplizität, der untere die „innere“ Quantenzahl²⁾. Bei Rb und Cs besteht eine gewisse Unsicherheit, welche der Dubletlinien zu nehmen ist, da hier der Abstand der beiden Linien bereits außerhalb der Fehlergrenzen der Spannungsmessungen liegt. Hier sind deshalb die h -Werte nicht angegeben, obwohl zu vermuten ist, daß die kürzerwellige als die intensivere maßgebend ist. Bei den Elementen der 2. Gruppe des periodischen Systems entsprechen den Anregungsspannungen die Wellenlängen der Anfangsglieder der Absorptionsserien $1S-2^3P_1$ bzw. $1S-2P$. Bei Sr und Ba liegen noch keine zuverlässigen Messungen vor.

Tabelle 1. h -Berechnung aus Anregungs- und Ionisierungsspannungen.

Metall	V_A	λ_A	$h \cdot 10^{27}$	V_J	λ_J	$h \cdot 10^{27}$	Beobachter
Alkalimetalle.							
		$1S-2^3P_1$ $1S-2^3P_2$			$1S$		
Na	2,12 V	5896 Å 5890	6,62	5,13 V	2412 Å	6,57	TATE u. FOOTE, Phil. Mag. Bd. 36, S. 64. 1918.
K	1,55	7699 7665	6,30	4,1	2857	6,21	Wie bei Na.
Rb	1,6	7948 7800	—	4,1	2968	6,45	FOOTE, ROGNLEY u. MOHLER, Phys. Rev. Bd. 13, S. 59. 1919.
Cs	1,48	8944 8521	—	3,9	3184	6,59	Wie bei Cs.
II. Gruppe des periodischen Systems.							
		$1S-2^3P_1$ $1S-2P$			$1S$		
Mg	2,65 V 4,42	4573 Å 2853	6,43 6,69	7,77 V	1622 Å	6,68	FOOTE u. MOHLER, Phil. Mag. Bd. 37, S. 33. 1919; MOHLER, FOOTE u. MEGGERS, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 4, S. 364. 1920.
Ca	1,90 2,85	6575 4229	6,63 6,39	6,01	2028	6,555	MOHLER, FOOTE u. STIMSON, Scient. Pap. Bureau of Stand. Nr. 368. 1920.
Zu	4,14 5,65	3077 2139	6,76 6,41	9,4	1320	6,58	} Wie bei Mg.
Cd	3,91 5,35	3262 2288	6,77 6,49	8,96	1379	6,55	
Hg	4,90 6,7	2537 1850	6,59 6,57	10,38	1188	6,54	FRANCK u. HETZ, a. a. O.; J. TATE, Phys. Rev. Bd. 7, S. 686. 1916; Bd. 10, S. 81. 1917; FRANCK u. EINSPOHN, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 18. 1920.

Der Mittelwert der 21 Werte ist 6,55, die Schwankungen sind zum Teil beträchtlich (bis über 2%; die an Kalium gemessenen Werte weichen sogar um 4 bzw. 5% ab), die aus den Ionisierungsspannungen berechneten Werte stimmen, von Kalium abgesehen, wesentlich besser untereinander überein und geben im Mittel 6,56. Vielleicht sollte man nur die genauesten Messungen, nämlich die an Hg, zur h -Berechnung benutzen, die im Mittel 6,567 geben. Bemerkenswert ist noch eine Berechnung aus den Messungen der zwei Ionisierungsspannungen des Heliums

¹⁾ H. K. RUSSELL u. F. A. SAUNDERS, Astrophys. Journ. Bd. 61, S. 38. 1925. Betreffs der Unterschiede dieser neuen Bezeichnung gegen die früheren vgl. S. 259 und 278 dieses Bandes.

²⁾ Bei den Singulettlinien ist der obere Index 1 weggelassen, so daß deren Symbol mit dem PASCHENSCHEN übereinstimmt.

nach FRANCK und KNIPPING¹⁾ auf Grund der BOHRschen Theorie. Die beiden Spannungen, die erforderlich sind, um dem He-Atom 1 bzw. 2 Elektronen zu entreißen, ergeben sich nämlich (ohne die obengenannten Korrektur von 0,7 Volt) zu

$$V_1 = 25,4 \quad \text{bzw.} \quad V_2 = 79,5 \text{ Volt.}$$

Ihre Differenz, auf die es hier allein ankommt, ist unabhängig von jener Korrektur und hat nur eine Unsicherheit von etwa 0,3 Volt, d. h. von $\frac{1}{2}\%$. Da das einfach ionisierte He-Atom wasserstoffähnlich ist und die Kernladung 2 hat, ist die Arbeit zur Abtrennung des Elektrons gerade 4 mal so groß als die Ionisierungsarbeit des H-Atoms, abgesehen von dem hier unwesentlichen Unterschied der beiden Rydbergkonstanten (vgl. Ziff. 2). Es ist daher

$$e \frac{V_2 - V_1}{300} = 4 \cdot h \cdot c \cdot R_{\text{He}},$$

also folgt (mit $R_{\text{He}} = 109722$ nach PASCHEN)

$$h = (6,539 \pm 0,03) \cdot 10^{27} \text{ Erg. sec.}$$

5. Messungen am kontinuierlichen Röntgenspektrum. Erregt man eine Röntgenröhre mit bestimmter, genau definierter Spannung, am besten mittels einer Akkumulatorenbatterie, so erhält man²⁾ bei spektraler Zerlegung der entstehenden Röntgenstrahlen ein kontinuierliches Spektrum, das bei einer bestimmten Wellenlänge auf der kurzwelligen Seite scharf und plötzlich einsetzt und zunächst geradlinig ansteigt; dem kontinuierlichen Teil ist das charakteristische Linienspektrum der Antikathode, soweit es durch die angewandte Spannung anregbar ist, in Gestalt einzelner Maxima überlagert [vgl. Abb. 7 nach iontometrischen Messungen von HULL und RICE³⁾]. Wie

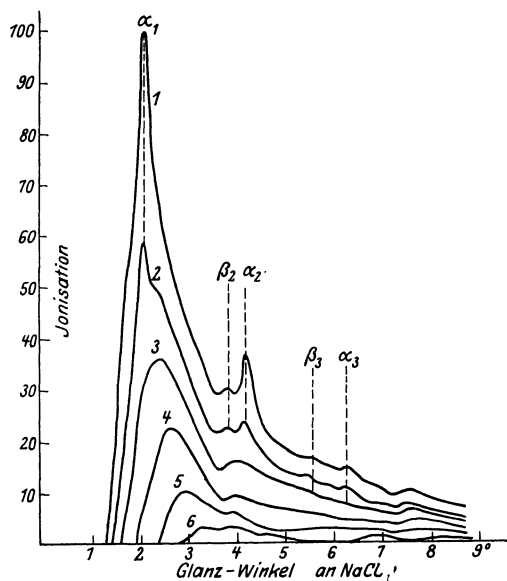


Abb. 7. Iontometrisch gemessene Röntgenintensitäten mit Wolframantikathode als Funktion der Wellenlänge (Isopotentialkurven nach HULL u. RICE).

die Abbildung zeigt, rückt mit wachsender Spannung die Grenzwellenlänge nach kurzen Wellen, zugleich steigt die Intensität der erzeugten Röntgenstrahlen bestimmter Wellenlänge. Diese Isopotentialkurven entsprechen den Isothermen der Strahlung des schwarzen Körpers, die freilich keine kurzwellige Grenze besitzen; an die Stelle des WIENSchen Verschiebungsgesetzes des Intensitätsmaximums:

$$\lambda_{\text{max}} \cdot T = \text{konst.},$$

in dem T die absolute Temperatur bedeutet, tritt beim kontinuierlichen Röntgenspektrum das Gesetz

$$\lambda_{\text{min}} \cdot V = \text{konst.} = \frac{hc}{e}$$

¹⁾ J. FRANCK u. P. KNIPPING, Phys. ZS. Bd. 20, S. 481. 1919.

²⁾ Einzelheiten vgl. Kap. 4 des vorliegenden Bandes.

³⁾ A. W. HULL u. M. RICE, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 2, S. 265. 1916.

(vgl. Ziff. 1), das eine genaue Bestimmung von h ermöglicht. Dasselbe leistet die „Isochromatenmethode“: man läßt Röntgenstrahlen einer bestimmten Wellenlänge λ bei langsam wachsenden Spannungen V in eine Ionisationskammer fallen und mißt elektrometrisch die erzeugte Ionisation. Der so erhaltene Strom setzt bei einer bestimmten, scharf definierten Spannung ein bzw. er steigt plötzlich schroff an, und dies „Minimumpotential“ V_{\min} rückt mit abnehmender Wellenlänge nach höheren Spannungswerten (vgl. Abb. 8), so daß h wiederum nach der Quantengleichung nunmehr der Form

$$\lambda \cdot V_{\min} = \frac{hc}{e}$$

bestimmbar ist. Sorgfältige Untersuchungen einer großen Zahl Forscher¹⁾ haben die wirklich universelle, strenge Gültigkeit dieses Gesetzes zwischen 4500 und 170000 Volt bewiesen, das Minimumpotential ist ausschließlich von der wirklichen Wellenlänge bzw. die kurzwellige Grenze ist allein durch die die Röntgenstrahlen erzeugende Spannung bestimmt: weitgehende Veränderung des Antikathodenmaterials (C, Cr, Ni, Cu, Mo, Rh, Pd, Ag, W, Pt), der Betriebsart und Gasfüllung der Röntgenröhre, des Azimuts zwischen Richtung der Kathoden- und der Röntgenstrahlen haben keinen Einfluß auf die Konstante des Gesetzes. Besonders bemerkenswert ist der tatsächlich scharfe Knick der Stromspannungskurve, der mit viel größerer Genauigkeit, als bei den lichtelektrischen Messungen, bestimmbar ist [vgl. Abb. 9a und b nach E. WAGNER²⁾, sowie Abb. 10 nach DUANE, PALMER und CHI-SUN YEH³⁾].

Folgende Tabelle 2 gibt die Mittelwerte der von den verschiedenen Beobachtern nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen von h an, wobei zugleich die jeweils benutzten Spannungsbereiche, das Antikathodenmetall der Röntgenröhre und die zur Berechnung der Wellenlänge benutzte Gitterkonstante des verwendeten Kristalls angegeben sind.

Die in der Tabelle zusammengestellten Mittelwerte zeigen trotz der so weitgehend variierten Versuchsbedingungen eine bemerkenswert gute Übereinstimmung untereinander und beweisen die exakte Gültigkeit der der Methode zugrunde liegenden Quantengleichung.

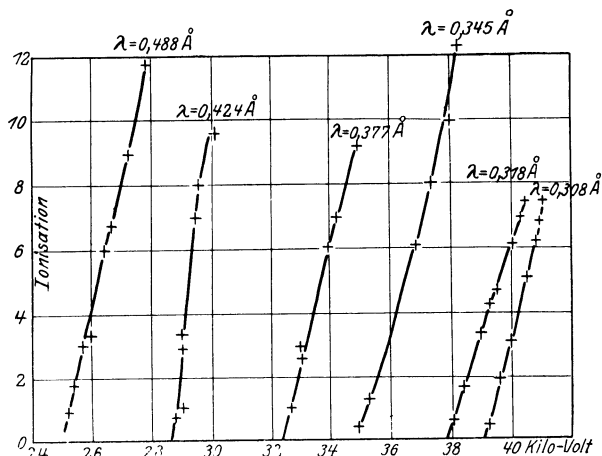


Abb. 8. Minimumpotentiale des kontinuierlichen Röntgenspektrums bei verschiedener Wellenlänge (Isochromaten nach DUANE u. HUNT).

¹⁾ Vgl. Zusammenstellung in den in Anm. 1 S. 287 genannten Berichten von GERLACH u. LADENBURG sowie von E. WAGNER, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 16, S. 190. 1919, und die Tabelle 2 auf S. 296 des Textes nebst zugehörigen Anmerkungen.

²⁾ E. WAGNER, Ann. d. Phys. (4) Bd. 57, S. 401. 1918. Phys. ZS. Bd. 21, S. 621. 1920. Die hier wiedergegebenen Kurven der endgültigen Meßreihen sind bisher noch nicht veröffentlicht.

³⁾ WILLIAM DUANE, H. H. PALMER u. CHI-SUN YEH, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 5, S. 213. 1921; s. a. Phys. Rev. Bd. 18, S. 98. 1921.

Tabelle 2. h -Bestimmung aus der Grenzfrequenz des kontinuierlichen Röntgenspektrums.

Spannung in Kilovolt	Antikathode	Kristall	Gitterkonstante d	$h \cdot 10^{27}$ (Mittelwert)	Beobachter
25—39	W	Kalkspat	$3,04 \cdot 10^{-8}$	6,51	W. DUANE u. F. L. HUNT ¹⁾
20—40	Rh	Kalkspat	$3,04 \cdot 10^{-8}$	6,53	D. L. WEBSTER ²⁾
40	W	Kalkspat	$3,029 \cdot 10^{-8}$	6,555	F. C. BLAKE u. W. DUANE ³⁾
14,6—28	Cu, Ag, Pt, Pb	Steinsalz	$2,814 \cdot 10^{-8}$	6,57	ALEX. MÜLLER ⁴⁾
4,6—10,6	Cu, Pt	Steinsalz	$2,814 \cdot 10^{-8}$	6,49	E. WAGNER ⁵⁾
		Sylvin	$3,140 \cdot 10^{-8}$		
6,3—10,2	Cu	Kalkspat	$3,029 \cdot 10^{-8}$	6,53	E. WAGNER ⁶⁾
				$\pm 0,01$	
24,4	W	Kalkspat	$3,028 \cdot 10^{-8}$	6,556	W. DUANE, H. H. PALMER
				$\pm 0,009$	u. CHI-SUN YEH ⁷⁾

Mit besonderer Genauigkeit sind diese Messungen von WAGNER einerseits, von DUANE und seinen Mitarbeitern andererseits, ausgeführt. Die Versuchsanordnung, die in beiden Arbeiten sehr ähnlich ist, geht aus Abb. 10 hervor. Bei diesen Messungen wurden alle Fehlerquellen mit größter Sorgfalt berücksichtigt und etwaige Nebeneinflüsse untersucht, so daß diese Versuche

Tabelle 3. Meßergebnisse von E. WAGNER nach der Isochromatenmethode.

λ in Å-Einh.	V_{\min} in Volt	$h \cdot 10^{29}$ Erg · sec	λ in Å-Einh.	V_{\min} in Volt	$h \cdot 10^{29}$ Erg · sec
1,205	10 160	649,6	1,538	7995	652,3
1,205	10 190	651,3	1,538	8015	653,8
1,205	10 180	650,7	1,538	8015	653,8
1,232	9 995	653,2	1,538	7980	651,2
1,232	9 995*	653,2	1,538	7990	651,9
1,232	10 010	654,2	1,538	8000	652,7
1,260	9 770	652,9	1,538	7960	649,6
1,260	9 770	652,9	1,538	8000	652,7
1,353	9 115	654,0	1,538	8000	652,7
1,389	8 850	652,0	1,538	7985	651,5
1,389	8 840	651,2	1,538	7980*	651,2
1,538	7 995	652,3	1,538	7996	652,3
1,538	8 012	653,6	1,763	6977	652,3
1,538	8 029	655,0	1,794	6845	651,2
1,538	8 025	654,7	1,943	6330	652,4
1,538	8 000*	652,7			
1,538	8 020	654,3			
				Mittel:	$652,6 \pm 1$

* Rückläufig gemessen.

Als Mittelwert dieser 32 Meßreihen ergibt sich $(6,526 \pm 0,01) \cdot 10^{-27}$; rechnet man mit $c = 2,9985 \cdot 10^{10}$ so wächst dieser Mittelwert auf.

$$(6,529 \pm 0,01) \cdot 10^{-27} \text{ Erg} \cdot \text{sec.}$$

¹⁾ W. DUANE u. F. L. HUNT, Phys. Rev. Bd. 6, S. 167. 1915. In dieser Arbeit sind ältere Werte der Gitterkonstante und der Elektronenladung benutzt; der hier angegebene Mittelwert ist zitiert nach neueren Berechnungen dieser Versuche durch BLAKE u. DUANE, Phys. Rev. Bd. 10, S. 624. 1917.

²⁾ D. L. WEBSTER, Phys. Rev. Bd. 7, S. 559. 1916.

³⁾ F. C. BLAKE u. W. DUANE, Phys. Rev. Bd. 9, S. 568. 1917; Bd. 10, S. 93, 624. 1917.

⁴⁾ ALEX. MÜLLER, Arch. sc. phys. et nat. (4) Bd. 46, S. 63. 1918; Phys. ZS. Bd. 19, S. 489. 1919.

⁵⁾ E. WAGNER, Ann. d. Phys. (4) Bd. 57, S. 401. 1918.

⁶⁾ E. WAGNER, Phys. ZS. Bd. 21, S. 621. 1920.

⁷⁾ Siehe Fußnote 3 auf S. 295.

als Präzisionsmessungen zu bezeichnen sind. Von größter Bedeutung ist dabei natürlich die Bestimmung der Spannungen und der Wellenlängen. Erstere wurden bei den endgültigen Versuchen in beiden Arbeiten nach dem Vorgang von BLAKE und DUANE auf Grund des OHMSchen Gesetzes gemessen, wobei geeichte Hoch-

spannungswiderstände von mehreren Millionen Ohm verwendet und die Stromstärke mittels Normalelementen nach der Kompensationsmethode bestimmt wurde. DUANE und seine Mitarbeiter erreichten bei der Spannungsmessung eine Genauigkeit von etwa 1 auf 10000; es handelte sich dabei für sie um die genaue Festlegung der allein verwendeten Spannung von etwa 24400 Volt, die während der Versuche sorgfältig konstant gehalten wurde; sie arbeiteten nämlich nicht wie WAGNER, nach der Methode der Isochromaten, sondern nach der

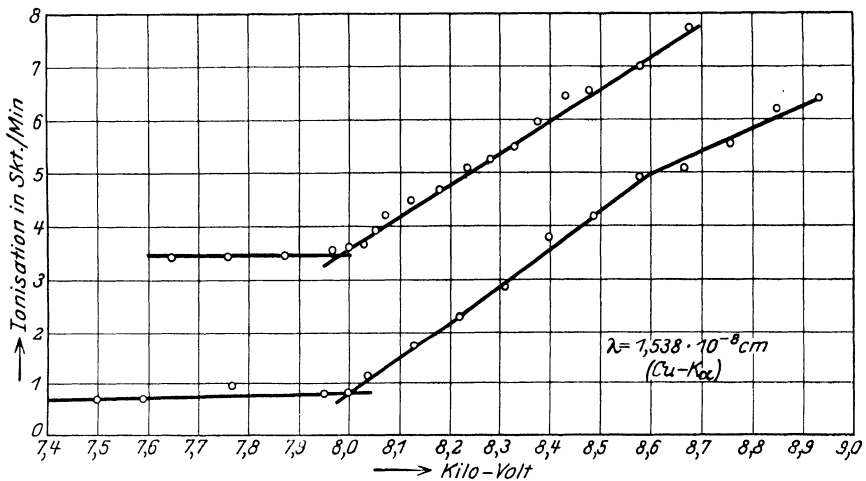
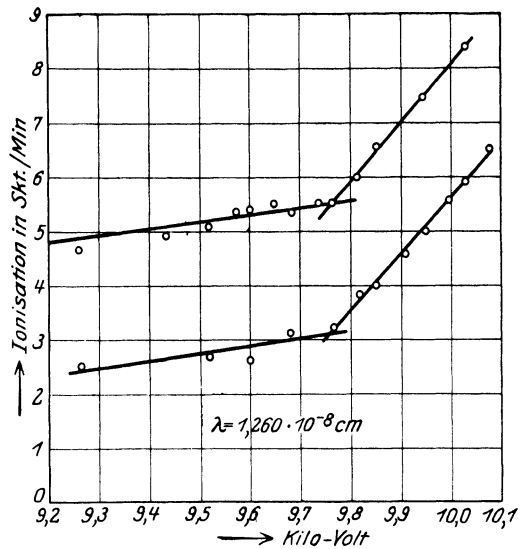


Abb. 9 a und 9 b. Anstieg der Röntgenintensitäten bestimmter Wellenlänge des kontinuierlichen Spektrums als Funktion der Spannung (Isochromaten nach WAGNER 1921).

Isopotentialmethode, indem sie bei konstanter Spannung die kurzwellige Grenze des kontinuierlichen Spektrums bestimmten.

Die Wellenlängsmessungen angehend, hat WAGNER die mögliche Unsicherheit dadurch weitgehend vermieden, daß er die benutzten Wellenlängen an die durch SIEGBAHN genau ermittelten Werte der Cu K_{α} -Linie des als Antikathode verwendeten Kupfers anschloß und diese selbst ($\lambda = 1,538 \text{ \AA}$) für einen großen Teil der endgültigen Isochromatenkurven verwendete.

In nebenstehender Tabelle 3, die der Berichterstatter einer freundlichen Mitteilung von Herrn E. WAGNER verdankt, sind die endgültigen Meßergebnisse der im Jahre 1920 nur kurz veröffentlichten ausgedehnten Untersuchungen WAGNERS

zusammengestellt. Sie zeigen die für die verschiedenen Wellenlängen ($\lambda = 1,205 \text{ \AA}$ bis $\lambda = 1,943 \text{ \AA}$) gefundenen Minimumpotentiale und die daraus mit $e = 4,774 \cdot 10^{-10}$ und $c = 3,00 \cdot 10^{10}$ ohne jede Korrektur berechneten h -Werte.

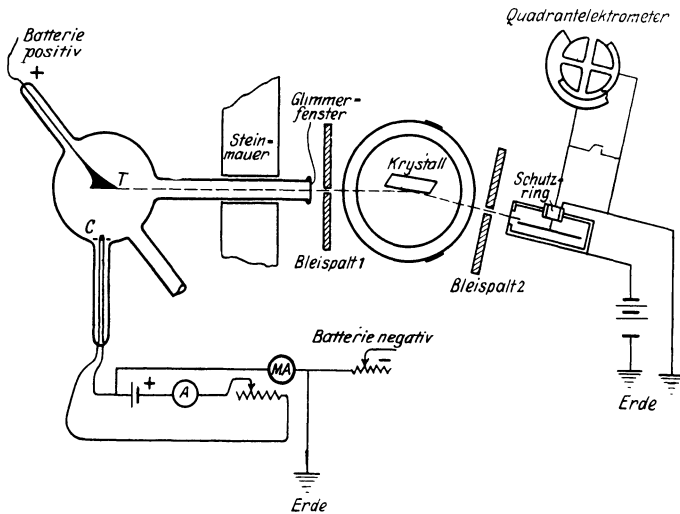


Abb. 10. Versuchsanordnung von DUANE, PALMER und CHI-SUN-YEH bei den Präzisionsmessungen am kontinuierlichen Röntgenspektrum.

DUANE, PALMER und CHI-SUN-YEH haben die älteren Messungen von BLAKE und DUANE wesentlich verbessert, indem sie mit größerer Intensität ihrer Röntgenstrahlen arbeiteten, so daß sie engere Spaltbreiten des Spektrometers als früher BLAKE und DUANE verwenden konnten. Infolgedessen setzt die Ionisation bei der kritischen Spannung wesentlich schärfer als früher ein und die Kor-

rektur wegen endlicher Spaltbreite und unvollkommener Parallelität der Strahlen, die immer eine gewisse Unsicherheit bedingt, wird kleiner.

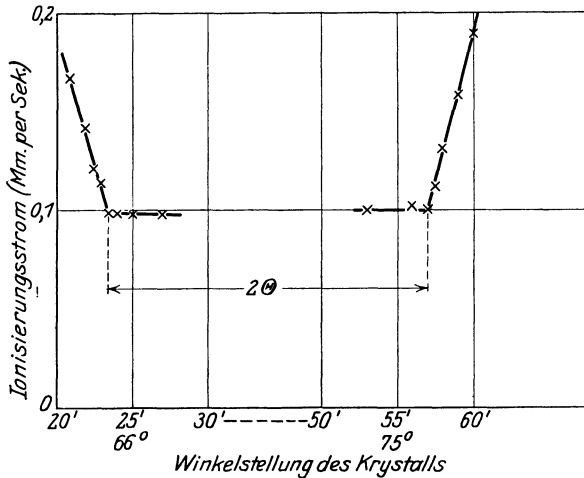


Abb. 11. Anstieg der Röntgenintensität an der Grenze des kontinuierlichen Spektrums (nach DUANE, PALMER und CHI-SUN-YEH).

Abb. 11 zeigt den Anstieg der Ionisationsströme an der Grenze des kontinuierlichen Spektrums auf beiden Seiten der Nullage des Kristalls gemessen; daher liefert der Abstand der scharfen Knickpunkte der Ionisationsströme den doppelten Glanzwinkel 2θ ($\approx 287'$), bis auf die genannte relativ kleine Korrektur von $0,8'$; diese Korrektur wurde außerdem durch die Schärfe der charakteristischen Linien der Antikathode geprüft und sehr genau bestätigt. So ergab sich das Produkt $V \sin \theta$ zu $2039,9 \pm 1$. Kon-

trollmessungen, bei denen der Winkel zwischen Röntgenstrahlen und erzeugenden Kathodenstrahlen 45° — statt wie in obigen Versuchen 90° — betrug, bestätigten den genannten Wert des Produktes vollkommen.

Multiplikation dieses Produktes mit der doppelten Gitterkonstante des verwendeten Kalkspatkristalls $2d = 6,056 \cdot 10^{-8}$ liefert den Wert

$$2d \sin \theta V = \lambda_{\min} \cdot V,$$

und es ergibt sich h aus der Gleichung

$$h = \frac{2d \sin \vartheta \cdot V e}{300 \cdot c}$$

mit $c = 2,9985 \cdot 10^{10}$ zu $h = (6,556 \pm 0,009) \cdot 10^{-27}$ Erg·sec. Mit dem von WAGNER benutzten Wert der Gitterkonstante (vgl. a. Anm. 1) $d = 3,029$ folgt:

$$h = (6,558 \pm 0,009) \cdot 10^{-27} \text{ Erg} \cdot \text{sec}.$$

Die zufälligen Fehler dieser Messungen betragen nur $1/2\%$, so daß der angegebene Fehler ($\pm 1,4\%$) wesentlich durch den des e -Wertes ($4,774 \pm 0,005$) $\cdot 10^{-10}$ bestimmt ist. Dieser geht erstens unmittelbar in die Quantengleichung ein und zweitens mittelbar, weil die Gitterkonstante d auf Steinsalz bezogen und deren Wert nach der Formel

$$d = \sqrt[3]{\frac{M}{2} \frac{e}{\delta \cdot F \cdot c}}$$

berechnet wird¹⁾; dabei ist M das Molekulargewicht, δ die Dichte des Steinsalzes und F die Äquivalentladung eines Ions vom Atomgewicht 1,000 („Faradaykonstante“). So wird h proportional $e^{3/2}$.

Gegen die Messungen von DUANE, PALMER und CHI-SUN YEH könnte man geltend machen, daß sie nur bei der einzigen Spannung von ≈ 24400 Volt gearbeitet haben. Aber die älteren Messungen von BLAKE und DUANE, die bei höheren und verschiedenen Spannungen sowie auch nach der Isochromatenmethode ausgeführt wurden, haben den sehr gut übereinstimmenden Wert 6,555 geliefert!

Demgegenüber weist der von WAGNER angegebene Mittelwert

$$(6,53 \pm 0,01) \cdot 10^{-27}$$

einen Unterschied von mehr als 4% auf, der außerhalb der von den Autoren angegebenen Fehlergrenzen liegt und bisher (Oktober 1925) nicht aufgeklärt ist.

6. h -Bestimmung aus BOHRS Formel der Rydbergkonstanten. Die experimentelle Bestimmung der Rydbergkonstante beruht auf Wellenlängenmessungen, z. B. an den Wasserstofflinien nach der Balmerformel

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = c R_H \left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

oder an den Serienlinien des ionisierten Heliums (He^+) nach der Formel

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = c R_{\text{He}} \left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2} \right).$$

Nach Reduktion der Wellenlängen aufs Vakuum²⁾ kann man aus diesen Formeln bei Kenntnis der Zahlen n' und n'' ohne weiteres R berechnen. Die Genauigkeit der so erhaltenen Werte von R genügt vollkommen, wenn man aus ihnen

¹⁾ Mit $M_{\text{NaCl}} = 23,00 + 35,46$, $\delta = 2,163_2$ (vgl. O. K. DEFOE und A. H. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 25, S. 618, 1925) und $F \cdot c/e = N = 6,061 \cdot 10^{23}$ folgt $d_{\text{NaCl}} = 2,8145 \cdot 10^{-8}$ und daher nach SIEGBAHNS Präzisionsmessungen (Ann. d. Phys. Bd. 59, S. 65, 1918) $d_{\text{Kalkspat}} = 3,0296$ (vgl. hierzu auch WILLIAM DUANE Bull. of the National Research Council Vol. 1, Part. 6, S. 383, 1920).

²⁾ Vgl. z. B. F. PASCHEN, Ann. d. Phys. (4) Bd. 50, S. 937. 1916.

nach BOHR'S Formel der Rydbergkonstante h berechnen will, da h der dritten Wurzel aus $\frac{1}{R}$ proportional ist:

$$h = \sqrt[3]{\frac{2\pi^2 e^4 m}{c R_\infty}} = \sqrt[3]{\frac{2\pi^2 e^5}{\frac{e}{m} \cdot c \cdot R_\infty}}.$$

Es kommt bei dieser Berechnung sogar nicht einmal auf den Unterschied zwischen R_∞ und R_H an, da dieser nur $1/2^{0/00}$ in R ausmacht (vgl. folgende Seite). Jedoch braucht man, wie obige Formel für h zeigt, zur Berechnung von h noch den Wert von $\frac{e}{m}$. Diesen kann man nun ebenfalls den Wellenlängenmessungen der H- und He⁺-Linien entnehmen, falls sie die Differenz $R_{\text{He}} - R_H$ genügend genau liefern. Denn es ist (vgl. Gleichung 4a Ziff. 2), wenn m_H die Masse des Wasserstoffkerns, m_{He} die des Heliumkerns bedeutet

$$R_H = R_\infty \frac{m_H}{m_H + m}, \quad R_{\text{He}} = R_\infty \frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{He}} + m},$$

daher wird

$$\frac{m_H}{m} = \frac{R_H - R_{\text{He}}}{\frac{R_{\text{He}} - R_H}{\frac{m_H}{m_{\text{He}}}}}$$

und

$$\frac{e}{m \cdot c} = \frac{e}{m_H \cdot c} \cdot \frac{m_H}{m}.$$

$\frac{e}{m_H \cdot c}$ erhält man aus der Faradaykonstante

$$F_0 = \frac{e}{m_H \cdot c} = 9649,4$$

(der Äquivalentladung eines Ions des Atomgewichts 1,000), dividiert durch das Atomgewicht des Wasserstoffkerns 1,0072 (wobei das Atomgewicht des Elektrons = 0,0005 gesetzt ist).

Bei Berechnung von R_H und R_{He} nach obigen Serienformeln aus verschiedenen Seriengliedern erhält man zunächst keine konstanten Werte der Rydbergkonstanten, vielmehr weisen diese und daher auch die daraus berechneten $\frac{m_H}{m}$ -Werte einen deutlichen Gang mit der Seriennummer der benutzten Serienglieder auf, der weit außerhalb der Meßfehler liegt [vgl. F. PASCHEN¹⁾]. Diese Unstimmigkeit wird durch Berücksichtigung der Relativitätskorrektur und der Feinstruktur der Linien nach SOMMERFELDS Theorie behoben. Die exakten Werte der Rydbergkonstante erhält man am einfachsten aus den Kreisbahnkomponenten, für die die von BOHR²⁾ und SOMMERFELD³⁾ entwickelte Formel nach Anbringung der Relativitätskorrektur lautet:

$$\nu_H = c \cdot R_H \left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \left[1 + \frac{\alpha^2}{4} \left(\frac{1}{n'^2} + \frac{1}{n''^2} \right) \right],$$

$$\nu_{\text{He}} = c \cdot R_{\text{He}} \left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \left[1 + \alpha^2 \left(\frac{1}{n'^2} + \frac{1}{n''^2} \right) \right],$$

¹⁾ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. (4) Bd. 50, S. 901. 1916.

²⁾ N. BOHR, Phil. Mag. Bd. 29, S. 534. 1915.

³⁾ A. SOMMERFELD, Münchener Ber. 1915, S. 425; 1916, S. 459; s. auch Ann. d. Phys.

(4) Bd. 51, S. 1. 1916.

wobei

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{c\hbar},$$

die sog. SOMMERFELDSche Konstante, aus Feinstrukturmessungen zu entnehmen ist.

PASCHEN findet in der obengenannten Arbeit aus Präzisionsmessungen der Feinstrukturkomponenten

$$\begin{aligned}\alpha &= 7,290 \cdot 10^{-3}, \\ R_{\text{H}} &= 109677,691 \pm 0,06, \\ R_{\text{He}} &= 109722,144 \pm 0,04.\end{aligned}$$

Mit den neueren Werten des Brechungsquotienten der Luft¹⁾, die man zur Reduktion der Wellenlängen aufs Vakuum benötigt, berechnet HERBERT BELL²⁾ aus PASCHENS Messungen

$$\begin{aligned}R_{\text{H}} &= 109677,81, \\ R_{\text{He}} &= 109722,31.\end{aligned}$$

Dadurch wird der Unterschied zwischen R_{He} und R_{H} , auf den es zur Berechnung von $\frac{e}{m}$ wesentlich ankommt (vgl. obige Formel), nur um 1⁰/₁₀₀ verändert³⁾.

Ferner sind für das Verhältnis $\frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{He}}}$ die neuen Messungen des Atomgewichts des He zu berücksichtigen, die hierfür 4,00 ergeben, während PASCHEN noch den älteren Wert 3,99 zu seiner Berechnung verwendet⁴⁾. Mit den neuen Daten folgt nach den angegebenen Formeln

$$\frac{m_{\text{H}}}{m} = 1843,6 \quad \text{und} \quad \frac{e}{mc} = 1,7662 \cdot 10^7 \text{ C.G.S.el.magn.}$$

mit einem möglichen Fehler (nach PASCHENS Schätzung) von 2,5⁰/₁₀₀. Der Wert für $\frac{e}{m \cdot c}$ ist in guter Übereinstimmung mit dem von G. NEUMANN⁵⁾ und CL. SCHAEFER⁶⁾ aus Ablenkungen der β -Strahlen gefundenen und auf die Geschwindigkeit 0 reduzierten Werte

$$\frac{e}{mc} = (1,765 \pm 0,003) \cdot 10^7$$

Die besten älteren Messungen der Aufspaltungen des Zeemaneffekts ergeben nach P. GMELIN⁷⁾ 1,770, nach R. FORTTRAT⁸⁾ 1,763. Die neuesten Messungen von

¹⁾ Scient. Pap. Bureau of Stand. Nr. 327. 1918.

²⁾ H. BELL, Phil. Mag. (6) Bd. 40, S. 489. 1920.

³⁾ Allerdings findet BELL einen kleinen systematischen Gang in den aus verschiedenen Balmerlinien berechneten Werten der Rydbergkonstante und hält mit Rücksicht auf die Messungen von CURTIS (Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 96, S. 197. 1919) den Wert $R_{\text{H}} = 109677,9$ für sicherer. Dadurch würde sich die Differenz $R_{\text{He}} - R_{\text{H}}$ um 2⁰/₁₀₀ verkleinern, und das Verhältnis $\frac{e}{mc}$ würde sich um nahezu ebensoviel vergrößern.

⁴⁾ Innerhalb der hier in Betracht kommenden Genauigkeit kann man bei der Berechnung von $\frac{m_{\text{H}}}{m}$ (vgl. Formel S. 300) statt des Verhältnisses der Kernmassen $\frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{He}}}$ das Verhältnis der Atomgewichte $\left(\frac{m_{\text{H}} + m}{m_{\text{He}} + 2m}\right)$, nämlich $\frac{1,0077}{4,00}$ setzen.

⁵⁾ G. NEUMANN, Ann. d. Phys. (4) Bd. 45, S. 529. 1914.

⁶⁾ CL. SCHAEFER, Ann. d. Phys. (4) Bd. 49, S. 934. 1916.

⁷⁾ P. GMELIN, Ann. d. Phys. (4) Bd. 28, S. 1079. 1909.

⁸⁾ R. FORTTRAT, C. R. Bd. 155, S. 1237. 1912.

H. D. BABCOCK¹⁾ ergeben 1,761 und sollen auf $1/2^0/00$ genau sein; sie sind das Mittel aus Messungen des anomalen Zeemaneffekts an über 100 verschiedenen Linien. Jedoch hält E. BACK²⁾ für möglich, daß hierbei infolge nicht vollkommener Auflösung kleine systematische Fehler entstanden und die Fehlergrenzen zu eng gezogen sind.

Wir können deshalb den Messungen BABCOCKS kein höheres Gewicht als den älteren Messungen beilegen und benutzen zur Berechnung von h den mittleren Wert

$$\frac{e}{mc} = (1,765 \pm 0,002) \cdot 10^7,$$

ferner für R_∞ den aus R_{He} und

$$\frac{m_{\text{He}}}{m} = \frac{e}{F} \cdot 4,00 = 1829 \cdot 4,00$$

berechneten Wert 109737,31 sowie

$$e = (4,774 \pm 0,005) \cdot 10^{-10} \text{ C.G.S.}$$

und finden dann

$$h = (6,549 \pm 0,011) \cdot 10^{-27}.$$

Die Unsicherheit von $1,7^0/00$ rührt wesentlich daher, daß e nur auf $1^0/00$ genau bekannt ist und mit der $\frac{5}{3}$ -Potenz in die Berechnung eingeht.

7. Die h -Bestimmungen aus Strahlungsmessungen am schwarzen Körper.

a) mittels Isothermen oder Isochromaten. Die Lage λ_{max} des Maximums der Energie im Spektrum des schwarzen Körpers bei bestimmter Temperatur (vgl. Ziff. 2) ist nicht sehr genau festzulegen; die auf diese Weise nach der „Isothermenmethode“ aus der Konstante des WIENSchen Verschiebungsgesetzes

$$\lambda_{\text{max}} \cdot T = b = \frac{c h}{k \cdot 4,965}$$

berechneten Werte von h (wobei k aus anderweitigen Messungen zu entnehmen ist, vgl. Ziff. 2), besitzen deshalb nicht die Genauigkeit, die nach anderen Methoden erzielt werden kann. Wesentlich genauere Werte liefert die „Isochromatenmethode“ (vgl. Ziff. 2): man berechnet die Strahlungskonstante

$$c_2 = \frac{c h}{k}$$

und damit h aus dem Verhältnis der Intensitäten im Normalspektrum des schwarzen Körpers bestimmter Wellenlänge bei zwei verschiedenen Temperaturen:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{e^{\frac{c_2}{\lambda T_1}} - 1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T_2}} - 1}. \quad (8)$$

Innerhalb der Grenzen des WIENSchen Gebiets folgt dann

$$c_2 = \lambda T_1 \cdot T_2 \frac{\ln \frac{E_2}{E_1}}{T_2 - T_1}.$$

¹⁾ H. D. BABCOCK, *Astrophys. Journ.* Bd. 58, S. 149. 1923.

²⁾ Siehe BACK-LANDÉ, *Zeemaneffekt und Multipletstruktur der Spektrallinien*, S. 140, Berlin: Julius Springer 1925. Dasselbst wird die Genauigkeit bei GMELIN mit $3^0/00$ und bei FORTRAT mit $1^1/2^0/00$ angegeben.

Zur Verringerung der Fehler im Endergebnis werden dabei die Temperaturen T_1 und T_2 nicht unabhängig voneinander bestimmt, sondern T_2 aus T_1 nach dem STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetz oder nach dem WIENSchen Verschiebungsgesetz abgeleitet; im letzteren Fall ist

$$T_2 = T_1 \sqrt[5]{\frac{E_{m_2}}{E_{m_1}}} = C \cdot T_1,$$

indem E_{m_2} bzw. E_{m_1} die Maximalintensitäten im Normalspektrum bei T_2 bzw. T_1 bedeuten¹⁾; dadurch bedingt, wie sich leicht zeigen läßt, ein Meßfehler von T_1 nur einen prozentual gleichen Fehler im Werte von c_2 , während bei unabhängigen Messungen von T_1 und T_2 der Fehler sich vervielfachen würde.

Bei Messungen außerhalb des Bereichs der Gültigkeit des WIENSchen Gesetzes kann man die Berechnung von c_2 nach obiger Gleichung (8) wesentlich vereinfachen, wenn man für T_1 und T_2 nicht beliebige Werte benutzt, sondern

$$T_1 = \frac{1}{2} T_2$$

wählt²⁾; dann wird

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{e^{\frac{2c_2}{T_2}} - 1}{e^{\frac{c_2}{T_1}} - 1} = e^{\frac{c_2}{T_2}} + 1,$$

also

$$c_2 = \lambda T_2 \ln \left(\frac{E_2}{E_1} + 1 \right).$$

Die Messungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt von WARBURG, LEITHÄUSER, HUPKA und MÜLLER¹⁾ liefern merklich verschiedene Endwerte, je nachdem die Bestimmung der Temperatur T_2 nach dem STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetz oder nach dem WIENSchen Verschiebungsgesetz erfolgt³⁾, nämlich

$$c_2 = 1,425 \text{ bzw. } 1,441.$$

Dieser Unterschied von 1% bedeutet für die Berechnung von h aus diesen Strahlungsmessungen eine erhebliche Unsicherheit.

G. MICHEL gibt als Mittelwert seiner oben zitierten, zum Teil mit H. RUBENS gemeinsam ausgeführten Messungen

$$c_2 = 1,4295 \pm 0,007$$

an⁴⁾; allerdings sind diese Messungen zur Prüfung des PLANCKschen Gesetzes, veranlaßt durch die Kritik von NERNST und WULF, und nicht zum Zweck einer Präzisionsbestimmung von c_2 unternommen.

Wir benutzen zur Berechnung von h einen Mittelwert

$$c_2 = 1,432 \pm 0,006,$$

¹⁾ Vgl. E. WARBURG, G. LEITHÄUSER, E. HUPKA u. C. MÜLLER, Berl. Ber. 1913, S. 35; Ann. d. Phys. (4) Bd. 48, S. 410. 1915.

²⁾ Vgl. G. MICHEL, ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 285. 1922.

³⁾ Die frühere Unsicherheit in der Kenntnis der Dispersion des Quarzes ist nunmehr behoben, da neuere Bestimmungen (vgl. Tätigkeitsbericht der P. T.R. ZS. f. Instrkde. Bd. 43, S. 69. 1923; Bd. 44, S. 123. 1924) die von WARBURG aus PASCHENS Messungen abgeleitete Formel bestätigen. Allerdings ist die endgültige Veröffentlichung der Ergebnisse der Dispersionmessungen noch nicht erfolgt.

⁴⁾ Diese Zahl verdankt Berichterstatte einer freundlichen Mitteilung von G. MICHEL. Sie ist aus den früheren Messungen neu errechnet, indem die allgemeine Formel (8) im Gebiet $\frac{c_2}{\lambda T} > 1,5 \dots$ bei beliebigen Temperaturen T_1 und T_2 verwendet wurde; diese Rechenmethode bedingt zwar eine große Rechenarbeit, ist aber unabhängig von der Beschränkung, daß T_2 gerade gleich $2 T_1$ sein muß. Der bei dieser Beschränkung berechnete und a. a. O. veröffentlichte Wert war $c_2 = 1,427 \pm 0,006$.

der innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt: 1. mit dem von S. VALENTINER¹⁾ korrigierten Wert 1,435 der von HOLBORN-VALENTINER aus Helligkeitsmessungen nach der Isochromatenmethode bestimmten Zahl; 2. mit dem von COBLENTZ²⁾ aus einer gewaltigen Zahl von Isothermenmessungen erschlossenen Wert

$$c_2 = 1,4318,$$

dessen Genauigkeit jedoch von W. W. COBLENTZ überschätzt ist³⁾; 3. mit dem Wert 1,430, den NERNST und WULF³⁾ auf Grund einer ausführlichen kritischen Diskussion der im Jahre 1919 vorliegenden Messungen innerhalb des WIENSchen Gebietes als den „wahrscheinlichsten und höchstens um wenige Promille unsicheren“ Wert bezeichnen.

Die von MENDENHALL⁴⁾ angegebene Zahl 1,440, die mit dem optischen Pyrometer bei $\lambda = 0,6501$ gewonnen wurde, weicht etwas stärker ab.

Aus obigem Mittelwert von c_2 berechnet sich mit

$$h = 1,3716 \cdot 10^{-16}$$

(auf Grund der am Schluß von Ziff. 2 angegebenen Daten) und mit

$$c = 2,998 \cdot 10^{10},$$

$$h = (6,55 \pm 0,03) \cdot 10^{-27} \text{ Erg} \cdot \text{sek},$$

so daß die Genauigkeit wesentlich hinter der nach den Methoden 3 und 4 erreichten zurücksteht.

b) Nach dem STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetz. Wie im theoretischen Teil gezeigt, kann man h aus der Konstante a bzw. σ des STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetzes bei bekanntem Werte von h ohne weiteres berechnen. Die Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers bestimmter Temperatur und damit die Konstante σ ist seit der ersten Messung KURLBAUMS (im Jahre 1898) von etwa zwanzig verschiedenen Autoren bestimmt worden. Die älteren Ergebnisse zeigen untereinander Abweichungen von einigen Prozenten, die nach neueren Untersuchungen vor allem auf mangelnder Schwärze des Empfängers und auf ungenügender oder unrichtiger Berücksichtigung der Absorption der Strahlung durch die Kohlensäure und den Wasserdampf der Luft beruhen. Diese Korrekturen bedingen bei den im übrigen sehr zuverlässigen Messungen auch heute noch eine gewisse Unsicherheit. Kritische Besprechungen finden sich bei W. GERLACH⁵⁾ und bei W. W. COBLENTZ⁶⁾. Die neueren Messungen stimmen bei Berücksichtigung oben genannter Fehlerquellen recht gut miteinander überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Tabelle 4. Die neueren σ -Bestimmungen.

W. GERLACH ⁷⁾ (1916)	$\sigma = 5,80 \cdot 10^{-5} \text{ erg/cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} \text{ grad}^{-4}$
W. W. COBLENTZ ⁸⁾ (1917)	$5,722 \cdot 10^{-5}$
K. HOFFMANN ⁹⁾ (1923)	$5,76 \cdot 10^{-5}$
A. KUSSMANN ¹⁰⁾ (1924)	$5,795 \cdot 10^{-5}$

¹⁾ S. VALENTINER, Ann. d. Phys. (4) Bd. 39, S. 492. 1902.

²⁾ W. W. COBLENTZ, Bull. Bureau of Stand. Bd. 10, S. 1. 1914; Bd. 13, S. 515. 1916; desgl. Scient. Pap. Bureau of Stand. Bd. 17, S. 7. 1921 (s. Phys. Ber. Bd. 3, S. 686. 1922).

³⁾ Vgl. W. NERNST u. TH. WULF, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 303. 1919.

⁴⁾ C. E. MENDENHALL, Phys. Rev. Bd. 10, S. 515. 1917.

⁵⁾ W. GERLACH, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 15, S. 2. 1918; ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 76. 1920.

⁶⁾ W. W. COBLENTZ, Scient. Pap. Bureau of Stand. Bd. 17, S. 7, Nr. 406. 1921.

⁷⁾ W. GERLACH, Ann. d. Phys. Bd. 38, S. 1. 1902; Bd. 50, S. 259. 1916. Den hier angegebenen Wert (5,85) hat G. später auf Grund einer etwas anderen Schwärzungskorrektur auf (5,75 + Schwärzungskorrektur von etwa 1%) verbessert.

⁸⁾ W. W. COBLENTZ, Bull. Bureau of Stand. Bd. 12, S. 503. 1916; Bd. 15, S. 529. 1920.

⁹⁾ K. HOFFMANN, ZS. f. Phys. Bd. 14, S. 315. 1923.

¹⁰⁾ A. KUSSMANN, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 79. 1924; s. ferner G. MICHEL u. W. KUSSMANN, ebenda Bd. 18, S. 263. 1923.

Der mittlere Fehler dieser Messungen wird jeweils zu 1 bis $1\frac{1}{2}\%$ angegeben, so daß als mittlerer Wert

$$(5,77 \pm 0,06) \cdot 10^{-5}$$

angenommen werden kann.

Da

$$h = \sqrt[3]{\frac{2\pi^5 h^4}{15 c^2 \sigma}}$$

ist, sollte der mit diesem σ berechnete Wert von h

$$h = 6,529 \cdot 10^{-27}$$

eine Genauigkeit von etwa $4^0/_{00}$ besitzen, falls man den in h steckenden Fehler von e mitberücksichtigt. Errechnet man umgekehrt σ aus den 2 Formeln

$$\sigma = \frac{12\pi^5 h^4}{90 c h^3} \quad \text{und} \quad h^3 = \frac{2\pi^2 e^4 m}{c R_\infty},$$

so ergibt sich¹⁾:

$$\sigma = \left(\frac{\pi h}{e}\right)^4 \frac{e}{15\pi} \frac{R_\infty}{mc} = (5,715 \pm 0,009) \cdot 10^{-5}.$$

(Dabei ist $\frac{h}{e} = \frac{R_0}{F \cdot c} = 2,8732 \cdot 10^{-7}$ als Verhältnis von absoluter Gaskonstante und Faradaykonstante auf etwa $0,15^0/_{00}$ genau bekannt; für $\frac{e}{mc}$, R_∞ und e sind die oben genannten Werte benutzt.) Die Abweichung dieses Wertes von dem direkt gefundenen läßt vermuten, daß bei den Bestimmungen von σ vielleicht doch noch ein bisher unbekannter systematischer Fehler vorhanden ist²⁾.

III. Zusammenstellung der h -Werte nach den verschiedenen Methoden.

In der folgenden Tabelle sind die nach den verschiedenen Methoden gefundenen zuverlässigsten Werte von h mit ihren ungefähren Fehlergrenzen zusammengestellt:

Tabelle 5. Zusammenstellung der zuverlässigsten h -Werte.

Methode	$h \cdot 10^{27}$
1. Lichtelektrischer Effekt (nach MILLIKAN)	6,58
2. Elektronenstoß: Mittelwert	6,55
an Hg	$6,57 \pm 0,03$
an He (nach FRANCK u. KNIPPING)	$6,54 \pm 0,03$
3. Grenzfrequenz des kontinuierlichen Röntgenspektrums:	
nach WAGNER	$6,53 \pm 0,01$
nach DUANE u. Mitarbeiter	$6,558 \pm 0,009$
4. BOHR'S Formel der Rydbergkonstante	$6,549 \pm 0,011$
5. Strahlungsmessungen:	
Isochromaten ($c_2 = 1,432$)	$6,55 \pm 0,03$
Gesamtstrahlung ($\sigma = 5,77 \cdot 10^{-5}$)	$6,53 \pm 0,03$

¹⁾ Vgl. L. FLAMM, Phys. ZS. Bd. 18, S. 515. 1917.

²⁾ Die Modifikation der PLANCK'Schen Formel nach NERNST u. WULF (a. a. O.) würde den aus dem experimentellen Wert von σ berechneten Wert von $h = 6,529$ um $1,7\%$, d. h. um $0,11$ vergrößern, also sicherlich einen viel zu großen h -Wert liefern; etwa den 3. Teil dieser Korrektur könnte man aus den vorliegenden Messungen von σ auf Grund der anderweitigen Bestimmungen von h rechtfertigen.

Als genaueste Bestimmungen sind die nach Methode 3 und 4, aus der Grenzfrequenz des kontinuierlichen Röntgenspektrums und aus BOHR'S Formel der Rydbergkonstante, anzusehen. Wesentlich für die Größe und Genauigkeit der nach diesen beiden Methoden gewonnenen h -Werte ist der Wert der Elektronenladung, für den $e = (4,774 \pm 0,005) \cdot 10^{-10}$ verwendet wurde, und zwar wird h bei Berechnung aus der Grenzfrequenz des kontinuierlichen Röntgenspektrums proportional $e^{\frac{4}{3}}$, bei Berechnung aus BOHR'S Formel proportional $e^{\frac{1}{3}}$. Die gute Übereinstimmung der nach Methode 3 und 4 bestimmten h -Werte sieht man (nach DUANE) am besten, wenn man den aus beiden Methoden unmittelbar zu entnehmenden Wert $\sqrt[3]{e^4/h^3}$ berechnet. Aus den Versuchen von DUANE und Mitarbeiter folgt hierfür $(5,6911 \pm 0,002) \cdot 10^{13}$. Der prozentische Fehler ist dabei geringer als in h selbst, da der Fehler in e hierin nicht enthalten ist. Andererseits ist nach BOHR'S Formel

$$\sqrt[3]{\frac{e^4}{h^3}} = \sqrt[3]{\frac{R_{\infty} c}{2 \pi^2 m}},$$

und mit Benutzung des Wertes von

$$m = \frac{e}{e/mc \cdot c} = \frac{4,774 \cdot 10^{-10}}{1,765 \cdot 10^7 \cdot 2,9985 \cdot 10^{10}} = 9,022 \cdot 10^{-28}$$

folgt

$$\sqrt[3]{e^4/h^3} = (5,6956 \pm 0,004) \cdot 10^{13}.$$

Mit Benutzung des BABCOCK'Schen Wertes von e/mc , nämlich $1,761 \cdot 10^7$, erhält man $(5,6918 \pm 0,003) \cdot 10^{13}$ in vollkommener Übereinstimmung mit dem DUANE'Schen Wert.

Bildet man den Mittelwert aus dem von WAGNER und dem von DUANE und seinen Mitarbeitern angegebenen und dem aus BOHR'S Formel errechneten Wert, indem man letzterem das doppelte Gewicht erteilt, so ergibt sich $h = 6,547$. Wir möchten deshalb

$$h = (6,55 \pm 0,01) \cdot 10^{-27} \text{ Erg} \cdot \text{sec}$$

als zur Zeit sichersten Wert dieser grundlegenden Naturkonstanten bezeichnen. Auch die nach den anderen Methoden berechneten h -Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit diesem Mittelwert gut überein.

Hierin muß man eine bemerkenswerte Bestätigung der verwendeten Quantengesetzmäßigkeiten sehen, vor allem ist hervorzuheben, daß sich die Quantengleichung

$$eV = h\nu$$

in dem weiten Bereich zwischen sichtbarem Licht ($\nu \sim 5 \cdot 10^{14}$) und den Röntgenfrequenzen ($\nu \sim 10^{19}$) mit größter Genauigkeit bewährt; sie ist ja die wesentliche Grundlage aller Methoden, speziell der Präzisionsbestimmungen nach den Methoden 3 und 4, da auch die BOHR'Sche Formel der Rydbergkonstante vor allem auf diese Gleichung, bzw. auf die ihr äquivalente Frequenzbedingung gegründet ist, wie die korrespondenzmäßige Ableitung (Ziff. 2) zeigt.

Kapitel 3.

Absorption und Zerstreung von Röntgenstrahlen.

Von

W. BOTHE, Charlottenburg.

Mit 51 Abbildungen.

I. Allgemeines.

1. Übersicht über das Gebiet. Es handelt sich in diesem Kapitel um die Veränderungen, welche ein ideales, monochromatisches und paralleles Röntgenstrahlenbündel erleidet, und die Erscheinungen, die es unmittelbar hervorruft, wenn es Materie durchdringt. Es genügt, ein solches Bündel als charakterisiert anzusehen durch seine Intensität, seine Richtung, seinen Polarisationszustand und seine Wellenlänge λ (bzw. Schwingungszahl ν). Alle diese Bestimmungsstücke können bei den hier zu behandelnden Vorgängen der Veränderung unterliegen. Von der durchstrahlten Materie gehen Sekundärstrahlen aus, welche teils wieder vom Typus der Röntgenstrahlen, teils Korpuskularstrahlen sind. Im allgemeinen ergeben sich also recht verwickelte Verhältnisse. Es ist jedoch von vornherein möglich, den ganzen Erscheinungskomplex in zwei scharf voneinander getrennte Gruppen zu zerlegen, von denen die eine die „Absorptions“- , die andere die „Zerstreungserscheinungen“ umfaßt. Diese beiden Ausdrücke mögen hier nur als einigermaßen entsprechende Bezeichnungen der beiden Erscheinungsgruppen angesehen werden, ohne auszuschließen, daß auch die Zerstreung mit einer gewissen Absorption, d. h. Umwandlung in andere Energiearten verbunden sein kann (vgl. Ziff. 60). Wir haben hiernach zwei (und, soweit bisher bekannt, nur zwei) prinzipiell verschiedene Arten der Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlen und Materie zu unterscheiden.

Als Kennzeichen des Zerstreungsvorganges ist anzusehen, daß die vom durchstrahlten Körper ausgehende Röntgenstrahlung, die „Streustrahlung“, die aus ihrer Richtung abgelenkte Primärstrahlung darstellt. Neben der Richtung kann sich hierbei auch, besonders bei kurzwelligen Strahlen, die Wellenlänge ändern, in jedem Falle ist aber der Charakter (Wellenlänge und Polarisationszustand) der Streustrahlung im wesentlichen allein durch den Charakter der Primärstrahlung bestimmt und ändert sich stetig mit diesem. Die Umwandlung der Primärenergie in Streuenergie erfolgt unmittelbar, ohne Durchgang durch andere Energiearten. Man kann die Zerstreung der Röntgenstrahlen weitgehend in der Weise verstehen, daß die elektrischen Ladungen, aus welchen das Atom aufgebaut ist, durch das elektromagnetische Wechselfeld der Strahlung in Schwingungen versetzt werden und so zum Ausgangspunkt der Streuwellen

werden. Jedoch läßt diese klassische Vorstellung gewisse feinere Einzelheiten unerklärt und muß daher durch Quantenvorstellungen ergänzt werden. Dies gilt z. B. im Hinblick auf die sekundäre Elektronenstrahlung, welche mit der Streuung verbunden sein kann und als „Rückstoßstrahlung“ bezeichnet wird.

Beim Absorptionsprozeß wird die ganze dem Primärbündel entzogene Energie in andere Energiearten umgesetzt. Ein Teil der absorbierten Energie tritt wieder in Erscheinung als kinetische Energie einer aus dem Körper ausgelösten Elektronenstrahlung, der „Photoelektronen“, wie man sie wegen ihrer weitgehenden Analogie mit der durch sichtbares und ultraviolettes Licht erzeugten Elektronenstrahlung bezeichnet. Der Rest der absorbierten Primärenergie wird zunächst von den betroffenen Atomen als potentielle Energie aufgenommen;

sie wird aber schon nach unmeßbar kurzer Zeit ebenfalls nach außen abgegeben, entweder in Form von Wellenstrahlung oder wieder als Elektronenstrahlung. Diese beiden Sekundärstrahlungen sind nur noch eine Angelegenheit des angeregten Atoms, sie sind völlig unabhängig von der Primärstrahlung. Die Wellenstrahlung wird als „Fluoreszenzstrahlung“ bezeichnet, während die von den angeregten Atomen ausgesandten Elektronen etwa als „Photoelektronen zweiter Art“ bezeichnet werden können. Auf Grund klassischer Vorstellungen

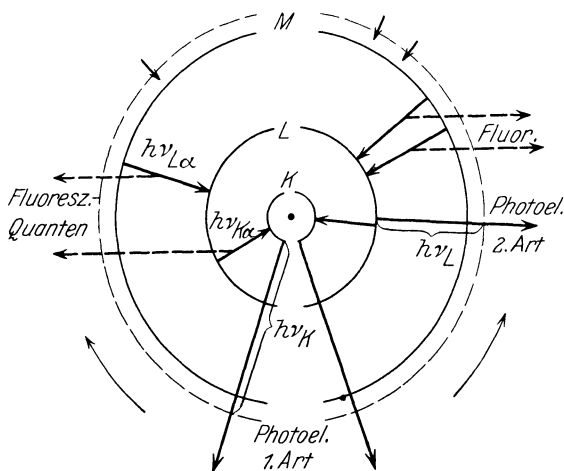


Abb. 1. Ablauf von Absorptionsprozessen.

gen ist es nicht möglich, sich ein einfaches und angemessenes Bild von den Absorptionerscheinungen zu machen. Dagegen kann man an Hand des BOHRschen Atommodells alle diese Vorgänge in einfachster Weise deuten¹⁾. In Abb. 1 sind durch die Kreise die „Elektronenschalen“ oder „Energieniveaus“ eines Atoms angedeutet, welche je eine Gruppe von stationären, d. h. strahlungslosen Elektronenbahnen von (nahezu) gleicher Energie in sich schließen. Strahlung erfolgt nach BOHR erst, wenn ein Elektron aus einer Schale in eine andere von kleinerer Energie übergeht, so daß ein Energiebetrag E frei wird; diese ausgestrahlte Energie hat nach der BOHRschen Frequenzregel die Schwingungszahl $\nu = E/h$, wo $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ das PLANCKSche elementare Wirkungsquantum ist. Umgekehrt sind auch Übergänge möglich, bei denen ein Elektron auf ein höheres Energieniveau übergeht, wenn man das Atom mit einer Strahlung von der Schwingungszahl $\nu = E/h$ bestrahlt, wo E wieder die Energiedifferenz zwischen beiden Niveaus bedeutet. Zu den stationären Elektronenbahnen sind auch die nicht geschlossenen Bahnen zu rechnen, auf welchen das Elektron sich beliebig weit vom Atom entfernen kann. Übergänge sind nun nur dann möglich, wenn das betreffende Endniveau nicht voll besetzt ist. Für ein normales, unangeregtes Atom kommen also im wesentlichen nur die ungeschlossenen Bahnen als Endbahnen in Frage; eine solche kann z. B. ein K -Elektron erreichen, wenn das Atom mit Strahlen einer Frequenz $\nu > \nu_K$ bestrahlt wird, wobei $h\nu_K$ die Arbeit

¹⁾ W. KOSSEL, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 899 u. 953. 1914; Bd. 18, S. 339. 1916.

ist, welche nötig ist, um das Elektron aus dem Atom zu entfernen. Dieses Elektron stellt dann ein Photoelektron dar. Der nunmehr in der *K*-Schale freigewordene Platz kann etwa von einem *L*-Elektron ausgefüllt werden, wobei im allgemeinen Fluoreszenzstrahlung einer bestimmten Frequenz $\nu_{K\alpha}$ emittiert wird (linke Hälfte der Abb. 1). Die Energie $h\nu_{K\alpha}$ kann aber statt dessen auch auf ein zweites *L*-Elektron übergehen und dieses wieder auf eine ungeschlossene Bahn werfen, womit es ein Photoelektron zweiter Art bildet (rechte Hälfte der Abb. 1). In ähnlicher Weise schreitet dann die Rückkehr des Atoms zum unangeregten Zustand in den äußeren Schalen fort, wobei natürlich auch Niveaus übersprungen werden können. Die Möglichkeit strahlungsloser Übergänge, welche zur Photoemission zweiter Art führen, ist erst in letzter Zeit erkannt worden, weshalb sie in der ausführlicheren Darstellung (Ziff. 41 ff.) gesondert behandelt werden muß.

Die mit der Absorption zusammenhängenden Erscheinungen sind allein an das Atom gebunden, sind also unabhängig von Dichte, Aggregatzustand und chemischer Bindung. Dagegen sind die Zerstreungserscheinungen in gewissem Grade von der gegenseitigen Lage der Atome abhängig.

Die von einem röntgenbestrahlten Körper ausgehende diffuse (Fluoreszenz- oder Streu-) Strahlung unterliegt natürlich ihrerseits wieder in dem gleichen Körper den Absorptions- und Zerstreungsvorgängen, was unter Umständen eine erhebliche experimentelle Komplikation bedeuten kann. Auch die ausgelösten Elektronen können zu weiteren Phänomenen, wie δ -Strahlenemission, Veranlassung geben¹⁾. Die δ -Strahlen sind langsame Elektronen, die beim Durchgang von Kathoden- oder α -Strahlen durch Materie als Produkte der Ionisation entstehen. Da die durch Röntgenstrahlen mittelbar erzeugten δ -Strahlen sich in nichts von den durch Kathodenstrahlen direkt erzeugten unterscheiden, sollen sie hier nicht weiter behandelt werden (vgl. Band XXIV ds. Handbs.).

2. Definitionen. Infolge der Absorption und Zerstreung verliert ein Röntgenbündel von der Intensität I , welche es an einer Stelle des durchstrahlten Mittels besitzt, auf einer kleinen Strecke dx in der Strahlenrichtung einen bestimmten Teil $I\mu dx$. Die Konstante μ , welche die relative Intensitätsabnahme pro Längeneinheit angibt, soll als „Schwächungskoeffizient“ des Mittels für die betreffende Wellenlänge bezeichnet werden (oft auch „totaler Absorptionskoeffizient“ genannt). Die Intensitätsabnahme des Primärbündels längs der Strahlenrichtung erfolgt also gemäß der Differentialgleichung:

$$\frac{dI}{dx} = -\mu I,$$

deren Lösung lautet:

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (1)$$

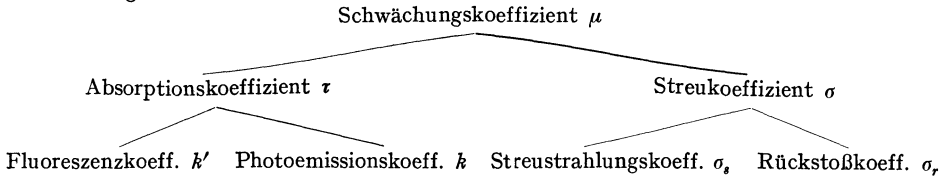
wo I_0 die Intensität an der Stelle $x = 0$ ist. Derjenige Teil des Schwächungskoeffizienten, welcher auf die Absorption entfällt, soll als der „Absorptionskoeffizient“ τ (häufig auch „wahrer“, „reiner“, „photoelektrischer“ oder „Fluoreszenz-Absorptionskoeffizient“) bezeichnet werden, der andere, welcher von dem Zerstreungsvorgang herrührt, als „Streukoeffizient“ σ , so daß

$$\mu = \tau + \sigma$$

gilt. Weiter kann man die durch Absorption verlorene Primärenergie wieder in die beiden Anteile zerlegen, welche an Photoelektronen (erster und zweiter Art) und Fluoreszenzstrahlung gebunden wiedererscheinen. Ent-

¹⁾ G. SHEARER, Phil. Mag. Bd. 44, 793. 1922.

sprechendes gilt für die Zerstreuung, so daß man schließlich zu folgendem Schema gelangt, in welchem die hier durchgehend benutzten Bezeichnungen zusammengestellt sind:



Es hat sich in den meisten Fällen als praktisch erwiesen, nicht mit den Koeffizienten $\mu, \tau \dots$ selbst zu rechnen, sondern mit ihren Quotienten in die Dichte ρ ; so ist z. B. die Größe μ/ρ als der „Massenschwächungskoeffizient“ zu bezeichnen, sie gibt die relative Schwächung pro Masseneinheit auf der Flächeneinheit der absorbierenden Schicht. Ein fast allgemein geltendes Gesetz der hier zu besprechenden Erscheinungen sagt nämlich aus, daß diese nur abhängen von der Zahl und der chemischen Natur der betroffenen Molekeln, nicht von der Dichte der Substanz; so ist z. B. der Schwächungskoeffizient eines idealen Gases proportional dem Druck¹⁾. Daher beschreiben die Massenkoeffizienten μ/ρ usw. die Eigenschaften eines Stoffes unabhängig von dessen mehr oder weniger zufälliger Dichte. Multipliziert man die Massenkoeffizienten mit dem absoluten Gewicht einer Molekel oder eines Atoms, so erhält man die ebenfalls häufig benutzten „molekularen“ bzw. „atomaren Koeffizienten“ μ_m, μ_a usw. μ_m bezeichnet z. B. die Schwächung in einer Schicht, welche eine Molekel pro cm^2 enthält. Die molekularen Koeffizienten haben die Dimension einer Fläche und können als die „Wirkungsquerschnitte“ einer Molekel aufgefaßt werden.

Die Verhältnisse:

$$p = \frac{k}{\tau}, \quad p' = \frac{k'}{\tau},$$

welche angeben, welcher Bruchteil der absorbierten Energie in Form von Photoelektronen bzw. Fluoreszenzstrahlung wieder in Erscheinung tritt, nennen wir die „Ausbeuten“ an Photoelektronen bzw. Fluoreszenzstrahlung.

II. Die Absorption der Röntgenstrahlen.

a) Der Schwächungs- und Absorptionskoeffizient.

3. Methodik der Schwächungsmessungen. Eine allgemein anwendbare exakte Methode zur direkten Messung von Absorptionskoeffizienten ist noch nicht bekannt; gewöhnlich wird der Absorptionskoeffizient aus dem Schwächungskoeffizienten durch Subtraktion des Streukoeffizienten gewonnen. Nur bei relativ starker Absorption, d. h. für verhältnismäßig lange Wellen und hochatomige Substanzen, kann der Einfluß der Streuung unterdrückt, also der gemessene Schwächungskoeffizient gleich dem Absorptionskoeffizienten angenommen werden.

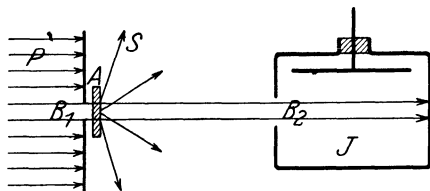


Abb. 2. Prinzip der Schwächungsmessungen.

dem Absorptionskoeffizienten angenommen werden.

Zur Messung des Schwächungskoeffizienten dienen Anordnungen, deren Prinzip aus Abb. 2 ersichtlich ist. Aus der homogenen Primärstrahlung P wird

¹⁾ E. A. OWEN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 86, S. 426. 1912.

ein schmales Bündel ausgeblendet, welches eine planparallele Schicht des absorbierenden Mittels A senkrecht durchsetzt und dann in einer Ionisationskammer J zur Messung gelangt. Diese ist in größerer Entfernung von A aufgestellt und trägt an der Frontseite eine Blende B_2 , welche gerade groß genug ist, um das Bündel frei hindurchzulassen. Wesentlich ist hierbei, daß der Raumwinkel, unter welchem die Blendenöffnung B_2 von A aus erscheint, klein genug ist, daß kein merklicher Bruchteil der von A ausgehenden Streu- und Fluoreszenzstrahlung (S) mitgemessen wird („Streufehler“ bei Schwächungsmessungen). Ebenso ist auch die vorherige Ausblendung durch B_1 nötig, damit nicht von einem größeren Teile von A aus diffuse Strahlung in B_2 einfällt. Sind diese Bedingungen erfüllt, so wird in J nur die durch den Absorber A geschwächte Primärintensität gemessen. Bezeichnet I_0 den Ionisationsstrom in J ohne, I mit Absorber, so gilt das Exponentialgesetz (1), woraus sich der Schwächungskoeffizient berechnet zu:

$$\mu = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I}.$$

Ein inhomogenes Strahlenbündel ändert mit zunehmender Schichtdicke seine Zusammensetzung, die weichen Anteile werden mehr und mehr weggefiltert. Für ein solches Bündel gilt daher das Exponentialgesetz (1) nicht, und man kann höchstens einen „Anfangs“- und einen „End-Schwächungskoeffizienten“ definieren, ersteren für unendlich kleine Schichtdicken, letzteren für so große Schichtdicken, daß nur noch der härteste, homogene Teil der Strahlung zur Wirkung kommt. Dabei erfordert aber die einwandfreie Definition des Anfangskoeffizienten noch, daß die Ionisationskammer alle einfallenden Strahlen vollständig absorbiert, eine Bedingung, die praktisch meist schwer zu erfüllen ist; anderenfalls werden die weichen Strahlen durch die Kammer bevorzugt, und der Anfangskoeffizient wird zu groß gemessen. Zur Erhöhung der Absorption in der Ionisationskammer kann man diese sehr lang machen und mit einem hochatomigen Gas wie Äthylbromid- oder Methyljodiddampf füllen. Andererseits ist auch der Endkoeffizient insofern schlecht definiert, als es kein einfaches Kriterium dafür gibt, daß bei einer gewissen Filterdicke die Strahlung praktisch homogen ist und der Schwächungskoeffizient sich bei weiterer erheblicher Steigerung der Schichtdicke nicht noch merklich ändern würde. Überhaupt ist zu bemerken, daß das Exponentialgesetz der Schwächung recht unempfindlich ist gegen Inhomogenität der Strahlung; so ist z. B. die nach heutigen Begriffen beträchtliche Inhomogenität der K - und L -Fluoreszenzstrahlung bei den älteren Absorptionmessungen nie zutage getreten.

Schwächungsmessungen an Gasen und Flüssigkeiten werden in der Weise ausgeführt, daß man sie in Röhren bzw. Küvetten mit parallelen Endplatten bringt; die der Schichtdicke 0 entsprechende Primärintensität wird dann mit eingeschaltetem leerem (ausgepumptem) Gefäß genommen. Bei Gasen ist es einfacher, statt der Schichtdicke den Druck zu variieren. Da nämlich der Schwächungskoeffizient proportional dem Druck ist, so ist die durch eine Gaschicht von der Länge l bei einem Druck p hindurchgehende Intensität

$$I = I_0 e^{-\mu_0 l \frac{p}{p_0}},$$

wo μ_0 den Schwächungskoeffizienten beim Normaldruck p_0 bedeutet. Daraus folgt:

$$\mu_0 = \frac{p_0}{p} \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I}.$$

Mehrfach ist für Schwächungsmessungen eine Kompensationsmethode angewandt worden, welche den Vorzug hat, daß sie automatisch unabhängig macht

von zeitlichen Schwankungen in der Primärintensität, wie sie namentlich bei Verwendung gasgefüllter Röntgenröhren kaum zu vermeiden sind. Zwei gleichartige, mit demselben Rohr erzeugte Strahlenbündel durchsetzen zwei ebenfalls gleichartige Ionisationskammern. Diese sind in entgegengesetztem Sinne an ein Elektrometer gelegt, so daß dieses die Differenz der beiden Ionisationsströme mißt. Während man nun in das eine Strahlenbündel die absorbierenden Schichten einschaltet, verändert man die Intensität des anderen jedesmal in meßbarer Weise so lange, bis das Elektrometer stillsteht. Die Intensitätsänderung des zweiten Bündels kann z. B. mit Hilfe eines rotierenden Sektors geschehen¹⁾ oder durch Zwischenbringen eines Flüssigkeitstrogens von veränderlicher Dicke, welchen man wieder mit einer Normalsubstanz (z. B. Wasser) eicht²⁾.

Der Schwächungskoeffizient ist in hohem Grade abhängig von der Wellenlänge der Röntgenstrahlen und dem Atomgewicht des absorbierenden Mittels. Daher erhält man definierte Werte nur mit weitgehend homogenisierten Strahlen und reinen Substanzen. Auch die durch Fluoreszenz erregte charakteristische Strahlung, welche von früheren Autoren benutzt wurde, ist für exakte Absorptionsmessungen nicht genügend homogen, da sie ein ganzes Linienspektrum umfaßt. Am besten wird die Homogenisierung durch Kristallreflexion erreicht, wobei darauf zu achten ist, daß Überlagerung der Spektren verschiedener Ordnungen ausgeschlossen ist³⁾. Der Einfluß von Verunreinigungen des Absorptionsmaterials ist ganz besonders verhängnisvoll bei der Untersuchung sehr leichtatomiger Elemente; hier können Spuren von schweratomigen Elementen, welche der Analyse kaum noch zugänglich sind, das Resultat stark verfälschen. Z. B. trägt der geringe Argongehalt der Luft etwa 15% zum Absorptionsvermögen bei.

4. Allgemeines über die Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge und der Ordnungszahl des Absorbers. Die Art der Abhängigkeit des Schwächungskoeffizienten von der Wellenlänge λ für ein chemisch einfaches Mittel wird durch die Abb. 3 wiedergegeben⁴⁾. Im allgemeinen steigt μ mit

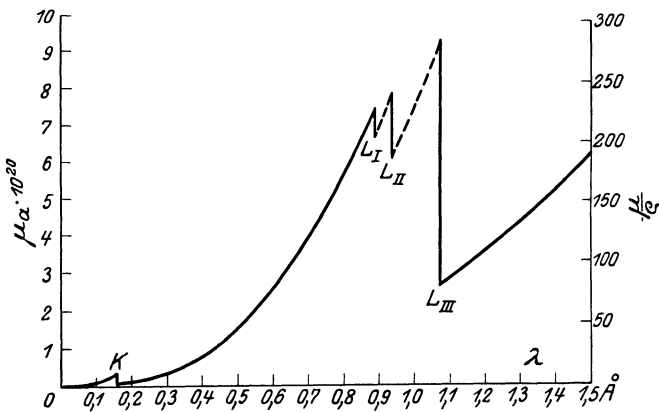


Abb. 3. Schwächung der Röntgenstrahlen in Platin.

zunehmender Wellenlänge stetig und stark an, die langwelligeren Strahlen sind „weicher“, nur an den Stellen $\lambda = \lambda_K, \lambda_{L_I}, \lambda_{L_{II}}, \lambda_{L_{III}}, \lambda_{M_I} \dots$ ist der Schwächungskoeffizient in der Weise unstetig, daß er beim Überschreiten dieser Wellenlänge auf einen beträchtlich niedrigeren Wert springt. Man bezeichnet diese kritischen Wellenlängen als die „Absorptionsgrenzen“ oder „Absorptionsbandkanten“ des absorbierenden Elementes.

Zerlegt man nämlich ein inhomogenes Röntgenbündel mit genügend breiter, aber kontinuierlicher spektraler Energieverteilung in sein Spektrum und läßt dieses auf

1) M. SIEGBAHN u. K. A. WINGÅRDH, Phys. ZS. Bd. 21, S. 83. 1920.
 2) T. E. AURÉN, Phil. Mag. Bd. 33, S. 471. 1917; Bd. 37, S. 165. 1919.
 3) Vgl. hierzu E. A. OWEN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 94, S. 339. 1918.
 4) Nach A. H. COMPTON, Bull. Nat. Res. Council. Bd. 4, Nr. 20. 1922.

eine photographische Platte fallen, so erhält man nach Zwischenschaltung einer absorbierenden Substanz ein System kontinuierlicher Absorptionsbanden, welche nach der Seite kurzer Wellen abschattiert sind, und deren Kanten bei $\lambda_K \dots$ liegen. Beim Durchgang einer inhomogenen Strahlung durch absorbierende Mittel („Filterung“) wird im allgemeinen die Strahlung „härter“, indem die langwelligeren Anteile stärker absorbiert werden. Liegt jedoch eine Absorptionsgrenze des Filtermaterials im Spektralbereich der Strahlung, so kann das Umgekehrte eintreten. Hierin besteht ein häufig angewandtes Mittel, um von dem Spektrum den kurzwelligen Teil scharf abzuschneiden; auch die früher häufig benutzten „Härtemesser“ für inhomogene Strahlen beruhen auf diesem Prinzip.

Man kann offenbar die ganze Spektralkurve Abb. 3 auffassen als Überlagerung mehrerer gleichartiger Einzelkurven, welche bis zu einer Kante stetig ansteigen, um dann scharf auf 0 abzufallen (Abb. 4). Danach ist also die Absorption in dem Gebiet $\lambda < \lambda_K$ anzusprechen als $K + L_I + \dots$ -Absorption, in dem Gebiet $\lambda_K < \lambda < \lambda_{L_I}$ hat man entsprechend $L_I + L_{II} + \dots$ -Absorption usf. Die K -Absorption stellt z. B. denjenigen Teil der Gesamtabsorption dar, welcher durch Auslösung von Photoelektronen aus der K -Schale erfolgt.

Die Schärfe der Absorptionskanten ist eine sehr große, doch deuten neuere Versuche auf eine Feinstruktur derselben hin. Die Lage der Absorptionskanten ist für ein Element ebenso charakteristisch, wie die der Röntgenspektrallinien

und ändert sich ebenso regelmäßig mit der Ordnungszahl des Elementes im periodischen System: die Absorptionskanten stellen gleichzeitig die Seriengrenzen der Emissionslinien dar¹⁾. Das Nähere über die Lage und Struktur der Kanten gehört in die Röntgenspektroskopie und ist in Band XXI dieses Handbuches zu finden. Die Wellenlänge der K -Kante, welche im eigentlichen Röntgengebiet die Hauptrolle spielt, läßt sich angenähert durch folgende Formel in Å ausdrücken

$$\lambda_K = \frac{880}{(Z - 4)^2},$$

worin Z die Ordnungszahl ist.

Geht man von einem absorbierenden Element zu einem anderen von höherer Ordnungszahl über, so verschieben sich die Absorptionsgrenzen nach kleineren Wellenlängen zu, wobei sich die Höhe des Maximums ändert. Bei festgehaltener Wellenlänge steigt der atomare Absorptionskoeffizient μ_a mit wachsender Ordnungszahl des Elementes stark an, solange dabei keine Absorptionskante diese

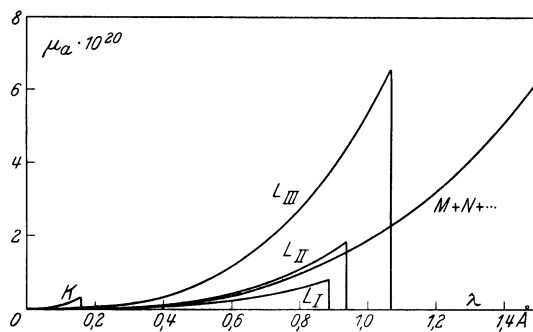


Abb. 4. Die Teilabsorptionen.

¹⁾ Die Existenz der K - und L -Absorptionskanten wurde schon von BARKLA erkannt, welcher mit Fluoreszenzstrahlung, also nicht ganz homogener Strahlung, arbeitete; daher konnte er auch $L_I - L_{III}$ nur als eine einzige sehr unscharfe Kante beobachten. Die Auflösung gelang erst später mit dem Kristallspektrometer.

Wellenlänge überstreicht. Die allgemeine Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Ordnungszahl Z des absorbierenden Elementes ist derjenigen von der Wellenlänge ganz ähnlich und wird durch Abb. 5 für $\lambda = 1 \text{ \AA}$ wieder gegeben¹⁾.

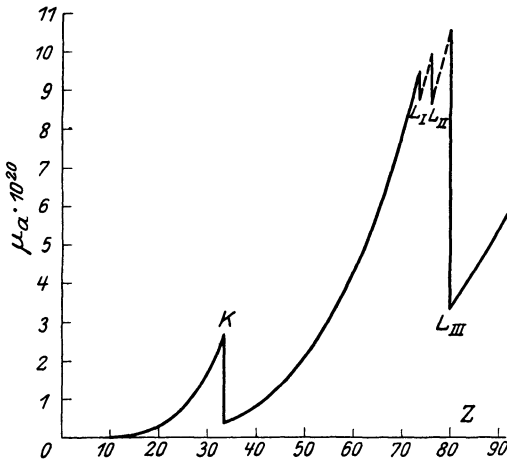


Abb. 5. Atomschwächung für Röntgenstrahlen von $\lambda = 1 \text{ \AA}$.

5. Empirische Schwächungsformeln. Eine sehr große Zahl von Schwächungsmessungen sind im Laufe der Zeit mit steigender Präzision ausgeführt worden, um die Abhängigkeit des Schwächungskoeffizienten μ von der Wellenlänge λ und der Ordnungszahl Z des absorbierenden Elementes festzustellen. Eine praktisch brauchbare formelmäßige Darstellung der Ergebnisse, welche den ganzen Bereich der Röntgenwellenlängen und der Ordnungszahlen umfaßte, ist bisher nicht gegeben worden, doch hat sich für verhältnismäßig weite Bereiche dieser Variablen meist eine der folgenden beiden

Formeln zur Darstellung der Versuchsergebnisse als geeignet erwiesen:

$$\frac{\mu}{\rho} = C Z^a \lambda^b + c \tag{2}$$

$$\mu_a = C_a Z^{a_a} \lambda^b + c_a(Z). \tag{3}$$

Die erste Formel gibt den Massenschwächungskoeffizienten, die zweite den atomaren Schwächungskoeffizienten; C, a, b, c, C_a, a_a sind positive, von Z und λ unabhängige Größen, während c_a zwar nicht von λ , wohl aber von Z abhängt, und zwar wesentlich schwächer als der erste Summand in (3) (etwa $\sim Z$). Da μ_a sich von μ/ρ im wesentlichen durch einen Faktor gleich dem Atomgewicht A unterscheidet, können diese beiden Formen des Absorptionsgesetzes bezüglich des ersten Summanden als äquivalent angesehen werden innerhalb einer Genauigkeitsgrenze, welche der angenäherten Konstanz des Verhältnisses A/Z entspricht. Die neueren Messungen scheinen jedoch deutlich zugunsten der Form (3) zu sprechen. Auch vom theoretischen Gesichtspunkt erscheint Gleichung (3) angemessener als (2). Beim Überschreiten einer Absorptionskante müssen sich offenbar zum mindesten die Konstanten C und C_a ändern.

Für genügend große Z und λ kann c_a vernachlässigt werden, so daß (3) übergeht in

$$\mu_a = C_a Z^{a_a} \lambda^b. \tag{4}$$

Dieses Gesetz, häufig als das BRAGG-PEIRCESCHE bezeichnet, ist von diesen Autoren für Wellenlängen zwischen $0,50$ und $0,62 \text{ \AA}$ und für Ordnungszahlen zwischen 13 (Al) und 79 (Au) gefunden worden²⁾, und zwar mit den Konstanten $a_a = 4; b = \frac{5}{2}$ ³⁾. Das BRAGG-PEIRCESCHE Gesetz schließt in sich die „Barkla-

¹⁾ Nach A. H. COMPTON, Bull. Nat. Res. Counc. Bd. 4, Nr. 20. 1922.

²⁾ W. H. BRAGG u. S. E. PEIRCE, Phil. Mag. Bd. 28, S. 626. 1914.

³⁾ Bereits vor Entdeckung der Röntgenspektroskopie hatte OWEN (Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 86, S. 434. 1912) für die Abhängigkeit des Schwächungskoeffizienten von der Strahlenhärte folgendes Gesetz aufgestellt: Der Schwächungskoeffizient einer Substanz für

sche Regel“: das Verhältnis der Schwächungskoeffizienten zweier verschiedener Substanzen ist unabhängig von der Wellenlänge, wenn beim Übergang von der einen Substanz zu der anderen und von der einen Wellenlänge zur anderen keine Absorptionsgrenze überschritten wird. In der Tat gilt nach (4) für zwei verschiedene Elemente

$$\frac{\mu_a}{\mu'_a} = \left(\frac{Z}{Z'}\right)^{a_a}, \quad (5)$$

unabhängig von λ ¹⁾. Auch diese empirische Regel gilt nur für genügend große λ und Z ; über Abweichungen vgl. Ziff. 30.

Die experimentell bestimmten Werte der Exponenten in dem Schwächungsgesetz (2) bzw. (3) liegen innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Für b berechnen SIEGBAHN²⁾ und KOSSEL³⁾ aus älteren Messungen, welche sich auf mittelweiche Fluoreszenz- (also nicht ganz monochromatische) Strahlung beziehen, Werte, welche je nach dem absorbierenden Element zwischen 2,5 und 2,9 liegen. GLOCKER⁴⁾ findet $b = 2,8$, OWEN⁵⁾ für Rh, Pd und Ag in der Nähe der K -Grenze $b = 3$. MILLER⁶⁾ hat Messungen an Gelatine, Zelluloid und Aluminium mit sehr weichen, quasihomogenen Strahlen angestellt, welche er durch starke Filterung der vom Röntgenrohr ausgehenden inhomogenen Bremsstrahlung herstellte (Endstrahlung). Die Röhrenspannung lag zwischen 2500 und etwa 10000 Volt, die entsprechende Grenzwellenlänge also etwa zwischen 1,2 und 5 Å. Rechnet man mit diesen Grenzwellenlängen, so ergeben MILLERS Messungen $b = 2,77$. Für harte Strahlen (etwa $\lambda < 0,35$ Å) fand sich durchweg sehr nahe $b = 3,00$. Für den Exponenten von Z in (3) wurde der Wert von BRAGG und PEIRCE: $a_a = 4,00$ wiederholt bestätigt. Abweichend fand WINGÅRDH⁷⁾ für Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,71$ Å) $a_a = 3,75$ bzw. 3,44 für Elemente, deren K -Kante langwelliger bzw. kurzwelliger ist als diese Strahlung. Für kürzere Wellen ($\lambda < 0,35$ Å) und Ordnungszahlen $Z > 10$ fand derselbe Autor wieder $a_a = 4$. Einen komplizierteren Verlauf des Schwächungskoeffizienten als mit einer Potenz von Z glaubte AURÉN⁸⁾ festzustellen, doch arbeitete dieser unter ungünstigen Bedingungen (inhomogene Strahlen, teilweise die Absorptionsgrenze einschließend), und in der Tat konnte OWEN⁹⁾ nachweisen, daß seine Resultate nicht schlüssig sind. Dem Werte $a_a = 4$ würde in Formel (2) etwa $a = 3$ entsprechen, wie auch von denjenigen Autoren, welche diese Form des Absorptionsgesetzes

die K -Fluoreszenzstrahlung eines Elementes vom Atomgewicht W ist proportional W^{-5} . Von OWEN wurden nur Gase untersucht, doch gilt nach KAUFMANN (Phys. ZS. Bd. 14, S. 387. 1913) das OWENSche Gesetz auch für Aluminium als Absorber. Da nach dem MOSELEYschen Gesetz die Wellenlänge einer bestimmten Spektrallinie roh gerechnet dem Quadrat des Atomgewichtes umgekehrt proportional ist, so bedeutet dies ungefähre Proportionalität mit λ^5 , in Übereinstimmung mit BRAGG und PEIRCE (vgl. hierzu M. SIEGBAHN, Phys. ZS. Bd. 15, S. 753. 1914).

¹⁾ Aus (4) und (5) ergeben sich zwei häufig benutzte Darstellungsformen für die Wellenlängenabhängigkeit von μ . Trägt man den Schwächungskoeffizienten einer Substanz gegen denjenigen von Aluminium auf, so erhält man nach der BARKLASCHEN Regel eine Gerade; dies war die übliche Darstellungsweise, als noch nicht die Wellenlänge, sondern die Absorbierbarkeit in Al als Maß der Härte diente. Angenähert gerade Linien erhält man auch, wenn man $\log \mu$ gegen $\log \lambda$ aufträgt (z. B. W. KOSSEL, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 898. 1914; M. SIEGBAHN, Phys. ZS. Bd. 15, S. 753. 1914).

²⁾ M. SIEGBAHN, Phys. ZS. Bd. 15, S. 753, 1914.

³⁾ W. KOSSEL, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 898. 1914.

⁴⁾ R. GLOCKER, Phys. ZS. Bd. 19, S. 66. 1918.

⁵⁾ E. A. OWEN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 94, S. 339. 1918.

⁶⁾ C. D. MILLER, Phys. Rev. Bd. 8, S. 329. 1916.

⁷⁾ K. A. WINGÅRDH, ZS. f. Phys. Bd. 8, S. 363. 1922; Dissert. Lund 1923.

⁸⁾ T. E. AURÉN, Phil. Mag. Bd. 33, S. 471, 1917; Bd. 37, S. 165. 1919.

⁹⁾ E. A. OWEN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 94, S. 510. 1918.

benutzten, meist gefunden wurde¹⁾. Nur GLOCKER²⁾ berechnet nach Messungen von BARKLA und HULL und RICE $a = 3,14$ für $\lambda > \lambda_K$ und $a = 2,58$ für $\lambda < \lambda_K$. HEWLETT³⁾ findet, daß eine Formel von der Gestalt (2) die Abhängigkeit von der Ordnungszahl nur in roher Näherung wiedergibt.

Daß für den Schwächungskoeffizienten wirklich die Ordnungszahl Z und nicht etwa das Atomgewicht A des absorbierenden Elementes maßgebend ist, geht deutlich aus den Messungen von RICHTMYER und WARBURTON⁴⁾ hervor, nach denen die Abhängigkeit des Schwächungskoeffizienten von Z einen glatteren

Tabelle 1. Schwächungsformeln.

Z	λ	Formel	Bemerkungen	Autor
7 bis 82	$\begin{cases} < \lambda_K \\ > \lambda_K \end{cases}$	$\frac{\mu}{\rho} = 0,0195 Z^{2,58} \lambda^{2,8} + c$ $0,0004 Z^{3,14} \lambda^{2,8} + c$	$\left. \begin{array}{l} K\text{-Strahlung; für} \\ \lambda \text{ ist } K\alpha \text{ einzu-} \\ \text{setzen} \end{array} \right\}$	R. GLOCKER ⁵⁾
6 bis 47	$< 0,7 \begin{cases} < \lambda_K \\ > \lambda_K \end{cases}$	$0,00782 Z^{2,92} \lambda^{2,92} + c$ $0,0010 Z^{2,92} \lambda^{2,92} + c$	$\left. \begin{array}{l} c \text{ wachsend mit} \\ \text{zunehmendem } Z \\ \text{und } \lambda \end{array} \right\}$	S. J. M. ALLEN ⁶⁾
13 (Al)	$\begin{cases} 0,1 \text{ bis } 0,4 \\ 0,4 \text{ bis } 0,7 \end{cases}$	$14,45 \lambda^3 + 0,15$ $14,30 \lambda^3 + 0,16$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\}$	K. F. RICHTMYER ⁷⁾
29 (Cu)	0,1 bis 0,6	$147 \lambda^3 + 0,5$		
42 (Mo)	$\begin{cases} 0,1 \text{ bis } 0,35 \\ > \lambda_K \end{cases}$	$450 \lambda^3 + 0,4$ $51,5 \lambda^3 + 1$		
47 (Ag)	$\begin{cases} 0,1 \text{ bis } 0,4 \\ > \lambda_K \end{cases}$	$603 \lambda^3 + 0,7$ $86 \lambda^3 + 0,6$		
82 (Pb)	$> \lambda_K$	$510 \lambda^3 + 0,75$		
13 (Al) 29 (Cu)	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 0,095 \text{ bis } 0,165 \left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	$15,5 \lambda^3 + 0,147$ $193 \lambda^3 + 0,13$		
6 bis 82	0,12 bis 0,3	$\mu_a = 2,24 \cdot 10^{-26} Z^4 \lambda^3 + c_a$		K. F. RICHTMYER u. F. W. WARBURTON ⁹⁾
> 10	$< 0,35$	$2,44 \cdot 10^{-26} Z^4 \lambda^3 + 3 \cdot 10^{-26} Z^2$		K. A. WINGÄRDH ¹⁰⁾
6 bis 47	$< 0,7 \begin{cases} < \lambda_K \\ > \lambda_K \end{cases}$	$2,18 \cdot 10^{-26} Z^4 \lambda^{2,92} + c_a$ $0,29 \cdot 10^{-26} Z^4 \lambda^{2,92} + c_a$		S. J. M. ALLEN ⁶⁾

Verlauf als die von A aufweist. Dies tritt besonders eindrucksvoll hervor bei den Elementen Nickel und Kobalt, wo bekanntlich die Reihenfolge der Ordnungszahlen die umgekehrte als die der Atomgewichte ist.

Eine Reihe von Schwächungsformeln, welche für praktische Zwecke besonders in Frage kommen, sind in Tabelle 1 mit ihren Gültigkeitsbereichen zusammengestellt. Die letzten ausgedehnteren Messungen von ALLEN, deren Ergebnisse

1) K. A. WINGÄRDH (ZS. f. Phys. Bd. 20, S. 315. 1923) findet $a = 2,95$.
 2) R. GLOCKER, Phys. ZS. Bd. 19, S. 66. 1918.
 3) C. W. HEWLETT, Phys. Rev. Bd. 17, S. 284. 1921; Bd. 20, S. 688. 1922.
 4) F. K. RICHTMYER u. F. W. WARBURTON, Phys. Rev. Bd. 21, S. 478. 1923; Bd. 22, S. 539. 1923.
 5) R. GLOCKER, Phys. ZS. Bd. 19, S. 66. 1918.
 6) S. J. M. ALLEN, Phys. Rev. Bd. 24, S. 1. 1924.
 7) K. F. RICHTMYER, Phys. Rev. Bd. 18, S. 13. 1921.
 8) W. DUANE u. K. C. MAZUNDER, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 8, S. 45. 1922.
 9) K. F. RICHTMYER u. F. W. WARBURTON, Phys. Rev. Bd. 22, S. 539. 1923.
 10) K. A. WINGÄRDH, Dissert. Lund 1923.

Tabelle 2 zeigt, sind noch insofern bemerkenswert, als sie bei kurzen Wellen Abweichungen von der normalen Abhängigkeit von Z ergaben: der Schwächungskoeffizient von Bi ($Z = 83$) ist z. B. für $\lambda < \lambda_K$ kleiner als der von Pb (82), Au (79), Pt (78) und W (74).

Die Wellenlängen sind hier, wie stets im folgenden, in „Ångström-Einheiten“ gerechnet ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$).

Messungen an sehr harter, praktisch homogener Endstrahlung ($\lambda = 0,06$ bis $0,08 \text{ \AA}$) wurden u. a. von LORENZ und RAJEWSKY¹⁾ angestellt.

Tabelle 2. Massen-Schwächungskoeffizienten μ/ρ nach ALLEN.

$\lambda \text{ \AA}$	C	Mg	Al	S	Fe	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	W	Pt	Au	Pb	Bi
0,100									1,04		3,80	3,40	3,60	3,40	2,90
110			0,165		0,32	0,37	0,39	0,46	1,23	1,50	4,36	4,10	4,20	3,92	3,50
120	0,148	0,160	0,175	0,20	0,38	0,44	0,47	0,54	1,52	1,80	5,00	5,10	4,85	4,64	4,40
130		0,165	0,185	0,22	0,43	0,51	0,56	0,64	1,82	2,20	5,85	6,30	5,90	4,00	2,52
138	0,150	0,170	0,190	0,24	0,49	0,57	0,63	0,74	2,15	2,55	6,70	7,30	6,00	2,90	2,20
150		0,175	0,205	0,27	0,58	0,67	0,78	0,89	2,63	3,00	8,10	4,30	3,60	2,37	2,44
162	0,152	0,190	0,218	0,31	0,68	0,80	0,94	1,06	3,18	3,60	5,00	2,60	2,63	2,78	2,90
170	0,155	0,198	0,228	0,32	0,70	0,95	1,05	1,20	3,58	4,00	3,32	2,84	2,88	3,10	3,32
180		0,207	0,243	0,35	0,82	1,10	1,22	1,36	4,10	4,70	2,53	3,24	3,30	3,52	3,86
190	0,160	0,220	0,256	0,38	0,93	1,27	1,40	1,57	4,70	5,40	2,76	3,70	3,76	4,00	4,42
200		0,232	0,275	0,42	1,07	1,45	1,55	1,77	5,50	6,30	3,20	4,16	4,28	4,64	5,10
220	0,165	0,260	0,310	0,50	1,40	1,87	2,00	2,32	7,40	8,30	4,20	5,25	5,50	5,90	6,48
240	0,169	0,293	0,356	0,58	1,75	2,28	2,50	2,80	9,60	10,8	5,10	6,65	6,95	7,40	8,30
260		0,330	0,410	0,68	2,22	2,83	3,05	3,50	12,2		6,10	8,00		9,50	10,4
280	0,182	0,375	0,475	0,80	2,75	3,38	3,70	4,30	14,8		7,20	9,60		11,5	12,5
300	0,190	0,430	0,545	0,93	3,30	4,10	4,50	5,10	17,9		8,60	11,5		13,6	14,8
320	0,200	0,480	0,630	1,08	3,95	4,87	5,25	6,20	21,1		10,1	13,5		16,2	17,7
340	0,210	0,570	0,730	1,23	4,65	5,75	6,38	7,30	24,5		12,0	15,8		19,7	21,0
360	0,216	0,660	0,850	1,42	5,40	6,70	7,55	8,50	29,2		14,5	18,2		23,0	
380	0,230	0,760	0,970	1,58	6,25		8,80	10,0	34,0		17,0	21,2		27,2	
400	0,245	0,875	1,11	1,78	7,25		10,2	11,6	38,2		19,8	24,5		31,8	
420	0,260	0,995	1,25	1,95	8,30		11,7	13,5	43,5		22,8	28,0		36,5	
440	0,275	1,13	1,41				13,2	15,4	49,5		26,5	31,8		41,2	
450	0,282	1,20	1,48				14,0	16,4	53,0		28,0	33,5		43,5	
460	0,291	1,27	1,56				14,9	17,5	37,0		30,0	36,0		46,5	
484	0,312	1,44	1,75				17,2	20,2	8,8		34,3	41,5		53,0	
500			1,94				19,0	22,0	10,5		38,0	45,5		58,0	
630	0,55		3,78	6,9			37,8	43,0	20,5		75,0	87,0		101	
710	0,68		5,35	9,9			53,7	60,0	28,5		119			140	

Für Wellenlängen, welche außerhalb der in Tab. 1 angegebenen Bereiche liegen, wurden teils größere, teils kleinere Schwächungskoeffizienten gefunden, als den Formeln entspricht. Insbesondere soll nach RICHTMYER²⁾ für Wellenlängen, welche kurz unterhalb der Absorptionsgrenze liegen, die Absorption merklich kleiner sein, als sie sich aus der Formel berechnen würde. Die Genauigkeit dieser Formeln kann nach dem Grade ihrer Übereinstimmung miteinander kaum höher als mit etwa 5% bewertet werden, obwohl einige Autoren nur 1 bis 2% Meßfehlergrenze angeben.

Aus der ganzen Sachlage muß man wohl den Schluß ziehen, daß die Schwächungsformeln (2) und (3) nur eine Approximation an ein allgemeineres und komplizierteres Gesetz darstellen.

Verhältnismäßig unsicher sind die Kenntnisse über das Verhalten der leichtesten Elemente (H, He, Li), was sich aus dem geringen Schwächungsver-

¹⁾ E. LORENZ u. B. RAJEWSKY, Strahlentherapie Bd. 16, S. 475. 1924.

²⁾ K. F. RICHTMYER, Phys. Rev. Bd. 18, S. 13. 1921.

mögen dieser Elemente erklärt. Für Li hatte HEWLETT¹⁾ anfangs ein abnorm hohes Schwächungsvermögen gefunden, das er aber später durch geringe höheratomige Verunreinigungen der verwendeten Lithiumprobe erklären konnte. Wasserstoff fügt sich nach den wenigen ausgeführten Messungen nicht in das λ^3 -Gesetz ein. Dies ist auch nicht zu erwarten, da in dem in Frage kommenden Wellenlängenbereich die Absorption in Wasserstoff sicher sehr klein gegen die Zerstreuung ist, so daß hier ganz andere Verhältnisse vorliegen (vgl. Ziff. 52). HEWLETT fand für Wasserstoff:

$$\frac{\mu}{\rho} = \text{const} \cdot \lambda^{\frac{3}{2}} + 0,309 \quad \text{für } \lambda = 0,2 \text{ bis } 0,5 \text{ \AA},$$

während OLSON, DERSHEM und STORCH²⁾ zwischen 0,4 und 0,65 Å den Schwächungskoeffizienten in Wasserstoff konstant, für größere λ proportional λ^3 fanden. Bei diesen Messungen wurde von der Additivität des Schwächungsvermögens Gebrauch gemacht (Ziff. 6), welche gerade in bezug auf Wasserstoff noch nicht ganz gesichert erscheint. Nach RICHTMYER und GRANT³⁾ gilt auch für Wasser kein λ^3 -Gesetz, während OLSON, DERSHEM und STORCH ihre Messungen durch ein solches darstellen können.

Ebenso wie für leichtatomige Substanzen verlieren die einfachen Schwächungsformeln ihre Gültigkeit auch bei sehr kurzen Wellen¹⁾ (vgl. Ziff. 52).

6. Das Schwächungsvermögen der Verbindungen. Additivität der Atomschwächung. Die Frage, ob das Schwächungsvermögen eines Atoms unabhängig von seiner chemischen Bindung ist, wurde schon von BENOIST in bejahendem Sinne beantwortet, und auch nach den späteren ausgedehnteren Untersuchungen kann es höchstens noch beim Wasserstoff zweifelhaft sein, daß das Schwächungsvermögen eine reine Atomeigenschaft ist, d. h. der molekulare Schwächungskoeffizient μ_m einer Verbindung ist gleich der Summe der atomaren Schwächungskoeffizienten μ_a der einzelnen Atome, welche die Verbindung zusammensetzen. Ausgedehntere Schwächungsmessungen an Verbindungen sind zuerst von AURÉN⁴⁾ ausgeführt worden. AURÉN glaubte nur in einem Falle Abweichungen von der strengen Additivität der Atomschwächung zu beobachten: für Kohlenstoff ergab sich aus organischen Verbindungen ein kleinerer Wert als aus reinem Graphit. Später wiesen jedoch OLSON, DERSHEM und STORCH²⁾ darauf hin, daß bei der Berechnung der Atomschwächungen aus den Molekularschwächungen Vorsicht nötig ist, um eine Häufung der Meßfehler zu verhüten; nach den Messungen dieser Autoren, welche übrigens im Gegensatz zu denen AURÉNS mit spektral zerlegten Strahlen ausgeführt wurden, bildet auch Kohlenstoff keine Ausnahme von der Additivität. Insbesondere geben aromatische und aliphatische Verbindungen den gleichen Wert. Nach TAYLOR⁵⁾ unterscheiden sich auch Isomere nicht in ihrem Schwächungsvermögen. Für Wasserstoff dagegen findet TAYLOR verschiedene Werte des Schwächungskoeffizienten, je nachdem er von Kohlenwasserstoffen oder Wasser ausgeht. Sollte sich diese Beobachtung bestätigen, so wäre sie von großem theoretischen Interesse.

Das Gesetz der Additivität erleichtert beträchtlich die Untersuchung solcher Elemente, welche im reinen Zustande schwer zu handhaben sind, z. B. wurde in den soeben erwähnten Arbeiten von TAYLOR und von OLSON und Mitarbeitern

1) C. W. HEWLETT, Phys. Rev. Bd. 17, S. 284. 1921; Bd. 20, S. 688. 1922.

2) A. R. OLSON, E. DERSHEM u. H. H. STORCH, Phys. Rev. Bd. 21, S. 30. 1923.

3) K. F. RICHTMYER u. K. GRANT, Phys. Rev. Bd. 15, S. 547. 1920.

4) T. E. AURÉN, Phil. Mag. Bd. 33, S. 471. 1917; Bd. 37, S. 165. 1919.

5) E. G. TAYLOR, Phys. Rev. Bd. 22, S. 709. 1922.

der Schwächungskoeffizient des Sauerstoffs aus einer Reihe organischer Verbindungen bestimmt und in Übereinstimmung befunden mit HEWLETTS Wert am flüssigen Element. WINGÅRDH¹⁾, dessen Messungen in voriger Ziffer erwähnt wurden, benutzte ebenso wie AURÉN zum Teil Salzlösungen zur Messung der atomaren Schwächungskoeffizienten.

7. Der Absorptionskoeffizient. Die bisher angeführten Ergebnisse beziehen sich alle auf den Schwächungskoeffizienten μ . Um aus diesem den Absorptionskoeffizienten τ abzuleiten, ist der Streukoeffizient σ in Abzug zu bringen. Dieser ist nun aber nur für einzelne Substanzen und für sehr beschränkte Wellenlängenbereiche und auch hier nicht mit großer Genauigkeit bekannt, so daß es eigentlich bisher kein allgemeines Mittel gibt, um μ in seine Summanden τ und σ zu zerlegen. Sehr häufig wird das Schwächungsgesetz (2) bzw. (3) in der Weise gedeutet, daß man den ersten Summanden der Absorption, den zweiten der Zerstreuung zuschreibt. Man geht hierbei offenbar von den beiden Annahmen aus, daß der Absorptionskoeffizient sich auch für kurze Wellen mit einer Potenz der Wellenlänge ändert, und daß der Massenstreukoeffizient von der Wellenlänge unabhängig ist. Für die Richtigkeit der ersteren Annahme liegen noch keine bestimmten Anhaltspunkte vor; die zweite Annahme ist im allgemeinen sicher nur angenähert erfüllt, obwohl die Konstante c in der Tat von der Größenordnung des Massenstreukoeffizienten ist (vgl. Ziff. 52). ALLEN trägt bei Aufstellung seiner Formel (Tabelle 1) der Veränderlichkeit des Massenstreukoeffizienten Rechnung, indem er c in Gleichung (2) nicht konstant, sondern mit zunehmendem λ und Z wachsend annimmt.

Über einige experimentelle Methoden, welche unter gewissen Voraussetzungen μ und σ gleichzeitig zu messen erlauben, vgl. Ziff. 51.

8. Die Absorptionssprünge und die Teilabsorptionen. Wir haben uns bisher nur mit den Verhältnissen beschäftigt, wie sie zwischen den Absorptionsgrenzen bestehen. Was die Grenzen selbst betrifft, so kann man bis auf weiteres wohl annehmen, daß die Unstetigkeit des Schwächungskoeffizienten an diesen Stellen allein dem Absorptionskoeffizienten zuzuschreiben ist; zwar erscheint es aus theoretischen Gesichtspunkten nicht ausgeschlossen, daß auch der Streukoeffizient an einer Kante ein besonderes Verhalten zeigt, da die Frequenz der Absorptionskante, z. B. bei der Refraktion der Röntgenstrahlen, ungefähr die Rolle der klassischen Eigenfrequenz des Atomoszillators spielt, doch liegen direkte Anhaltspunkte für eine Singularität des Streuungsvermögens bisher nicht vor. Wir bezeichnen als „Sprungfaktor“ δ_X das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten unmittelbar beiderseits einer (X -) Kante. Die genaue Kenntnis der Absorptionssprünge würde offenbar die Zerlegung der Gesamtaborption τ in die K -, L_I - usw. -Absorption ($\tau_K, \tau_{L_I}, \dots$) ermöglichen, denn es ist

$$\left. \begin{aligned} \delta_K &= \frac{\tau_K + \tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \tau_{M_I} + \dots}{\tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \tau_{M_I} + \dots} \\ \delta_{L_I} &= \frac{\tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \tau_{M_I} + \dots}{\tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \tau_{M_I} + \dots} \text{ usw.} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Die langwelligeren Kanten haben im kurzwelligen Gebiet nur verhältnismäßig geringen Einfluß, so daß man sie in erster Näherung vernachlässigen kann. Man kann somit die Verhältnisse der τ_X zueinander aus den δ_X ungefähr berechnen; allerdings liegt dieser Berechnung die Voraussetzung zugrunde, daß diese Verhältnisse unabhängig von der Wellenlänge sind — gewissermaßen eine

¹⁾ K. A. WINGÅRDH, ZS. f. Phys. Bd. 8, S. 363. 1922.

Erweiterung der BARKLASCHEN Regel (Ziff. 5). Wie an späterer Stelle (Ziff. 30) ausgeführt wird, ist diese Voraussetzung, z. B. bezüglich τ_{LI} , τ_{LII} und τ_{LIII} , nicht erfüllt. Immerhin können solche Betrachtungen doch von Wert für die Theorie des Absorptionsvorganges werden.

Über die Größe der Absorptionssprünge liegen nur spärliche Beobachtungen vor. KOSSEL leitet aus älteren Daten ab, daß für Fe, Ni, Cu und Zn der K -Absorptionssprung δ_K übereinstimmend 7,4 beträgt, für Al dagegen vermutlich etwa 11¹⁾. Demnach nimmt δ_K mit zunehmender Ordnungszahl ab. Dies kommt auch in den beiden GLOCKERSCHEN Absorptionsformeln (Ziff. 5, Tabelle 1) dadurch zum Ausdruck, daß die Exponenten an Z beiderseits der K -Grenze verschiedene Werte haben. Diese Formeln ergeben nämlich

$$\delta_K = \frac{0,0195 Z^{2,58}}{0,0004 Z^{3,14}} = 49 Z^{-0,56}, \quad (7)$$

was für Al 11,6, für Cu 7,4, für Pt 4,3 ergibt. WILLIAMS und WORSNOP²⁾ leiten aus vorliegenden Meßdaten folgende Werte ab: Mo 7,06; Ag 6,76; Pb 3,5. Die Ergebnisse neuerer direkter Messungen von ALLEN³⁾ zeigt Tabelle 3; hierin

Tabelle 3. Absorptionssprünge δ_K nach ALLEN.

Element	$\lambda \text{ \AA}$	$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{K+\dots}$	$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{L+\dots}$	δ_K unkorr.	$\frac{\sigma}{\rho}$	δ_K korr.
Cu	1,46	440	55	8,0	—	8,0
Mo	0,60	81	11,0	7,4	0,40	7,6
Ag	0,45	53,5	7,5	7,1	0,45	7,5
W	0,159	9,00	1,95	4,6	0,55	6,0
Pt	0,138	7,35	1,90	3,9	0,63	5,3
Au	0,136	6,65	1,85	3,6	0,64	5,0
Pb	0,125	5,25	1,70	3,1	0,69	4,5
Bi	0,120	4,40	1,60	2,7	0,70	4,1

sind auch die Sprünge im Schwächungskoeffizienten (unkorrigierte δ_K) aufgenommen, da diese erheblich sicherer sein dürften als die wahren (für Zerstreuung korrigierten) Absorptionssprünge. Die Abnahme von δ_K mit wachsender Ordnungszahl wurde auch von WARBURTON und RICHTMYER⁴⁾ gefunden und kann als gesichert gelten.

Was die L -Sprünge betrifft, so lehren die photographisch aufgenommenen Absorptionsspektren, daß der Sprung bei λ_{LI} der kleinste, der bei λ_{LIII} der größte ist, doch ist letzterer immer kleiner als der K -Sprung. L. DE BROGLIE⁵⁾ gibt gelegentlich für Pt die experimentellen Werte an:

$$\delta_{LI} = 1,4; \quad \delta_{LII} = 1,8; \quad \delta_{LIII} = 2,8.$$

DAUVILLIER⁶⁾ findet nach einer photographischen Methode für Gold folgende Teilabsorptionen:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{LI} = 35; \quad \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{LII} = 41; \quad \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{LIII} = 62; \quad \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{M+N+\dots} = 42,$$

was nach (6) bedeutet:

$$\delta_{LI} = 1,2; \quad \delta_{LII} = 1,4; \quad \delta_{LIII} = 2,5.$$

1) W. KOSSEL, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 898. 1914.

2) W. E. WILLIAMS u. B. L. WORSNOP, Nature Bd. 108, S. 306. 1921.

3) S. J. M. ALLEN, Phys. Rev. Bd. 23, S. 291. 1924.

4) F. W. WARBURTON u. F. K. RICHTMYER, Phys. Rev. Bd. 23, S. 291. 1924.

5) L. DE BROGLIE, Journ. de phys. Bd. 3, S. 33. 1922.

6) A. DAUVILLIER, C. R. Bd. 178, S. 476. 1924.

Schließlich ist noch eine kurze experimentelle Angabe von RICHTMYER¹⁾ von Interesse, wonach nahe

$$\frac{\tau_K}{\tau_{LI+II+III}} = \frac{\lambda_L}{\lambda_K} \quad (8)$$

gelten soll, wo λ_L die mittlere L -Absorptionswellenlänge bedeutet.

9. Die universelle Absorptionsformel. Bedeutung für Fragen des Atombaus. Die wenigen bisher zur Verfügung stehenden experimentellen Daten über Teilabsorptionen lassen bereits erkennen, daß die K -Absorption, das ist diejenige, welche der kurzwelligsten Kante entspricht, bei weitem die stärkste ist. Nimmt man die Tatsache hinzu, daß auch von zwei verschiedenen Elementen im allgemeinen dasjenige die stärkere Absorption aufweist, dessen Absorptionskanten kurzwelliger sind, so liegt es nahe, einen allgemeinen Zusammenhang zwischen der Wellenlänge einer Absorptionskante (oder, was dasselbe besagt, der Bindungsenergie des absorbierenden Elektrons) und der Größe der von ihr herrührenden Absorption zu vermuten. So haben A. H. COMPTON²⁾, L. DE BROGLIE³⁾ und JAUNCEY⁴⁾ die Hypothese diskutiert, daß die von einer Absorptionskante von der Wellenlänge λ_X herrührende atomare Absorption einem Gesetz von der Form

$$\tau_{aX} = G \frac{n_X}{\lambda_X^2} \lambda^3 \quad (9)$$

gehört, wo G eine universelle Konstante ist; n_X bezeichnet die Zahl der Atomelektronen, welche an dem Zustandekommen der betreffenden X -Kante beteiligt sind. Dieser Ausdruck hat natürlich nur für $\lambda < \lambda_X$ Gültigkeit, da für $\lambda > \lambda_X$ die X -Absorption verschwindet. Für die Gesamtaborption τ_a eines Elementes ergibt sich danach

$$\tau_a = G \lambda^3 \sum \frac{n_X}{\lambda_X^2}, \quad (10)$$

wo die Summierung über alle λ_X des Atoms zu erstrecken ist, welche größer als λ sind. Wendet man diese Formel zunächst auf zwei verschiedene Elemente an, und zwar auf entsprechende Absorptionsgebiete beider, so sind die n_X (wenigstens für die kurzwelligsten Grenzen) die gleichen, während die entsprechenden λ_X beider Elemente sich in erster Näherung umgekehrt wie die Quadrate der Ordnungszahlen Z verhalten. Daher wird τ_a näherungsweise proportional Z^4 , in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Wendet man andererseits die Formel auf verschiedene Absorptionsgebiete der gleichen Substanz an, so kann man bei Kenntnis der Elektronenzahlen in den verschiedenen Niveaus die Absorptionssprünge nach (6) berechnen. Nach JAUNCEY zeigt sich dabei qualitative Übereinstimmung mit den verfügbaren Meßresultaten⁵⁾. Umgekehrt benutzen DAUVILLIER⁶⁾ und STONER⁷⁾ die Formel (10), um aus den experimentell bestimmten Absorptionssprüngen die Zahl der Elektronen in den verschiedenen Atomniveaus und Unterniveaus zu berechnen. STONER kommt zu Elektronengruppierungen, welche bezüglich der Unterniveaus zwar wesentlich von den früher von BOHR und COSTER vorgeschlagenen abweichen, aber deutliche Vorzüge gegenüber diesen besitzen. Eine weitere Hauptstütze für STONERS Verteilungsschema liegt in den Versuchsergebnissen über

¹⁾ F. K. RICHTMYER, Phys. Rev. Bd. 23, S. 292. 1924.

²⁾ A. H. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 14, S. 247. 1919.

³⁾ L. DE BROGLIE, Journ. de phys. Bd. 3, S. 33. 1922.

⁴⁾ G. E. M. JAUNCEY, Phil. Mag. Bd. 48, S. 81. 1924.

⁵⁾ Allerdings ist die experimentelle Beziehung (8) von RICHTMYER schwer mit (9) vereinbar.

⁶⁾ A. DAUVILLIER, C. R, Bd. 178, S. 476, 1924.

⁷⁾ E. C. STONER, Phil. Mag. Bd. 48, S. 719. 1924.

die Geschwindigkeitsverteilung unter den Photoelektronen. Auf diese Versuche, welche ebenfalls zur Bestimmung der Teilabsorptionen dienen können, wird weiter unten noch zurückzukommen sein (Ziff. 30).

Es ist festzuhalten, daß die Formel (10) im wesentlichen empirischen Ursprungs ist, sie scheint jedoch einen sehr ausgedehnten Bereich wenigstens angenäherter Gültigkeit zu haben, wie die ausführliche Diskussion von JAUNCEY zeigt: während der atomare Absorptionskoeffizient sich in einem Verhältnis 1:9000 ändert, bleibt der Wert von G innerhalb eines Verhältnisses 1:1,8. Im Mittel kann nach JAUNCEY etwa $G = 1,71 \cdot 10^{-20}$ angenommen werden, wenn man λ in Å rechnet. Exakt kann die Formel schon deshalb nicht gelten, weil der Exponent von λ nicht nur von dem betrachteten Wellenlängenbereich abhängt (Ziff. 5), sondern auch für die verschiedenen Teilabsorptionen verschieden ist; dies geht z. B. daraus hervor, daß nach ROBINSONS Intensitätsschätzungen in den Geschwindigkeitsspektren der Photoelektronen das Verhältnis der $L_I : L_{II} : L_{III}$ -Absorption sich mit der Wellenlänge ändert (Ziff. 30).

10. Absorption im Magnetfeld. Einige Autoren haben Versuche darüber angestellt, ob das Absorptionsvermögen einer Substanz sich ändert, wenn man diese in ein Magnetfeld bringt. Die nach einer Kompensationsmethode an einer größeren Zahl von Substanzen besonders sorgfältig durchgeführten Messungen J. A. BECKERS¹⁾ erstreckten sich über einen Wellenlängenbereich von 0,13 Å bis etwa 0,5 Å , wobei das transversal zur Strahlenrichtung wirkende Magnetfeld 18000 I' betrug. Das Endergebnis dieser Messungen war negativ: eine etwa eintretende Änderung des Absorptionskoeffizienten ist sicher kleiner als 1:10000 bei den kleineren und kleiner als 1:1000 bei den größeren Wellenlängen. Eine frühere Beobachtung von FORMAN²⁾, wonach Eisen im Magnetfeld sein

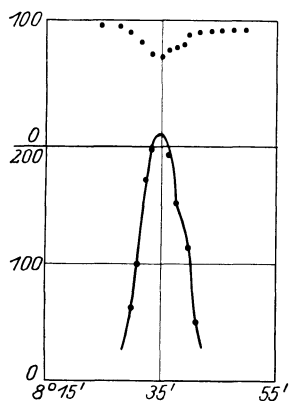


Abb. 6. $RhK\alpha$, reflektiert (unten) und absorbiert (oben) durch Diamant (111).

Schwächungsvermögen um einige Promille ändern sollte, konnte von BECKER nicht bestätigt werden. Ebenso ergaben Versuche von COMPTON³⁾ mit harten γ -Strahlen.

11. Schwächung in Kristallen. Besondere Verhältnisse treten beim Durchgang von Röntgenstrahlen durch kristallisierte Körper ein. Zwar absorbiert ein Kristall scheinbar genau ebenso wie ein amorpher Körper gleicher Zusammensetzung, wenn man mit Strahlenbündeln von größerem Öffnungswinkel und beträchtlicher spektraler Breite arbeitet; wie schon RÖNTGEN⁴⁾ zeigte, ist in diesem Falle der Schwächungskoeffizient auch unabhängig von der Richtung, in welcher das Strahlenbündel den Kristall durchsetzt. Läßt man jedoch ein sehr enges und homogenes Röntgenbündel unter einem Winkel, welcher der BRAGGSchen Bedingung genügt, auf einen Kristall fallen, so daß ein merklicher Bruchteil der Intensität reflektiert wird, so zeigt sich, daß der in den Kristall eindringende Strahl stärker geschwächt wird, als nach dem normalen Schwächungskoeffizienten zu erwarten wäre. Die Erscheinung wurde zuerst von W. H. BRAGG⁵⁾ am Diamant beobachtet (Abb. 6); RUTHERFORD und ANDRADE⁶⁾ haben sie zu einer spektroskopischen Wellenlängenmessung an γ -Strahlen benutzt, indem sie ein

¹⁾ J. A. BECKER, Phys. Rev. Bd. 20, S. 134. 1922; Bd. 22, S. 320. 1923.

²⁾ A. H. FORMAN, Phys. Rev. Bd. 3, S. 306. 1914; Bd. 7, S. 119. 1916.

³⁾ A. H. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 17, S. 38. 1921.

⁴⁾ W. C. RÖNTGEN, Ann. d. Phys. Bd. 64, S. 7. 1898.

⁵⁾ W. H. BRAGG, Phil. Mag. Bd. 27, S. 881. 1914.

⁶⁾ E. RUTHERFORD u. E. N. da C. ANDRADE, Phil. Mag. Bd. 28, S. 263. 1914.

divergentes γ -Strahlenbündel auf einen Kristall auffallen ließen und die Lage der „Absorptionslinien“ bestimmten. Genauer untersucht wurde die Erscheinung von BRAGG, JAMES und BOSANQUET¹⁾, sowie von KIRKPATRICK²⁾. BRAGG und Mitarbeiter fanden z. B. am Steinsalz, daß Strahlen vom normalen Schwächungskoeffizienten $\mu_0 = 10,7$ bei Einstellung auf Reflexion in erster Ordnung an der (100)-Ebene des Steinsalzes einen Schwächungskoeffizienten $\mu = 16,30$ aufweisen. Je stärker die Reflexion ist, um so höher ist auch der Schwächungskoeffizient (vgl. Abb. 6). Allgemein kann man

$$\mu = \mu_0 + \varepsilon$$

setzen, wo ε als der „Extinktionskoeffizient“ bezeichnet wird. KIRKPATRICK findet für den soeben angegebenen Fall die Beobachtungsergebnisse darstellbar durch die Formeln

$$\mu = 189 \lambda^{3,9} + 0,43; \quad \varepsilon = 195 \lambda^{4,6},$$

wo λ in \AA gerechnet ist.

Diese anomale Schwächung bei Reflexionsstellung des Kristalls ist so zu erklären, daß Interferenzen zwischen den elementaren Streuwellen nicht nur in der Reflexionsrichtung auftreten, sondern auch in der Primärrichtung; während diese Interferenzen aber in der Reflexionsrichtung im Sinne einer Verstärkung der Streuintensität wirken, rufen sie in der Primärrichtung eine Schwächung der Primärintensität hervor. Die Erhöhung des Schwächungsvermögens betrifft also ausschließlich den Streukoeffizienten und läßt den Absorptionskoeffizienten unberührt. Praktisch werden die Verhältnisse noch dadurch kompliziert, daß man niemals reine Kristalle hat, sondern stets ein Aggregat von Kristalliten, welche mehr oder weniger genau parallel orientiert sind.

12. Zur Theorie der Absorption. J. J. THOMSON³⁾ versuchte als erster eine Absorptionsformel theoretisch abzuleiten, indem er, entsprechend der STOKES-WIECHERTSchen Vorstellung von der Struktur der Röntgenstrahlen die Energieübertragung von einem einzelnen Ätherimpuls auf ein quasielastisch gebundenes Elektron klassisch berechnete. Das Resultat hängt wesentlich von der Form des Impulses ab. Nimmt man an, daß auf einer Strecke d die elektrische Feldstärke in dem Impuls einen konstanten Wert, auf einer anschließenden gleichlangen Strecke den entgegengesetzten Wert hat und im übrigen überall verschwindet, so ergibt sich, daß der Elektronenoszillator einen absorbierenden Querschnitt:

$$\tau_{aX} = 4\pi^3 \frac{e^2}{m c^2} \frac{d^3}{\lambda_X^2} \quad (11)$$

besitzt, wo e , m und c die Elektronenladung und -masse und die Lichtgeschwindigkeit bedeuten, λ_X die Wellenlänge der freien Schwingung des Elektrons. Allerdings hat dieses einfache Resultat zur Voraussetzung, daß $d \ll \lambda_X$ ist. Deutet man d als die halbe Primärwellenlänge, λ_X als Absorptionswellenlänge (wie in der Dispersionstheorie der Röntgenstrahlen) und summiert über alle Elektronen, so stimmt (11) nicht nur der Form nach mit der empirischen Gleichung (9) überein, sondern gibt auch die Absolutwerte des atomaren Absorptionskoeffizienten fast von der richtigen Größenordnung⁴⁾. Dies ist sehr überraschend,

¹⁾ W. L. BRAGG, R. W. JAMES u. C. H. BOSANQUET, Phil. Mag. Bd. 41, S. 309. 1921; Bd. 42, S. 1. 1921.

²⁾ R. KIRKPATRICK, Phys. Rev. Bd. 22, S. 414. 1923.

³⁾ J. J. THOMSON, Conduction of Electricity, 2. Aufl., S. 325.

⁴⁾ A. H. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 14, S. 247. 1919.

da man auf die Vorstellungen, aus welchen (11) abgeleitet ist, heute kaum mehr wird zurückgreifen können.

Die Quantentheorie in ihrem gegenwärtigen Entwicklungsstadium läßt eine exakte Behandlung des Absorptionsproblems noch nicht zu. Eine angenäherte Berechnung des Absorptionskoeffizienten durch Anwendung des BOHRschen Korrespondenzprinzips hat mit gutem Erfolge KRAMERS¹⁾ versucht. Für den Absorptionsprozeß selbst sind Korrespondenzbetrachtungen wohl kaum durchführbar, da ja die Absorption durch Auslösung von Photoelektronen klassisch schwer zu verstehen ist. Deshalb schlägt KRAMERS folgenden Umweg ein: er betrachtet das thermodynamische Gleichgewicht für ein System, welches aus Atomen, freien Elektronen und Strahlung besteht. In einem solchen System werden dauernd zweierlei Prozesse vor sich gehen: es wird Strahlung von Atomen absorbiert, wobei Photoelektronen frei werden, und es werden umgekehrt freie Elektronen mit ionisierten Atomen zusammenstoßen, wobei das Elektron von dem Ion eingefangen werden kann, unter Ausstrahlung der freiwerdenden Energie. Zwischen den Häufigkeiten dieser beiden Prozesse muß eine einfache Beziehung bestehen, welche sich aus der Bedingung des thermodynamischen Gleichgewichtes herleiten läßt. Nun besitzt der zweite Prozeß, der Einfangprozeß, ein klassisches Analogon in der Ablenkung und Bremsung eines Elektrons; daher läßt sich die Häufigkeit dieses Prozesses korrespondenzmäßig abschätzen, woraus dann mit Hilfe der erwähnten Gleichgewichtsbedingung die gesuchte Häufigkeit der Absorptionsprozesse abgeleitet werden kann. Bei der mathematischen Durchführung dieses Gedankens findet gleichzeitig das Problem der Röntgenbremsstrahlung eine ausführliche Behandlung; es ist nämlich klar, daß nicht jedes Elektron, welches mit einem Ion in Wechselwirkung tritt, auch wirklich auf einer geschlossenen Bahn eingefangen wird, vielmehr kann das Elektron auch auf eine andere ungeschlossene Bahn geworfen werden, wobei es ebenfalls die verlorene Energie ausstrahlt. Die so ausgestrahlte Energie stellt das kontinuierliche Bremsspektrum dar. Im Zusammenhang mit der Bremsstrahlung wird die KRAMERSSche Theorie im Kap. 4 dieses Bandes ausführlicher behandelt werden. Hier sei nur das auf die Absorption bezügliche Resultat angegeben: Bezeichnet n_k die Zahl der Atomelektronen mit der Quantenzahl k , $a_k = k(k+1)$ das statistische Gewicht dieses Quantenzustandes, so wird der atomare Absorptionskoeffizient

$$\tau_a = \frac{64\pi^4}{3\sqrt{3}} \frac{e^{10} m}{c^4 h^6} Z^4 \lambda^3 g \sum_k \frac{n_k}{a_k k^3}, \quad (12)$$

wo g ein Zahlenfaktor ist, welcher nicht sehr von 1 verschieden ist. Die Abhängigkeit von der Wellenlänge λ und der Ordnungszahl Z des absorbierenden Elementes ist in der Tat die experimentell meist gefundene. Numerische Übereinstimmung mit dem Experiment besteht in dem Gebiet $\lambda < \lambda_K$, wenn $g \sum_k \frac{n_k}{a_k k^3} = 2,2$ bis $2,4$ angenommen wird. Der K -Absorptionssprung δ_K ergibt sich abnehmend mit wachsender Ordnungszahl, in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Bemerkenswert ist, daß die THOMSONSche Formel (11) in COMPTONS Umdeutung sich von der KRAMERSSchen (12) nur in dem Zahlenfaktor unterscheidet, wie man erkennt, wenn man in (11) λ_X durch Z ausdrückt und über alle Elektronen summiert²⁾. Dasselbe gilt für eine von L. DE BROGLIE abgeleitete Formel³⁾.

¹⁾ H. A. KRAMERS, Phil. Mag. Bd. 46, S. 836. 1923. Ähnliche Betrachtungen bei E. A. MILNE, ebenda Bd. 47, S. 209. 1924, u. O. W. RICHARDSON, ebenda Bd. 47, S. 975. 1924.

²⁾ H. A. KRAMERS, Phil. Mag. Bd. 46, S. 836. 1923.

³⁾ L. DE BROGLIE, Journ. de phys. Bd. 3, S. 33. 1922. Vgl. auch A. H. COMPTON, Bull. Nat. Res. Counc. Bd. 4, Nr. 20, S. 37 ff. 1922.

b) Die Photoelektronen und die Ionisation durch mittelharte Röntgenstrahlen.

α) Qualität der Photoelektronen.

13. Nachweis der Photoelektronen, Untersuchungsmethoden und Charakterisierung. Nachdem schon RÖNTGEN¹⁾ bemerkt hatte, daß ein von Röntgenstrahlen getroffener Körper selbst wieder zum Ursprung ähnlich wirkender Strahlen wird, zeigten weitere Untersuchungen von BENOIST, PERRIN, LANGEVIN, TOWNSEND und SAGNAC²⁾, daß ein wesentlicher Teil dieser Sekundärstrahlen einen ganz anderen Charakter aufweist als die primäre Strahlung, indem er schon in einigen Millimetern Luft von Atmosphärendruck vollständig absorbiert wird. DORN³⁾ gelang dann der Nachweis, daß diese weiche Sekundärstrahlung magnetisch ablenkbar ist; der Sinn der Ablenkung ist der gleiche wie bei Kathodenstrahlen, d. h. die Strahlung besteht aus negativ geladenen Teilchen. Zu demselben Resultat gelangten gleichzeitig auch CURIE und SAGNAC⁴⁾ durch direkte Ladungsmessungen. Es war hiernach sehr wahrscheinlich, daß diese Sekundärstrahlen ihrem Wesen nach identisch mit den Kathodenstrahlen waren, und als BESTELMEYER⁵⁾ die spezifische Ladung der Strahlenteilchen durch magnetische und elektrische Ablenkung bestimmte, ergab sich in der Tat ein Wert, welcher nur wenig von demjenigen abwich, welchen KAUFMANN kurz vorher an Kathodenstrahlen gemessen hatte. Damit ist sichergestellt, daß die sekundäre Korpuskularstrahlung aus Elektronen besteht.

Unbekannt war damals noch, daß es zwei Arten von sekundären Kathodenstrahlen gibt, von denen die einen, die Photoelektronen, mit dem Absorptionsvorgang zusammenhängen, während die anderen, die Rückstoßelektronen, mit dem Streuprozeß verbunden sind (Ziff. 64). Jedoch machen die Rückstoßelektronen einen wesentlichen Bruchteil der gesamten Elektronenemission im allgemeinen erst bei relativ harten Primärstrahlen aus; dieser Härtebereich ist aber erst seit kurzer Zeit durch die vervollkommnete Röhren- und Hochspannungstechnik zugänglich geworden. Bei den in diesem Abschnitt zu besprechenden Experimentaluntersuchungen können die Rückstoßelektronen nur unwesentlich mitgewirkt haben.

Für den Nachweis und die Untersuchung von Sekundärelektronen sind im Prinzip dieselben Methoden anwendbar wie für primäre Kathodenstrahlen, nur ist hier im allgemeinen mit sehr viel kleineren Intensitäten zu rechnen. Am einfachsten, verhältnismäßig empfindlich und daher am meisten angewandt worden ist die Ionisationsmethode. Die photographische Methode, welche bei neueren Untersuchungen sehr gute Dienste getan hat, bietet den Vorteil, daß man durch ausgedehnte Expositionszeiten noch sehr geringe Strahlenintensitäten nachweisen kann, doch sprechen gewöhnliche Platten erst auf Elektronen von mindestens 5000 Volt Geschwindigkeit an, für langsamere Strahlen müssen Schumannplatten verwendet werden, die noch bei Geschwindigkeiten von 1000 Volt und darunter brauchbar sind. Zählungen von Sekundärelektronen können durch Messung des Ladungstransportes im Vakuum aus-

¹⁾ W. C. RÖNTGEN, Wied. Ann. Bd. 64, S. 18. 1898; Berl. Ber. 1897, S. 576.

²⁾ J. PERRIN, Ann. de chim. et de phys. Bd. 11, S. 496. 1897; LANGEVIN, Recherches sur les gaz ionisés; J. S. TOWNSEND, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 10, S. 217. 1899; G. SAGNAC, Journ. de phys. Bd. 8, S. 65. 1899; Ann. de chim. et de phys. Bd. 22, S. 493. 1901.

³⁾ E. DORN, Abhandlgn. d. Naturf. Ges. Halle Bd. 22, S. 39. 1900.

⁴⁾ P. CURIE u. G. SAGNAC, C. R. Bd. 130, S. 1013. 1900; Journ. de phys. Bd. 1, S. 13. 1902.

⁵⁾ A. BESTELMEYER, Ann. d. Phys. Bd. 22, S. 429. 1907.

geführt werden. Diese Methode erfordert größere Intensitäten. Die größte Empfindlichkeit besitzt der GEIGERSche Spitzenzähler (vgl. Ziff. 33), da er auf einzelne Elektronen anspricht, unter gewissen Kautelen sogar auf jedes eintretende Elektron.

Man kann eine gegebene sekundäre Elektronenstrahlung charakterisieren entweder durch die Intensitätsabnahme, welche sie beim Durchgang durch eine Normalsubstanz (z. B. Luft) erleidet, oder durch die Geschwindigkeiten, welche in ihr vertreten sind. Beide Kriterien, Absorptionskurve und Geschwindigkeitsverteilung, hängen einigermaßen eindeutig zusammen; mit abnehmender Geschwindigkeit v wächst die Absorbierbarkeit, und zwar ungefähr mit v^{-4} . Die Form der Absorptionskurve hängt aber beträchtlich von den Bedingungen des Strahlenganges ab und ist außerdem ziemlich unempfindlich gegen Beimengungen von Strahlen anderer Geschwindigkeit, sie gibt also nur unsichere Aufschlüsse über die Homogenität der Elektronenstrahlung. Wenig scharf experimentell definiert ist auch die Grenzdicke oder die Reichweite, d. h. die größte Entfernung von der Elektronenquelle, in welcher die Elektronen noch nachweisbar sind. Daher bildet die Angabe der Geschwindigkeitsverteilung in jedem Falle die exakteste Charakterisierung. Da jedoch die Absorptionskurve viel leichter experimentell zu ermitteln ist, nämlich durch verhältnismäßig einfache Ionisationsmessungen, wurde sie namentlich bei früheren Untersuchungen vielfach allein herangezogen. Das hierbei meist benutzte Meßverfahren, welches bei aller Einfachheit doch sehr vielseitige Aufschlüsse gegeben hat, wird unter der folgenden Ziffer behandelt.

14. Die Methode des bestrahlten Plattenkondensators. Abb. 7 stellt einen Plattenkondensator dar, welcher mit einem Gas von Atmosphärendruck gefüllt ist. Läßt man senkrecht zu den Platten Röntgenstrahlen durch den

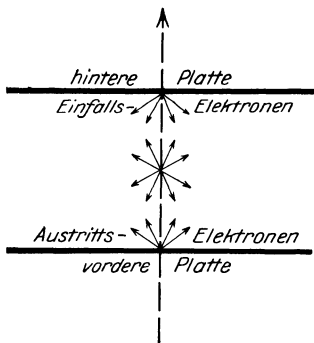


Abb. 7. Plattenkondensator zur Untersuchung von Photoelektronen.

Kondensator gehen, so entstehen Photoelektronen sowohl an den Innenseiten der Platten als auch an den Gasmolekeln. Die hierdurch im Gase erzeugte Ionisation werde bestimmt, indem man eine genügend hohe Potentialdifferenz an die Platten legt und den Sättigungsstrom mißt. Es sei nun der Abstand D oder der Gasdruck variabel; bei Variation des Gasdruckes kann man mit einem „effektiven Plattenabstand“ D rechnen, indem man die wahre Dicke der Gasschicht auf normalen Gasdruck reduziert. Wir fragen nach der Änderung der Ionisation mit dem Plattenabstand. Die von den Platten herrührenden Photoelektronen, deren Menge ja vom Plattenabstand unabhängig ist, werden eine Ionisation liefern, welche etwa in der durch Kurve OP der Abb. 8 wiedergegebenen

Weise vom Druck abhängt: die Ionisation steigt an, bis der Plattenabstand größer ist als die Reichweite der Elektronen, um dann konstant zu bleiben. Dagegen wird die Menge der im Gas erzeugten Photoelektronen proportional dem Plattenabstand sein; trotzdem ist die von diesen Gaselektronen herrührende Ionisation nicht einfach proportional dem Abstand, denn auch bei noch so großem Plattenabstand wird ein Teil der in der Nähe der Platten erzeugten Elektronen an der Entwicklung seines vollen Ionisationsvermögens behindert, indem er auf die Platten fällt. So ergibt sich für diesen Teil der Ionisation eine Abhängigkeit von der Form der Kurve OG ; auch diese Kurve verläuft linear, sobald der Plattenabstand größer als die Reichweite der Elektronen ist.

Für die Gesamtionisation ergibt sich demnach etwa eine Kurve von der Form OS .

Die genaue Form der Kurve OS wird offenbar durch eine große Zahl von Faktoren bestimmt, wie: die Zahlen der Platten- und Gaselektronen, die Form ihrer Absorptionskurve, welche wesentlich von der Richtungs- und Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen abhängt und für beide Elektronenarten verschieden sein kann; ferner geht bei vergleichenden Messungen auch die Abhängigkeit des Ionisationsvermögens der Elektronen von ihrer Energie und der Natur des Gases ein. Um daher aus der experimentell gewonnenen Kurve OS Rückschlüsse auf die beiden Elektronengruppen ziehen zu können, ist man zu vereinfachenden Voraussetzungen gezwungen. Die Annahmen, welche am häufigsten gemacht wurden, sind folgende: 1. Die Elektronen werden sowohl in dem Plattenmaterial als auch im Gase nach einem Exponentialgesetz absorbiert; 2. der Absorptionskoeffizient und die Reichweite im Gase sind für beide Elektronenarten die gleichen; 3. die totale Ionisationswirkung eines einzelnen Elektrons ist für ein bestimmtes Gas proportional seiner Energie. Schließlich wurde 4. noch oft von dem LENARDSchen Gesetz Gebrauch gemacht, wonach der Ab-

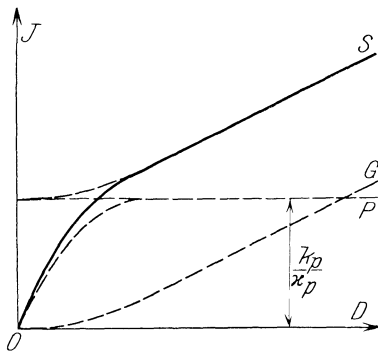


Abb. 8. Druckabhängigkeit der Ionisation; stark emittierende Platten.

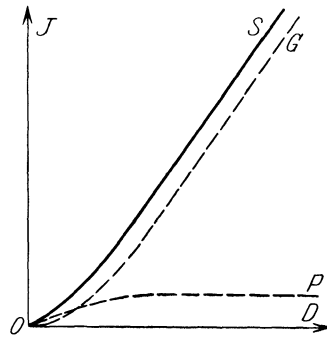


Abb. 9. Druckabhängigkeit der Ionisation; schwach emittierende Platten.

sorptionskoeffizient von Elektronen in verschiedenen Materialien (z. B. im Plattenmaterial und im Gas) proportional deren Dichte ist, unabhängig von ihrer chemischen Natur. Alle diese Voraussetzungen haben nur beschränkte Gültigkeit. Besonders das exponentielle Absorptionsgesetz für Elektronen kann nur als erste Näherung angesehen werden, wie auch bald erkannt wurde.

In Abb. 8 ist der Fall angenommen, daß die Platten verhältnismäßig stark Elektronen emittieren, das Gas schwächer (Beispiel: Kupferplatten, Luft). Im entgegengesetzten Falle ergeben sich die Verhältnisse der Abb. 9; die resultierende Kurve ist jetzt nicht konvex, sondern konkav gegen die J -Achse (Beispiel: Papierplatten, Äthylbromiddampf). Im Grenzfall zwischen diesen beiden verläuft die Druck-Ionisationskurve von Beginn an geradlinig; dieser Fall liegt vor, wenn die Platten praktisch die gleiche chemische Zusammensetzung haben wie das Gas; dann kann man sich nämlich die festen Platten ersetzt denken durch solche aus dem Füllgas, wodurch offenbar der störende Einfluß der Wände beseitigt wird und der krumme Teil der Kurven OS fortfällt (Beispiel: Arsenplatten, Arsenwasserstoff). Diese drei Kurventypen wurden z. B. von BEATTY¹⁾ beobachtet. Unter den oben aufgeführten Voraussetzungen läßt sich die allgemeine Form der Druck-Ionisationskurve leicht herleiten. Bezeichnen k_p und k_g

¹⁾ R. T. BEATTY, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 85, S. 230. 1911.

die „Photoemissionskoeffizienten“ (Ziff. 21), κ_p und κ_g die Elektronen-Absorptionskoeffizienten des Plattenmaterials bzw. des Gases, so hängt die Ionisation nach folgender Funktion vom Plattenabstand D ab:

$$J = k_g D + \left(\frac{k_p}{\kappa_p} - \frac{k_g}{\kappa_g} \right) (1 - e^{-\kappa_g D}). \quad (13)$$

Eine experimentell aufgenommene Kurve dieser Art kann man leicht graphisch in ihre beiden Anteile entsprechend den Summanden von (13) zerlegen. In Abb. 10 ist $\operatorname{tg} \alpha$, die Neigung des geradlinigen Kurventeiles, ein Maß für k_g (genauer für den „Ionisierungskoeffizienten“ i ; Ziff. 24), während $\operatorname{tg} \omega$, die Anfangsneigung, den Wert von $k_p \frac{\kappa_g}{\kappa_p}$ in denselben Einheiten gibt. Gilt das LENARDSche Gesetz, so ist das Verhältnis dieser beiden Neigungen gleich dem Verhältnis der beiden „Massen-Photoemissionskoeffizienten“. Ferner ist:

$$a = OA = \frac{k_p}{\kappa_p} - \frac{k_g}{\kappa_g}.$$

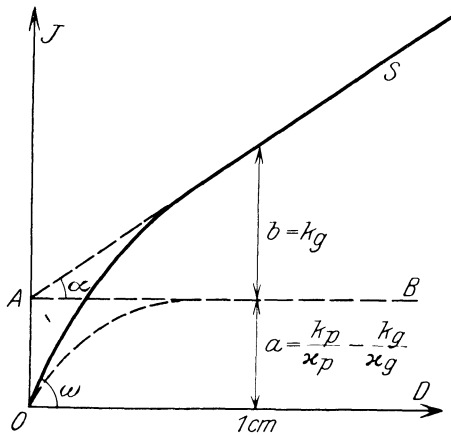


Abb. 10. Auswertung der Druck-Ionisationskurve.

Schließlich ist die Kurve OB , welche den zweiten Summanden von (13) darstellt, das Spiegelbild der Absorptionskurve; bezieht man die Kurve OB auf AB als Achse, so ist sie die Absorptionskurve selbst, so daß sich aus ihr der Elektronen-Absorptionskoeffizient κ_g für das Gas ableiten läßt.

Die Zerlegung der Gesamtionisation in die Platten- und Gasionisation entsprechend Abb. 8 und 9 ist dagegen weniger einfach, als zuweilen angenommen wurde (vgl. Ziff. 21).

Besteht nur eine Platte aus einem stark elektronen-emittierenden Metall, während die andere aus einem leichtatomigen Material gebildet wird, welches praktisch keine Elektronen aussendet (Papier), so lassen sich natürlich nur Schlüsse ziehen auf den Teil der Elektronenstrahlung, welchen eine senkrecht bestrahlte Platte allein nach der Austrittsseite oder allein nach der Einfallsseite der Primärstrahlen aussendet. Diese beiden Anteile werden als „Austritts“- und „Einfalls-Elektronenstrahlung“ unterschieden.

An Fehlerquellen und Korrekturen sind bei derartigen Messungen hauptsächlich folgende im Auge zu behalten. Senden die Platten neben Elektronenstrahlen auch sekundäre Röntgenstrahlen (Fluoreszenzstrahlung) in merklichem Betrage aus, so muß deren Wirkung gesondert bestimmt werden, indem man etwa 1. die Innenseiten der Platten mit Papier bedeckt, welches die Elektronen absorbiert; 2. die Platten ganz durch Papier ersetzt; die Differenz der beiden Ionisationen rührt von der Fluoreszenzstrahlung her¹⁾. Schwieriger ist die im Gase erzeugte Fluoreszenzstrahlung zu berücksichtigen²⁾, deren Wirkung bei hochatomigen Gasen wahrscheinlich oft unterschätzt wurde. Ferner sind bei weicheren Primärstrahlen oft kleinere Korrekturen für die Absorption der Primärstrahlen im Gase und in den Platten anzubringen. Schließlich bildet

¹⁾ W. H. BRAGG u. H. L. PORTER, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 85, S. 349. 1911.

²⁾ R. D. KLEEMAN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 84, S. 16. 1910.

noch eine sehr wenig beachtete Fehlerquelle die Rückdiffusion der Elektronen von den Platten in das Gas und umgekehrt; über die Größe dieses Einflusses ist schwer etwas Allgemeines zu sagen.

15. Ältere Untersuchungen über die Absorbierbarkeit der Photoelektronen. SADLER¹⁾ verwandte zur Untersuchung der an festen Platten ausgelösten Photoelektronen als erster einigermaßen homogene Primärstrahlen, nämlich die charakteristischen *K*-Strahlungen verschiedener Elemente, welche er als Fluoreszenzstrahlung anregte. Nach dem Vorgange von TOWNSEND²⁾ benutzte er den Plattenkondensator mit veränderlichem Plattenabstand. Er untersuchte nur die „Einfalls“-Elektronenstrahlung, indem er nur die hintere Platte aus dem zu untersuchenden Material herstellte, die vordere dagegen aus dem wenig Elektronen emittierenden Aluminium. SADLER fand, daß die Absorption der Elektronen in Luft nach einem Exponentialgesetz erfolgte und bezeichnete deshalb diese Elektronenstrahlung als „homogen“. Dies darf jedoch nicht dahin mißverstanden werden, daß die Elektronen einheitliche Geschwindigkeit haben; vielmehr kommt das Exponentialgesetz lediglich durch ein in gewissem Sinne zufälliges Zusammenwirken der verschiedensten Faktoren zustande, wie Geschwindigkeits- und Richtungsverteilung, Geschwindigkeitsabnahme und Zerstreuung beim Durchgang durch die Luft. Vorher hatte z. B. bereits COOKSEY³⁾ ein Exponentialgesetz der Absorption für die Photoelektronen gefunden, obwohl er gänzlich inhomogene Primärstrahlen benutzt hatte. Ein gewisser Zusammenhang scheint aber zu bestehen zwischen dem Absorptionskoeffizienten und der größten in dem Photoelektronenbündel vertretenen Geschwindigkeit (vgl. Ziff. 16 u. 17). Die von SADLER gemessenen Werte für die Absorptionskoeffizienten κ der Elektronen in Luft zeigt Tabelle 4. Diese Zahlen lassen für eine gegebene Primärstrahlung keine Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Natur des Elektronenstrahlers erkennen.

Tabelle 4. Absorptionskoeffizienten κ von Photoelektronen in Luft (SADLER).

Elektronenstrahler	Primäre Wellengänge in A (<i>K</i> α -Strahlung)									
	1,65 Ni	1,54 Cu	1,43 Zn	1,17 As	1,10 Se	0,87 Sr	0,71 Mo	0,62 Rh	0,56 Ag	0,49 Sn
Fe	38,9	37,0	35,8	30,2	26,4	21,5	15,5	10,9	8,84	6,41
Cu			36,2	30,4		20,8	15,2	10,8	8,81	6,67
Ag			35,4	30,2		21,2	15,4	10,3	8,78	6,63
Al				29,6		20,0	15,2		8,90	6,54

Im Gegensatz zu SADLER variierte BEATTY⁴⁾ nicht den Plattenabstand, sondern den Gasdruck. Dies hat zwei wichtige Vorteile: einmal ist die Kapazität des Kondensators konstant, während sie SADLER für jeden Plattenabstand besonders messen mußte, zweitens bleiben die geometrischen Bedingungen stets dieselben. Man wird daher wohl BEATTYS Ergebnissen, welche mit denen SADLERS nicht besonders im Einklang sind, den Vorzug geben dürfen (Tabelle 5). Hierbei ist noch zu bemerken, daß BEATTY keine streng exponentielle Absorption der Elektronen fand; er bestimmte daher denjenigen effektiven Plattenabstand t , bei welchem die Photoelektronen die Hälfte ihres vollen Ionisationsvermögens erreichten, und berechnete dann κ aus

$$e^{-\kappa t} = \frac{1}{2}.$$

¹⁾ C. A. SADLER, Phil. Mag. Bd. 19, S. 337. 1910; Bd. 22, S. 447. 1911.

²⁾ J. S. TOWNSEND, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 10, S. 217. 1899.

³⁾ C. D. COOKSEY, Sill. Journ. Bd. 24, S. 285. 1907.

⁴⁾ R. T. BEATTY, Phil. Mag. Bd. 20, S. 320. 1910; Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 85, S. 230. 1911.

Eine formelmäßige Darstellung von BEATTYS Absorptionskurven gelang WHIDDINGTON¹⁾, doch ist die Begründung dieser Formel nicht haltbar. Ein Unterschied zwischen den Verfahren von SADLER und BEATTY bestand zwar noch darin, daß SADLER die Einfallstrahlung von der hinteren Platte, BEATTY dagegen die Austrittsstrahlung von der vorderen Platte maß, doch konnte BEATTY durch einen besonderen Versuch zeigen, daß Einfall- und Austrittsstrahlung nicht merklich

Tabelle 5. Absorptionskoeffizienten κ von Photoelektronen in Luft und Wasserstoff (BEATTY).

Elektronenstrahler	Gas	Primäre Wellenlänge in Å ($K \alpha$ -Strahlung)							
		1,93 Fe	1,54 Cu	1,43 Zn	1,17 As	0,87 Sr	0,71 Mo	0,56 Ag	0,49 Sn
Se	Luft					16,1	14,0	8,8	6,5
Ag	Luft	87,2	51,9	42,7	27,4				3,97
Ag	H ₂	17,05	9,55	7,71					0,51

verschiedene Absorptionskoeffizienten haben. So kann man aus der schlechten Übereinstimmung zwischen SADLER und BEATTY wohl nur schließen, daß der Absorptionskoeffizient der Photoelektronen keine gut definierte Größe ist.

Sowohl SADLERS als BEATTYS Zahlen zeigen, daß der Absorptionskoeffizient κ in hohem Grade von der primären Strahlenhärte abhängt. Die Art dieser Abhängigkeit hat WHIDDINGTON in eine einfache Regel gebracht²⁾: Bezeichnet A das Atomgewicht desjenigen Elementes, dessen K -Strahlung als Primärstrahlung dient, so ist

$$\kappa A^4 = \text{konst.} \tag{14}$$

Der Wert dieser Konstanten, welche ja nach SADLER von der Natur des Elektronenstrahlers unabhängig sein soll, beträgt für normale Luft als absorbierendes Mittel rund 10^9 .

16. Ältere Ergebnisse über die Geschwindigkeit der Photoelektronen.

Nimmt man an, daß durch den Absorptionskoeffizienten κ die Maximalgeschwindigkeit v der Elektronen bestimmt ist, so ist es interessant, den Zusammenhang zwischen dieser Geschwindigkeit und der primären Strahlenhärte aus den Messungen abzuleiten. Nach WHIDDINGTON²⁾ ist der Absorptionskoeffizient κ von Kathodenstrahlen umgekehrt proportional der 4. Potenz ihrer Geschwindigkeit anzunehmen:

$$\kappa v^4 = \text{konst.}$$

Das gibt mit Gleichung (14) kombiniert

$$\frac{v}{A} = \text{konst.}$$

Der Wert der letzten Konstanten läßt sich aus den Beobachtungsergebnissen ableiten, und es ergibt sich rund

$$v = 10^8 A. \tag{15}$$

Diese einfache Beziehung ist, wie sich später zeigen wird, in überraschend guter Übereinstimmung mit der EINSTEINSCHEN photoelektrischen Gleichung (Ziff. 17). Besondere Bedeutung erlangt sie aber, wenn man sie vergleicht mit einer anderen, ebenfalls von WHIDDINGTON³⁾ abgeleiteten, wonach die Minimalgeschwindigkeit

¹⁾ R. WHIDDINGTON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 86, S. 371. 1912.

²⁾ R. WHIDDINGTON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 86, S. 364 u. 371. 1912.

³⁾ R. WHIDDINGTON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 85, S. 323. 1911.

keit, welche die Kathodenstrahlen im Röntgenrohr haben müssen, um an einer Antikathode vom Atomgewicht A die K -Strahlung zu erregen, durch dieselbe Gleichung (15) gegeben ist. Erzeugt man also die Primärstrahlung nicht durch Fluoreszenz, sondern direkt in einem Röntgenrohr mit dem Element vom Atomgewicht A als Antikathode, so können die Sekundärelektronen im Grenzfall gerade die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen im Röntgenrohr erreichen.

Direkte Geschwindigkeitsmessungen an Sekundärelektronen sind nach zwei Methoden ausgeführt worden: durch Gegenschalten elektrischer Felder und durch Ablenkung im Magnetfeld. Das Prinzip der ersten Methode, welche LAUB¹⁾ und SEITZ²⁾ benutzten, ist in Abb. 11 skizziert. P ist der plattenförmige Elektronenstrahler, welcher schräg durch die Röntgenstrahlen getroffen wird. K ist ein vorn durch ein Netz verschlossener Auffangekäfig. Die ganze Vorrichtung befindet sich in einem guten Vakuum. Das mit K verbundene Elektrometer mißt die von P nach K in Form von Elektronen übergehende Ladung. Zwischen P und K werden verzögernde Potentiale verschiedener Größe angelegt und jedesmal der nach K übergehende Strom gemessen. Als Primärstrahlung diente hierbei inhomogene Bremsstrahlung (2,5 bis 6 kV_{max} bei SEITZ, bis 100 kV_{max} bei LAUB). Es ergaben sich so Geschwindigkeitsverteilungskurven, welche den bekannten lichtelektrischen im Sichtbaren und Ultravioletten ganz analog sind: es sind alle Geschwindigkeiten vertreten von Null bis zu einer gewissen Grenzgeschwindigkeit, die allerdings wenig scharf definiert ist. Diese Grenzgeschwindigkeit ist unabhängig von der Intensität der Primärstrahlen, wächst aber mit zunehmender Röhrenspannung. Die in Volt ausgedrückte Grenzgeschwindigkeit überschreitet nie den Wert der Röhrenspannung, bei SEITZ erreicht sie ihn vielleicht gerade mit sehr kleiner Intensität. Auch hieraus kann man schließen, daß die Geschwindigkeit der Sekundärelektronen in der Grenze diejenige der Kathodenstrahlen im Röntgenrohr erreicht, wobei noch zu beachten ist, daß es sich hier nicht, wie bei WHIDDINGTONS Überlegungen, um die homogene (charakteristische) Röntgenstrahlung handelt, sondern die Bremsstrahlung.

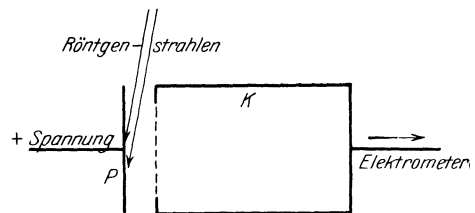


Abb. 11. Gegenfeldmethode.

Die ersten magnetischen Ablenkungsversuche an Sekundärelektronen waren schon vorher von BESTELMEYER³⁾ und INNES⁴⁾ angestellt worden. Diese photographierten das Geschwindigkeitsspektrum der von inhomogenen Röntgenstrahlen an Metallen ausgelösten Elektronen, d. h. sie zogen durch passende Blendenanordnung im Magnetfelde das Elektronenbündel derartig in ein Band auseinander, daß jede Stelle der photographischen Platte nur von Elektronen einer bestimmten Geschwindigkeit getroffen wurde. Der Schwärzungsverlauf war stets ähnlich der Geschwindigkeitsverteilungskurve, die obere Grenzgeschwindigkeit war unabhängig von der Intensität der Primärstrahlen, änderte sich aber im gleichen Sinne wie die Härte der Röntgenstrahlen. Die untere Grenzgeschwindigkeit erwies sich als unabhängig von der Strahlenhärte, sie dürfte im wesentlichen durch die Empfindlichkeitsgrenze der photographischen Platte bestimmt sein.

¹⁾ J. LAUB, Ann. d. Phys. Bd. 26, S. 712. 1908.

²⁾ W. SEITZ, Phys. ZS. Bd. 11, S. 705. 1911.

³⁾ A. BESTELMEYER, Ann. d. Phys. Bd. 22, S. 429. 1907.

⁴⁾ P. D. INNES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 79, S. 442. 1907.

Die wesentlichen Resultate dieser älteren Untersuchungen sind folgende: Die Absorbierbarkeit und die maximale Geschwindigkeit der Photoelektronen hängt nicht merklich ab von der Intensität der Primärstrahlen und von der Natur des Elektronenstrahlers; die Abhängigkeit von der Härte der Primärstrahlen wird angenähert durch Gleichung (14) oder (15) wiedergegeben. Besonders hervorzuheben ist, daß die Absorbierbarkeit der Elektronen sich beim Überschreiten einer Absorptionskante merklich stetig verhält, im Gegensatz zur Intensität der Photoemission (Ziff. 22). Dieses Resultat wurde später von BARKLA und SHEARER¹⁾ dahin präzisiert, daß zwar die Form der Absorptionskurve verschieden sein kann, daß aber die maximale Reichweite der Elektronen sich wenig oder gar nicht ändert, wenn beim Übergang von einem Strahler zum anderen eine Absorptionskante auf die andere Seite der Primärwellenlänge übertritt. Ob homogene Röntgenstrahlen auch Photoelektronen von definierter Geschwindigkeit auslösen, kann aus den bisher angeführten Versuchen nicht geschlossen werden.

17. Die photoelektrische Gleichung. Schon die ersten Untersuchungen über die Sekundärelektronen zeigten eine auffallende Analogie zwischen der Elektronenauslösung durch Röntgenstrahlen und derjenigen durch sichtbares oder ultraviolettes Licht; zuerst wurde diese Analogie wohl von SAGNAC betont. Besonders ein gemeinsamer Punkt ist bedeutsam: die Unabhängigkeit der maximalen Elektronengeschwindigkeit von der Intensität der Primärstrahlung und ihre Abhängigkeit von der Strahlenhärte bzw. Wellenlänge. Diese Verhältnisse stellten die klassische Theorie der Strahlung vor eine ernste Schwierigkeit, auf welche besonders LENARD²⁾ hinwies. Nimmt man nämlich an, daß das Sekundärelektron durch das elektrische Feld in der Primärwelle nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik beschleunigt wird, so wäre zu erwarten, daß mit wachsender Primärintensität die Elektronengeschwindigkeit zunimmt. Angesichts dieser und anderer Schwierigkeiten stellte EINSTEIN im Jahre 1905 die Hypothese der Lichtquanten auf³⁾, welche sich gerade auf dem hier in Frage stehenden Gebiet als außerordentlich fruchtbar erwies, indem sie im Laufe der Zeit die Untersuchung der Photoelektronen auf eine weit rationellere Basis stellte. Auf die Schwierigkeiten, welche sich auch der Lichtquantenvorstellung bei konsequenter Durchführung entgegenstellen, kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden; in jedem Falle ist sie sehr geeignet, von der Photoemission und ebenso vom Comptoneffekt (Ziff. 60) ein anschauliches Bild zu geben. Nach dieser Hypothese soll eine elektromagnetische Strahlung von der Schwingungszahl ν sich bei allen Energieumsetzungen so verhalten, als ob ihre Energie in diskreten Elementen von der Größe $h\nu$ konzentriert wäre, wo $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ die PLANCKSche Konstante ist. Ein Lichtquant soll sich als Ganzes unverändert mit Lichtgeschwindigkeit fortbewegen, ohne sich seitlich auszubreiten. Bei der Absorption der Strahlung unter Auslösung eines Photoelektrons soll ein solches Energiequant $h\nu$ vollständig⁴⁾ in kinetische Elektronenenergie umgesetzt werden. Im allgemeinen wird jedoch das Elektron, bevor es zur Beobachtung gelangt, gewisse Bindungskräfte zu überwinden haben, so daß ein gewisser Betrag E_s von dieser Anfangsenergie sogleich als Austrittsarbeit wieder verlorenggeht. So ergibt sich die Energie des Photoelektrons zu

$$E = h\nu - E_s.$$

¹⁾ C. G. BARKLA u. G. SHEARER, Phil. Mag. Bd. 30, S. 745. 1915.

²⁾ P. LENARD, Ann. d. Phys. Bd. 8, S. 169. 1902.

³⁾ A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. Bd. 17, S. 132. 1905.

⁴⁾ EINSTEIN ließ anfangs noch die Möglichkeit einer teilweisen Absorption des Lichtquants offen, ein Vorbehalt, der sich im Hinblick auf den Comptoneffekt (Ziff. 60) als berechtigt erwies.

Die Größe E_s ist von ν unabhängig und nur durch die Art der Bindung des Elektrons gegeben. In unserem Falle gibt die BOHRsche Atomtheorie sofort Aufschluß über die Art dieser Austritts- oder Ablösungsenergie (Ziff. 1): Wird das Elektron etwa aus der K -Schale des Atoms ausgelöst, so ist $E_s = E_K$ die Arbeit, die es gegen die Anziehungskräfte des Atomrestes zu leisten hat, um in unendliche Entfernung vom Atom zu gelangen. Man ordnet der Ablösungsenergie E_s zweckmäßig wieder eine Schwingungszahl ν_s zu, indem man setzt

$$E_s = h\nu_s, \quad (16)$$

so daß die EINSTEINSche Gleichung lautet:

$$E = h(\nu - \nu_s). \quad (17)$$

Die Bedeutung dieser Frequenz ν_s ist offenbar die, daß die Primärfrequenz ν größer als ν_s sein muß, damit die Strahlung überhaupt in dem betreffenden Energieniveau des Atoms absorbiert werden kann, die ν_s sind die Frequenzen der Absorptionsgrenzen (Ziff. 4)¹⁾.

Die maximal mögliche Energie bei gegebener Primärstrahlung

$$E_{\max} = h\nu \quad (18)$$

werden diejenigen Elektronen erreichen, deren Ablösungsarbeit verschwindend klein ist. Wie eine kleine Rechnung zeigt, entspricht diese theoretische Beziehung (18) ganz der experimentellen (15), soweit die Genauigkeit der Messungen reicht. Die $K\alpha$ -Strahlung eines Elementes von der Ordnungszahl Z und dem Atomgewicht A hat nach dem MOSELEYSchen Gesetz die Frequenz

$$\nu = \frac{3}{4} R(Z - 1)^2, \quad (19)$$

wo $R = 3,29 \cdot 10^{15}$ die Rydbergfrequenz ist. Die Maximalgeschwindigkeit v_{\max} der Elektronen ist in erster Näherung gegeben durch

$$E_{\max} = \frac{1}{2} m v_{\max}^2,$$

wo m die Elektronenmasse ist. Damit geht (18) über in

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{3}{2} \frac{hR}{m}} (Z - 1) = 1,9 \cdot 10^8 (Z - 1).$$

Da $(Z - 1)$ rund halb so groß wie das Atomgewicht A ist, so ist die Übereinstimmung mit der experimentell fundierten WHIDDINGTONSchen Regel (15) so gut, wie man es nur erwarten kann, wenn man die Unsicherheit der Geschwindigkeitsberechnung aus der Absorption der Elektronen in Betracht zieht. Ähnlich ist die Übereinstimmung auch bei einer anderen Formel, welche WHIDDINGTON für den Fall abgeleitet hatte, daß die L -Strahlung eines Elementes als Primärstrahlung dient²⁾.

Wir wollen noch die Gleichung (18) zusammenhalten mit dem DUANE-HUNTSchen Gesetz, nach welchem zur Erzeugung von Röntgenbremsstrahlung der Frequenz ν Kathodenstrahlen von der Mindestenergie $h\nu$ erforderlich sind; dann erhält man die Aussage, daß die Energie der Sekundärelektronen, welche durch Bremsstrahlung ausgelöst werden, in der Grenze gerade die Energie der Kathodenstrahlen erreicht, welche die Bremsstrahlung erzeugen; auch in diesem Punkt besteht Übereinstimmung mit dem Experiment, insbesondere mit den Messungen

¹⁾ Ein Versuch, die Gesetze der Photoemission durch quantentheoretische Modifikation der klassischen Wechselwirkungsgesetze zu erhalten, wurde von SOMMERFELD und DEBYE unternommen (Ann. d. Phys. Bd. 41, S. 873. 1913).

²⁾ R. WHIDDINGTON, Phil. Mag. Bd. 39, S. 694. 1920.

von SEITZ (Ziff. 16). Bei der Erzeugung von charakteristischer Strahlung im Röntgenrohr liegen die Verhältnisse etwas weniger einfach, da die nötige Anregungsenergie für diese stets etwas größer als $h\nu$ ist (STOKESScher Sprung; vgl. Ziff. 38); doch findet auch WHIDDINGTONS Ergebnis für diesen Fall seine befriedigende theoretische Deutung.

18. Geschwindigkeitsspektren von Photoelektronen. Der durch Gleichung (18) dargestellte Grenzfall, daß die Ablösungsarbeit für alle Elektronen zu vernachlässigen ist, ist nur bei sehr harten Röntgenstrahlen oder bei leichtatomigen Elektronenstrahlern verwirklicht. Im allgemeinen macht sich der Einfluß einer oder mehrerer Absorptionskanten bemerkbar; jeder Absorptionskante entspricht bei homogener Primärstrahlung nach Gleichung (17) eine ganz bestimmte Elektronengeschwindigkeit, so daß man von einem „Geschwindigkeitsspektrum“ der Photoelektronen sprechen kann, welches aus mehreren homogenen Gruppen

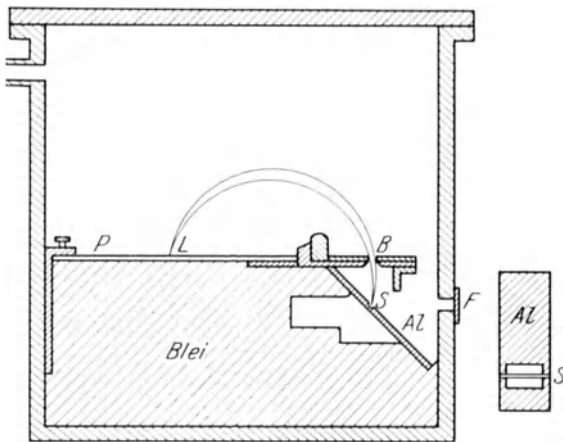


Abb. 12. Apparat zur Aufnahme von Geschwindigkeitsspektren (M. u. L. DE BROGLIE).

(Linien) besteht. Die Geschwindigkeiten dieser Gruppen hängen sowohl von der Primärwellenlänge als auch von der Natur des Elektronenstrahlers ab. Diese Abhängigkeiten kommen in der Tat bei genauerer Beobachtung schon bei den Versuchen mit dem Plattenkondensator zum Ausdruck (BARKLA und SHEARER, vgl. Ziff. 16). Nach der gleichen Methode, nämlich durch Analyse der Absorptionskurven, wurde auch von SIMONS¹⁾ direkt die Existenz von Untergruppen kleinerer Geschwindigkeit in der sekundären Elektronenstrahlung nachgewiesen.

Für eine sichere Bestimmung der Geschwindigkeiten ist jedoch diese Methode ungeeignet. Hier brachte erst die Methode der magnetischen Ablenkung in den Händen von ROBINSON und RAWLINSON, HU, M. und L. DE BROGLIE, LEDRUS, WHIDDINGTON und ROBINSON²⁾ detaillierte Aufschlüsse. Es stellte sich eine Fülle komplizierter Einzelheiten heraus, für deren Entwirrung die photoelektrische Gleichung den Leitfaden bot. Auch auf γ -Strahlen radioaktiver Substanzen wurde diese Methode von L. MEITNER und C. D. ELLIS angewandt, wobei sich Resultate von größter Tragweite ergaben (vgl. Bd. XXII ds. Handbs.).

Die hierbei meist benutzte Versuchsanordnung ist in Abb. 12 dargestellt; sie beruht auf einem von DANYSZ³⁾ zuerst angewandten Prinzip. Der Elektronenstrahler S hat die Form eines dünnen schmalen Streifens, welcher auf einem leichten Aluminiumrahmen Al möglichst frei montiert ist. Die von S ausgehenden Photoelektronen beschreiben unter dem Einfluß eines homogenen Magnetfeldes, dessen Kraftlinien senkrecht zur Zeichnungsebene zu denken sind, kreis- und

¹⁾ L. SIMONS, Phil. Mag. Bd. 41, S. 120. 1921.

²⁾ H. ROBINSON u. W. F. RAWLINSON, Phil. Mag. Bd. 28, S. 277. 1914; KANG FUH HU, Phys. Rev. Bd. 11, S. 505. 1918; M. u. L. DE BROGLIE u. Mitarb., verschiedene Veröffentlichungen in C. R. seit 1921; M. DE BROGLIE, Journ. de phys. Bd. 2, S. 265. 1921; R. WHIDDINGTON, Phil. Mag. Bd. 43, S. 1116. 1922; H. ROBINSON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 104, S. 455. 1923.

³⁾ J. DANYSZ, C. R. Bd. 153, S. 339. 1911.

schraubenförmige Bahnen von den verschiedensten Orientierungen. Von diesen verläuft ein Teil durch die spaltförmige Blende B hindurch auf die photographische Platte P zu. Die Anordnung ist nun so getroffen, daß B in der Ebene der photographischen Platte liegt und die durch die Mittellinien von B und S gelegte Ebene senkrecht zur Plattenebene verläuft. Daher wird ein Elektronenstrahl, welcher in der Zeichnungsebene durch die Mitte von B geht, bis zur Platte stets genau einen Halbkreis beschreiben, dessen Radius von der Elektronengeschwindigkeit abhängt und sich aus der Lage des photographischen Eindrucks leicht bestimmen läßt. Für diesen Mittelstrahl wird bei gegebenem Krümmungsradius, also gegebener Geschwindigkeit der Abstand SL ein Maximum sein, daher werden auch solche Elektronen, welche die Blende B in einiger Entfernung beiderseits von der Mittellinie passieren, noch praktisch an dieselbe Stelle L der Platte gelangen. Man erhält also für eine gegebene Elektronengeschwindigkeit eine scharfe Linie L selbst dann noch, wenn der Spalt B beträchtliche Breite besitzt. Hierin ist die große Leistungsfähigkeit dieser Methode begründet. Über eine Modifikation dieser Anordnung, welche mit engem Spalt und breitem Strahler arbeitet, vgl. ROBINSON a. a. O.

Um die Absorption und Zerstreuung der Sekundärelektronen genügend hintanzuhalten, ist sehr gutes Vakuum erforderlich. Die primären Röntgenstrahlen

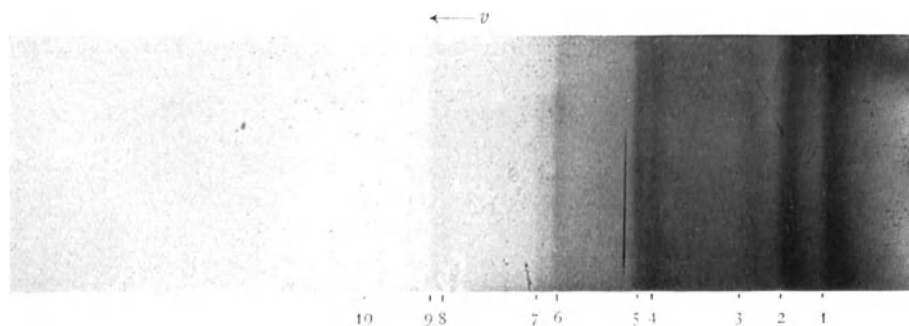


Abb. 13. Geschwindigkeitsspektrum von Photoelektronen nach DE BROGLIE (WK-Strahlung, Ag-Strahler).

Tabelle 6.

Linie	Ursprung	$\frac{v_1}{R}$
1	Ag $K \alpha_1 \alpha_2$ — Ag L	1620 — 250 = 1370
2	Ag $K \alpha_1 \alpha_2$ — Ag M	1620 — 50 = 1570
	Ag $K \beta$ — Ag L	1820 — 250 = 1570
3	Ag $K \beta$ — Ag M	1820 — 50 = 1770
4	WK α_2 — Ag K	4270 — 1880 = 2390
5	WK α_1 — Ag K	4370 — 1880 = 2490
6	WK β — Ag K	4950 — 1880 = 3070
7	WK γ — Ag K	5090 — 1880 = 3210
8	WK α_2 — Ag L	4270 — 250 = 4020
9	WK α_1 — Ag L	4370 — 250 = 4120
10	WK β — Ag L	4950 — 250 = 4700

läßt man meist durch ein seitliches Fenster F eintreten, ungefähr senkrecht zur Richtung der untersuchten Photoelektronen; bei WHIDDINGTON haben jedoch Primärstrahlen und Photoelektronen die gleiche Richtung; einen wesentlichen Unterschied scheint dies nicht zu bedeuten.

Von dem Aussehen derartiger Geschwindigkeitsspektren gibt Abb. 13 einen Begriff. Man erhält für gewöhnlich keine scharfen Linien, sondern Banden,

welche nach der Seite großer Geschwindigkeiten einigermaßen scharf begrenzt sind und nach der anderen Seite allmählich verlaufen. Dies hat seinen Grund allein darin, daß die ursprünglich homogenen Elektronen mehr oder weniger tief unter der Oberfläche des Elektronenstrahlers ihren Ursprung haben und daher bei ihrem Austritt inhomogen werden. Maßgebend ist deshalb die scharfe Kante auf der Seite großer Geschwindigkeiten, denn diese entspricht denjenigen Elektronen, welche keinen merklichen Geschwindigkeitsverlust in dem Strahler erlitten haben. M. DE BROGLIE¹⁾ ist es auch gelungen, Aufnahmen mit sehr dünnen Strahlern (kathodischen Niederschlägen) zu erhalten, wobei dann der Geschwindigkeitsverlust der Elektronen im Strahler sehr klein wird; in diesem Falle treten in der Tat scharfe Linien im Geschwindigkeitsspektrum auf, z. B. ergab die Wolfram-K-Strahlung als Primärstrahlung das Dublet $\alpha_1\alpha_2$ um 1 mm getrennt bei einer Linienbreite von 0,2 mm. Hiermit ist der Beweis erbracht, daß homogene Röntgenstrahlen auch Elektronen von definierter Geschwindigkeit erzeugen, es wird also beim Photoeffekt stets ein ganzes Strahlungsquant absorbiert.

Zur Berechnung der Meßresultate dienen folgende Formeln. Bezeichnet $v = \beta c$ die Geschwindigkeit des Elektrons ($c =$ Lichtgeschwindigkeit), E seine Energie in Erg, V die Energie in Volt (d. h. die Potentialdifferenz, welche das Elektron durchlaufen müßte, um die Energie E zu gewinnen), H die magnetische Feldstärke, ρ den Krümmungsradius der Elektronenbahn, e und m die Ladung und Ruhemasse des Elektrons, so ist

$$\beta = \frac{x}{\sqrt{1+x^2}}; \quad \frac{H \rho e}{m c} = x \text{ gesetzt};$$

$$E = m c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right) = m c^2 (\sqrt{1+x^2} - 1),$$

$$V = \frac{300 E}{e_{\text{ESE}}} = 6,28 \cdot 10^{11} E.$$

Häufig dient auch als Maß der Energie die Frequenz ν_1 , welche ein Strahlungsquant von der Energie E besitzen würde; um bequeme Zahlen zu erhalten, dividiert man ν_1 noch durch die Rydbergfrequenz $R = 3,29 \cdot 10^{15}$

$$\frac{\nu_1}{R} = \frac{E}{h R} = 4,64 \cdot 10^{10} E$$

Um eine möglichst große Auflösung in bezug auf die Elektronengeschwindigkeiten selbst zu erhalten, muß offenbar der Krümmungsradius ρ möglichst groß gewählt werden; DE BROGLIE benutzte Bahndurchmesser bis zu 26 cm und erzielte damit eine Auflösung von 130 Volt pro mm bei einer Elektronenenergie von 15 000 Volt und 600 Volt pro mm bei 45 000 Volt²⁾. Will man aber auch die einzelnen Absorptionskanten ν_s möglichst weit trennen, so muß man außerdem die Primärfrequenz ν möglichst dicht oberhalb der ν_s wählen; in dieser Beziehung darf man jedoch nicht zu weit gehen, da sonst die Elektronengeschwindigkeiten zu klein werden, so daß die photographische Platte nicht mehr anspricht. Dieses letztere Prinzip wurde von LEDRUS³⁾ und von ROBINSON⁴⁾ mit Erfolg benutzt, um die

¹⁾ M. DE BROGLIE, C. R. Bd. 173, S. 1157. 1921.

²⁾ M. DE BROGLIE, C. R. Bd. 174, S. 939. 1922.

³⁾ R. LEDRUS, C. R. Bd. 176, S. 383. 1923.

⁴⁾ S. Fußnote 2, S. 334.

Unterniveaus der höheren Atomniveaus (L bis O) voneinander zu trennen. Die Meßgenauigkeit wurde von ROBINSON auf wenige Promille gebracht.

LUKIRSKY¹⁾ und J. A. BECKER²⁾ ist es gelungen, Geschwindigkeitsmessungen auch im Zwischengebiet zwischen dem eigentlichen Röntgengebiet und dem Ultravioletten auszuführen, nämlich für Wellenlängen von der Größenordnung 100 Å. BECKER arbeitete nach DE BROGLIES Versuchsmethode mit Schumannplatten, LUKIRSKY benutzte eine vervollkommnete Methode der variablen Gegenfelder (Ziff. 16). Der Charakter der so gewonnenen Geschwindigkeitsspektren ist ganz der gleiche wie bei den vorher besprochenen Versuchen.

19. Deutung der Geschwindigkeitsspektren. Es zeigte sich, daß die homogenen Gruppen in der sekundären Elektronenstrahlung zweierlei Ursprung haben: als Primärfrequenzen ν fungieren 1. diejenigen der homogenen Strahlen (Linien), welche das Röntgenrohr aussendet (Photoelektronen erster Art), 2. aber wird in dem Strahler selbst dessen charakteristische (Fluoreszenz-) Strahlung durch die auffallenden Röntgenstrahlen erregt, und diese erzeugt ebenfalls Photoelektronen. Diese haben also genau die Energie der in Ziff. 1 schon erwähnten „Photoelektronen zweiter Art“, ihrem Ursprung nach können sie jedoch nur zum Teil als solche aufgefaßt werden, zum anderen Teil entstehen sie durch reguläre (äußere) Absorption der im Strahler erregten Fluoreszenzstrahlung. Außer diesen beiden Arten von Linien hat DE BROGLIE noch weitere dadurch erhalten, daß er einen Strahler (1) mit einer dünnen Schicht eines zweiten Strahlers (2) bedeckte, so daß die Fluoreszenzstrahlung von (1) Elektronen in (2) auslöste; diese Linien sind verwaschener als die anderen.

Die Tabelle 6 gibt als Beispiel die Deutung der in Abb. 13 reproduzierten Aufnahme. Es bedeutet z. B. $WK\alpha_1 - AgL$, daß diese Linie durch Absorption der primären $K\alpha_1$ -Strahlung der W-Antikathode im (mittleren) L -Niveau des Silbers entstanden ist. Sehr charakteristisch ist das stets wiederkehrende Triplet (1, 2, 3). Die beiden unter „2“ verzeichneten Linien fallen zusammen und haben von 1 einerseits und 3 andererseits den gleichen Abstand, wenn man diesen in Schwingungszahlen mißt. Dies ist nicht zufällig beim Ag so, sondern gilt allgemein und ist in den Kombinationsbeziehungen begründet. Es gilt nämlich für die Frequenzen in obiger Bezeichnungsweise:

$$K\alpha = K - L; \quad K\beta = K - M,$$

daher:

$$\begin{array}{l} K\alpha - L = K - 2L \\ K\beta - L = K - L - M \\ K\alpha - M = K - L - M \\ K\beta - M = K - 2M \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Differenz:} \\ L - M = L\alpha \\ 0 \\ L - M = L\alpha. \end{array}$$

Weitere ähnliche Kombinationsbeziehungen geben WHIDDINGTON (in der L -Serie) und ROBINSON ($K\alpha_1 - L_I = K\alpha_2 - L_{II}$).

Die Ergebnisse der bisher in großer Zahl und unter weitgehender Variation des Antikathodenmaterials und des Strahlers ausgeführten Versuche lassen sich sämtlich auf die angegebene Weise deuten.

Bezüglich der Intensität der einzelnen Gruppen sei an dieser Stelle nur erwähnt, daß eine Gruppe erst merklich auftritt, wenn die Primärfrequenz ν erheblich größer ist als die Absorptionsfrequenz ν_s . WHIDDINGTON hat sogar aus seinen Versuchen die Bedingung abgeleitet: $\nu - \nu_s > \nu_s$, doch fanden

¹⁾ P. LUKIRSKY, ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 351. 1924.

²⁾ J. A. BECKER, Phys. Rev. Bd. 24, S. 478. 1924.

DE BROGLIE und ROBINSON auch Gruppen, welche dieser Beziehung nicht genügten¹⁾).

20. Anwendungen der Korpuskularspektroskopie. Die Geschwindigkeitspektren geben nach zwei Richtungen hin wichtige Aufschlüsse quantitativer Art. Erstens stellen sie ein Mittel dar, die Wellenlänge einer gegebenen Primärstrahlung zu bestimmen, welches völlig unabhängig macht von den Konstanten eines Kristallgitters. Dabei ist die erreichbare Auflösung recht beträchtlich, sie entspricht z. B. bei einem Versuch von DE BROGLIE derjenigen eines Steinsalzspektrographen bei 70 cm Abstand vom Kristall²⁾. Von ganz besonderer Wichtigkeit ist jedoch diese Methode der Wellenlängenmessung in den Fällen, wo die Kristallmethode versagt, wegen Mangels an Intensität oder weil die zu bestimmende Wellenlänge zu kurz ist, wie bei den γ -Strahlen radioaktiver Substanzen. Auch sehr große Wellenlängen, wie z. B. aus der *N*-Serie des Wolframs³⁾, sind auf diese Weise gemessen worden.

Zweitens ist die Korpuskularspektrometrie umgekehrt auch vortrefflich geeignet, die Absorptionsgrenzen eines Elementes zu bestimmen, indem man dieses mit einer Strahlung von bekannter Wellenlänge zur Photoemission bringt. Diese Methode ist weit direkter als die häufig benutzte Berechnung der Grenzen aus den Spektrallinien nach dem Kombinationsprinzip. Am meisten kommen die Vorzüge der Methode aber zur Geltung in dem Gebiet der langwelligen Absorptionskanten, wo die Kristallmethode überhaupt versagt. So konnte ROBINSON die *K*-Grenzen bei den Leichtelementen und die *L*-, *M*-, *N*- und *O*-Grenzen bei schwereren Elementen beobachten und auch die Aufspaltung dieser Atomniveaus in ihre Unterniveaus sehr weitgehend verfolgen. Bei Ordnungszahlen bis zu 38 herab konnte ROBINSON die 3 *L*-Niveaus trennen, beim Wismut konnte er alle 5 *M*-Niveaus leicht ausmessen (vorher waren nur 3 gemessen). Selbst die *N*-Niveaus des Wismuts konnten teilweise noch getrennt werden, was nach der Kristallmethode wohl aussichtslos wäre. In ähnlicher Weise bestimmte BECKER³⁾ die *L*-Kanten des Aluminiums sowie je eine *M*- und *N*-Kante des Silbers.

Auf die interessanten Resultate dieser Untersuchungen hinsichtlich der Intensität der Geschwindigkeitsgruppen wird in Ziff. 30 eingegangen werden.

β) Die Menge der ausgelösten Photoelektronen.

21. Plattenversuche über die Elektronenausbeute. Bisher sind, von einigen photographischen Schätzungen abgesehen, alle Intensitätsmessungen an Photoelektronen nach der Ionisationsmethode ausgeführt worden, wobei meist der in einem Normalgas (Luft) erzeugte Sättigungsstrom einfach proportional der Energie der Elektronenstrahlen gesetzt wurde. Dies ist sicher nicht im strengen Sinne angängig, da die Energie, welche zur Erzeugung eines Ionenpaares verbraucht wird, von der Geschwindigkeit der Elektronen abhängt; über die genaue Form dieser Abhängigkeit ist noch wenig bekannt, doch ist sie wohl nicht so stark, daß man nicht in einem kleineren Geschwindigkeitsbereich von ihr ganz absehen könnte.

Wir betrachten hier zunächst den Fall, daß die Photoelektronen an Platten eines festen Materials ausgelöst werden, und werden in Ziff. 24 bis 28 auf die analogen Verhältnisse bei gasförmigen Elektronenstrahlern eingehen. Es handelt sich in der Hauptsache um folgende Fragen:

¹⁾ M. u. L. DE BROGLIE, C. R. Bd. 175, S. 1139. 1922.

²⁾ M. DE BROGLIE, C. R. Bd. 173, S. 1157. 1921.

³⁾ J. A. BECKER, Phys. Rev. Bd. 24, S. 478. 1924.

a) Wie ändert sich die Intensität der von einer dicken Platte ausgesandten Photoelektronen mit dem Plattenmaterial und mit der Wellenlänge der auslösenden Strahlen, insbesondere beim Überschreiten einer Absorptionskante? Zur Beantwortung dieser Frage ist es vor allem nötig, die Intensität der Elektronen auf eine bestimmte Primärintensität zu beziehen; meist wurde bei derartigen Versuchen das Verhältnis R der von den Elektronen erzeugten totalen Ionisation zu der von den Primärstrahlen in 1 cm normaler Luft erzeugten Ionisation ermittelt. Diese Größe R hat keine unmittelbare theoretische Bedeutung, sie dient aber zur Beantwortung der folgenden Fragen.

b) Wie groß ist der Bruchteil der primären Strahlenenergie, welcher in einer Schicht von der Dicke dx in Energie der Photoelektronen umgewandelt wird? Bezeichnet man diesen Bruchteil mit $k dx$, so kann man die Größe k als den „Photoemissionskoeffizienten“ bezeichnen; dieser ist eine Funktion der Primärwellenlänge und des Plattenmaterials, ähnlich wie der Absorptionskoeffizient.

c) Welcher Bruchteil der gesamten absorbierten Primärenergie tritt als Elektronenenergie wieder auf? Diesen Bruchteil, den wir als die „Ausbeute“ p an Photoelektronen bezeichnen wollen, ist offenbar das Verhältnis k/τ des Photoemissionskoeffizienten zum Absorptionskoeffizienten. Die Kenntnis der Elektronenausbeute und ihrer Abhängigkeit von der Primärwellenlänge und der Natur des Elektronenstrahlers ist von direktem Nutzen für das Verständnis des Absorptionvorganges.

Die Antwort auf die Frage a) gibt SADLER¹⁾ in Kurven, von welchen Abb. 14 ein typisches Beispiel darstellt. Die Messungen wurden mit dem Plattenkondensator von variablem Abstand gemacht (Ziff. 14), indem die hintere Platte aus dem zu untersuchenden Material hergestellt wurde, die vordere aus dem nur schwach Elektronen aussendenden Aluminium; SADLERS Resultate beziehen sich also ausschließlich auf die Einfallselektronenstrahlung. Aus der Kurve (OS, Abb. 10), welche die Ionisation als Funktion des Plattenabstandes darstellt, bestimmt SADLER das Verhältnis R in folgender Weise: Der gradlinige Teil der Kurve schneide, rückwärts verlängert, auf der Ordinatenachse das Stück a ab; b sei die Steigung der Kurve pro 1 cm Plattenabstand, auf dem gradlinigen Teil genommen; dann setzt SADLER $R = a/b$ (Tabelle 7). Hieraus werden sodann Relativwerte des Photoemissionskoeffizienten k abgeleitet, welche die Abhängigkeit des k von der Primärwellenlänge für ein bestimmtes Plattenmaterial wiedergeben. Ist κ_p wieder der Absorptionskoeffizient der Photoelektronen im Plattenmaterial, τ_g der Absorptionskoeffizient der Primärstrahlen in der Luft, so rechnet SADLER im wesentlichen:

$$k \propto R \kappa_p \tau_g. \quad (20)$$

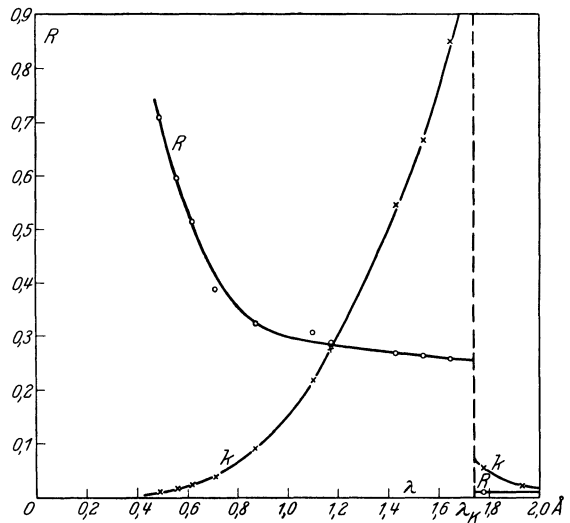


Abb. 14. Elektronenemission von einer Eisenplatte (C. A. SADLER).

¹⁾ C. A. SADLER, Phil. Mag. Bd. 19, S. 337. 1910; Bd. 22, S. 447. 1911.

Statt κ_p kann man auf Grund des LENARDSchen Gesetzes noch den Absorptionskoeffizienten κ_g in Luft setzen, welcher sich aus der gleichen Ionisationskurve ableiten läßt (Ziff. 15). Einige Korrekturen werden angebracht für die Fluo-

Tabelle 7. Relative Intensitäten (R) und Ausbeuten ($R\kappa$) für Photoelektronen von festen Platten.

		Elektronenstrahler	Primäre Wellenlänge in Å ($K\alpha$ -Strahlung)											
			1,93 Fe	1,78 Co	1,65 Ni	1,54 Cu	1,43 Zn	1,17 As	1,10 Se	0,87 Sr	0,71 Mo	0,62 Rh	0,56 Ag	0,49 Sn
SADLER	R	Al	0,007	0,009	—	—	0,018	0,036	0,048	0,115	0,264	0,400	0,500	0,680
		Fe	—	0,013	0,256	0,262	0,267	0,287	0,305	0,322	0,389	0,514	0,598	0,710
		Cu	—	—	—	0,018	0,059	0,386	0,398	0,406	0,470	0,563	0,645	0,746
		Ag	0,079	0,098	0,119	0,148	0,178	0,333	0,410	0,672	0,972	1,08	1,15	2,19
BEATTY	R	Ag	0,149	—	—	0,239	0,268	0,522	—	—	—	—	—	3,50
	$R\kappa$	Ag	13,0	—	—	12,4	11,4	14,3	—	—	—	—	—	13,9

reszenz- und Streustrahlung von den Kondensatorplatten, für die wenigen Photoelektronen, welche von der vorderen Platte ausgehen, und für die Absorption der Primärstrahlen in den Platten und in der Luft¹⁾. Abb. 14 zeigt als typisches Beispiel den Verlauf von k für Eisen als Elektronenstrahler.

Das bedeutsame Resultat von SADLERS Untersuchungen ist, daß der Photoemissionskoeffizient k an einer Absorptionskante unstetig ist: überschreitet man eine Absorptionskante des Elektronenstrahlers von der Seite langer Wellen her, so springt k auf einen höheren Wert. Dasselbe Verhalten zeigt nun auch der Absorptionskoeffizient τ (Ziff. 4), so daß man aus der Unstetigkeit von k allein noch nicht schließen kann, ob auch die Elektronenausbeute k/τ unstetig ist. Um diese Frage zu entscheiden, sind die SADLERSchen Messungen wenig geeignet, da sie mannigfachen Einwänden ausgesetzt sind, insbesondere ist die Veränderung der geometrischen Bedingungen durch die Variation des Plattenabstandes wenig günstig.

Besser geeignet zu Betrachtungen über die Elektronenausbeute sind die (leider nicht so ausgedehnten) Messungen von BEATTY²⁾, bei welchen statt des Plattenabstandes der Gasdruck variiert wurde. Als Elektronenstrahler wurde eine Silberfolie benutzt, welche die vordere Kondensatorplatte bildete. Die Ergebnisse für das Verhältnis R sind in Tabelle 7 aufgenommen³⁾; beim Vergleich mit den entsprechenden Werten SADLERS ist zu beachten, daß SADLER Einfallsstrahlung, BEATTY Austrittsstrahlung untersuchte; ob hierdurch allein die größeren Werte BEATTYS erklärt werden, ist schwer zu entscheiden (vgl. Ziff. 31).

¹⁾ An Hand der Ziff. 14 erkennt man leicht, daß SADLERS Berechnungsweise nicht ganz korrekt ist, denn man findet:

$$\frac{a}{b} \kappa_p \tau_g = k_p \frac{\tau_g}{h_g} - \frac{\kappa_p}{\kappa_g} \tau_g.$$

Nimmt man an, daß die Ionisation durch Röntgenstrahlen ein von der Wellenlänge unabhängiges Maß der absorbierten Energie ist, so ist τ_g proportional h_g , so daß der erste Summand in der Tat ein Maß für k_p abgibt. Der zweite Summand wird aber bei SADLER unterdrückt, offenbar weil er annahm, daß nach Abzug der Plattenionisation eine mit dem Plattenabstand streng proportionale Ionisation verbleiben würde statt der durch Kurve OG der Abb. 8 dargestellten.

²⁾ R. T. BEATTY, Phil. Mag. Bd. 20, S. 320. 1910; Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 85, S. 230. 1911.

³⁾ Auch auf BEATTYS Messungen trifft die obige Anm. 1 zu.

Um nun die Elektronenausbeute zu berechnen, hat man entsprechend Gleichung (20) zu bilden

$$p = \frac{k}{\tau_p} \approx R \kappa_p \frac{\tau_g}{\tau_p},$$

wo τ_p den Absorptionskoeffizienten der Primärstrahlung im Plattenmaterial bedeutet. Das Verhältnis τ_g/τ_p kann zwischen zwei Absorptionskanten als konstant angesehen werden (BARKLASche Regel; Ziff. 5) und κ_p kann proportional κ_g angenommen werden, so daß man rechnen kann

$$p \approx R \kappa_g.$$

Diese Größe ist ebenfalls in der Tabelle 7 aufgeführt. Man sieht, daß die Elektronenausbeute nicht merklich von der primären Wellenlänge abhängt; zwar bezieht sich diese Aussage zunächst nur auf die Austrittselektronenstrahlung, da jedoch das Verhältnis von Austritts- zu Einfallsstrahlung bei dicken Platten nicht sehr stark von der Wellenlänge abhängt (Ziff. 31), so kann man wenigstens mit einiger Annäherung behaupten, daß ein konstanter, von der Primärwellenlänge unabhängiger Bruchteil der absorbierten Primärenergie in Elektronenenergie umgesetzt wird. Zu beachten ist jedoch, daß die Bedingungen bei BEATTYS Versuchen so waren, daß im Elektronenstrahler keine Fluoreszenzstrahlung von merklichem Betrage erregt wurde.

In letzterer Hinsicht wurden BEATTYS Versuche nun in glücklicher Weise ergänzt durch solche von BRAGG und PORTER¹⁾. Diese gingen insofern anders vor, als sie nicht wie BEATTY die Primärwellenlänge variierten, sondern den Elektronenstrahler bei gleichbleibender Primärstrahlung. Dies hat den Vorteil, daß die aus der Platte austretende Elektronenintensität direkt einen Relativwert für den Massenphotoemissionskoeffizienten k/ρ gibt, denn nach dem LENARDSchen Gesetz kann die mittlere Dicke der elektronenstrahlenden Oberflächenschicht ungefähr umgekehrt proportional der Dichte des Plattenmaterials angenommen werden. Es ist jedoch zu beachten, daß hierbei vorausgesetzt ist, daß die Geschwindigkeit (Absorbierbarkeit) der Photoelektronen vom Plattenmaterial unabhängig ist, was nach Ziff. 19 sicher nicht exakt der Fall ist. Man kann daher keine sehr genauen Resultate erwarten. Der Hauptunterschied gegenüber BEATTYS Versuchen besteht aber darin, daß auch Fälle berücksichtigt werden, wo merkliche Fluoreszenzstrahlung in der Platte erregt wird. Das Resultat dieser Versuche ist, daß die Elektronenausbeute auch unabhängig vom Elektronenstrahler ist, wenn man sie nicht auf die gesamte absorbierte Energie bezieht, sondern von dieser die Energie der erzeugten Fluoreszenzstrahlung in Abzug bringt. Auf die Bestimmung des in Fluoreszenzstrahlung umgesetzten Bruchteils p' der absorbierten Primärenergie, welche einen Teil der Arbeit von BRAGG und PORTER ausmacht, wird später eingegangen werden (Ziff. 39 u. 43). Mit welcher Annäherung dieses Gesetz gilt, zeigt die Tabelle 8; die Zahlen der Spalten 5, 9, 13 müßten in sich konstant sein; die Resultate für verschiedene Primärstrahlen sind jedoch nicht vergleichbar. Besonders bemerkenswert ist, daß das soeben ausgesprochene Gesetz auch leidlich gültig bleibt, wenn man eine Absorptionskante überschreitet. Der ganz herausfallende Wert für Zn-Strahlen und Cu-Platte, für den die Verfasser keine Erklärung zu geben vermögen, ist zweifellos durch die Inhomogenität der Primärstrahlung bedingt; von den beiden Hauptkomponenten der ZnK-Strahlung trägt nämlich die β -Linie, obwohl sie weit schwächer ist als die α -Linie, doch ganz wesentlich zur Photoemission bei, da sie auf der kurzwelligen Seite, die α -Linie aber auf der langwelligen Seite der CuK-Kante liegt. Dementsprechend müßte ein be-

¹⁾ W. H. BRAGG u. H. L. PORTER, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 85, S. 349. 1914.

trächtlich größerer mittlerer Absorptionskoeffizient benutzt werden, als der in der Tabelle aufgeführte, welcher im wesentlichen der für die α -Linie allein gültige ist, denn die β -Linie wird etwa 7mal stärker absorbiert als die α -Linie.

Als Resultat der Untersuchungen von BEATTY und BRAGG und PORTER ergibt sich also zum mindesten angenähert, daß die Elektronenausbeute unabhän-

Tabelle 8. Relative Elektronenausbauten ($p = \frac{k}{\tau}$), korrigiert für Fluoreszenzerregung (BRAGG u. PORTER).

Elektronenstrahler	$\lambda = 1,43 \text{ \AA} (\text{Zn } K\alpha)$				$\lambda = 1,17 \text{ \AA} (\text{As } K\alpha)$				$\lambda = 0,49 \text{ \AA} (\text{Sn } K\alpha)$			
	$\frac{k}{\rho}$	p'	$\frac{\tau}{\rho}(1-p')$	$\frac{\tau}{k}(1-p')$	$\frac{k}{\rho}$	p'	$\frac{\tau}{\rho}(1-p')$	$\frac{\tau}{k}(1-p')$	$\frac{k}{\rho}$	p'	$\frac{\tau}{\rho}(1-p')$	$\frac{\tau}{k}(1-p')$
Al	0,06	0	34,5	575	0,115	0	21,1	183	1,30	0	1,51	1,16
Fe	0,33	0,204	173,5	525	0,420	0,200	99,1	235	9,02	0,155	11,8	1,30
Ni	0,39	0,274	187,5	480	0,500	0,293	103,5	207	9,18	0,262	12,3	1,34
Cu	0,21	0	50,5	240	0,483	0,340	99,5	206	10,26	0,313	11,6	1,13
Zn	0,11	0	45,5	415	0,536	0,371	114,5	213	10,72	0,356	10,9	1,02
Sn	0,38	0	220,5	580	0,575	0	109,5	191	12,36	0	12,6	1,02
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

$\frac{k}{\rho}$ = Massenphotoemissionskoeffizient (Relativwerte).

$\frac{\tau}{\rho}$ = Massenabsorptionskoeffizient.

p' = Fluoreszenzausbeute.

gig ist von der Primärwellenlänge und vom Elektronenstrahler, solange in diesem keine merkliche Fluoreszenzstrahlung erregt wird; entsteht dagegen Fluoreszenzstrahlung, so ist deren Energie von der absorbierten Primärenergie in Abzug zu bringen, damit die Elektronenausbeute wieder konstant bleibt. Die einfache Deutung dieses Resultates ist, daß in jedem Falle die gesamte nicht auf Fluoreszenzerregung entfallende absorbierte Primärenergie in Elektronenenergie umgesetzt wird; die absolute Elektronenausbeute wäre also 1, solange keine Fluoreszenzstrahlung erregt wird. Dieser Schluß konnte jedoch erst aus Gasversuchen mit einiger Sicherheit gezogen werden (vgl. Ziff. 29).

22. Der Sprung in der Photoemission. Die Zahlen von BRAGG und PORTER erlauben auch, den von SADLER schon beobachteten Sprung in der Elektronenemission einer Platte beim Überschreiten einer Absorptionskante abzuschätzen. Mit As-Strahlen betrug die Emission 0,575 für Sn, 0,536 für Zn; mit Zn-Strahlen dagegen waren die entsprechenden Zahlen 0,38 und 0,11 (alle Angaben in willkürlichen Einheiten; Tabelle 8). Daher gibt das Verhältnis

$$\frac{0,38}{0,11} : \frac{0,575}{0,536} = 3,2$$

an, um welchen Faktor sich die Photoemission von Zn beim Überschreiten der ZnK-Kante ändert¹⁾. Dieser Faktor ist wesentlich kleiner als der von SADLER an Fe und Cu gefundene, welcher rund 20 beträgt; in der Tat ist ein so starker Sprung, wie ihn SADLER findet, auch von anderen Autoren nie beobachtet worden.

Der genaueren Ermittlung dieses Sprunges widmen noch BARKLA und DALLAS¹⁾ eine besondere Untersuchung. Das Verfahren dieser Autoren unterscheidet

¹⁾ C. G. BARKLA und A. E. M. M. DALLAS (Phil. Mag. Bd. 47, S. 1. 1924) wählen bei der Diskussion der Messungen von BRAGG u. PORTER Fe statt Sn als Vergleichssubstanz und erhalten 3,8 als Sprungfaktor; Fe gibt jedoch mit As- und Zn-Strahlung kräftige Fluoreszenzstrahlung.

sich von demjenigen SADLERS und BEATTYS dadurch, daß als Maß für die Primärintensität nicht die Ionisation in 1 cm Luft, sondern die Elektronenstrahlung von einer Platinplatte diene, welche mit der eigentlichen Versuchsplatte vertauscht werden konnte; Platin besitzt in dem benutzten Wellenlängenbereich keine Absorptionskante. Als Gasfüllung diene Wasserstoff, dessen direkte Ionisation durch die Röntgenstrahlen vernachlässigt werden konnte. Einige der Resultate zeigt Abb. 15. Kupfer hat ebenso wie Platin in dem ganzen Wellenlängenbereich keine Absorptionskante, daher verläuft die Cu-Kurve glatt, und zwar fast horizontal; dies ist zu erwarten, wenn man annimmt, daß das Verhältnis der Photoemissionskoeffizienten in Pt und Cu (ebenso wie das der Absorptionskoeffizienten τ , Ziff. 5) von der Wellenlänge unabhängig ist, und daß für die in beiden Metallen erzeugten Elektronen das LENARDSche Gesetz gilt. Dagegen zeigen die Ag- und Sn-Kurven je zwei deutliche Unstetigkeiten. Als Primärstrahlung diene Fluoreszenzstrahlung von Mo bis Ce, deren α - und β -Komponenten der größere bzw. der kleinere Sprung entspricht. Beim Silber beträgt die Summe der beiden Sprünge rund 100%, ist also sogar noch wesentlich kleiner als sich aus BRAGG und PORTERS Zahlen für Zink ergibt; dagegen ist der Sprung ungefähr ebenso groß, wie ihn früher BARKLA und SHEARER¹⁾ für Silber gefunden hatten. Hinzu kommt aber noch (was von keinem der früheren Autoren beachtet worden war), daß ein Teil des Sprunges auf Rechnung eines Nebeneffektes zu setzen ist, nämlich der beim Überschreiten der Kante einsetzenden Fluoreszenzstrahlung in der Platte, welche ebenfalls Photoelektronen auslöst (vgl. Ziff. 19). Die hier-

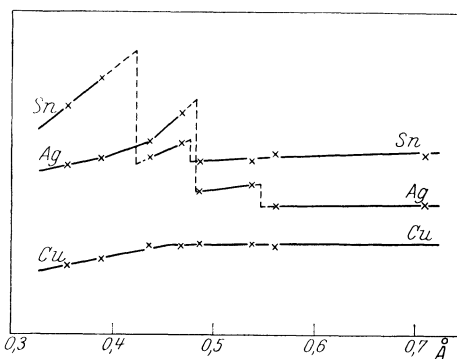


Abb. 15. Sprünge in der Photoemission (BARKLA und DALLAS).

für anzubringende Korrektur ermittelten die Verfasser, indem sie die massive Silberplatte durch eine sehr dünne Silberfolie ersetzten; es zeigte sich dann eine beträchtliche Abnahme der Photoemission infolge weitgehender Unterdrückung der Fluoreszenzstrahlung. So schließen BARKLA und DALLAS endlich aus ihren Versuchen, daß der Sprung in der Photoemission von Silber nicht mehr als 50% beträgt. Andererseits aber lassen auch diese Versuche keinen Zweifel, daß der Sprung wirklich existiert, auch stellen die Verfasser nochmals ausdrücklich fest, daß die an der Sprungstelle hinzutretenden Photoelektronen ungefähr die normale Geschwindigkeit haben und keineswegs etwa besonders leicht absorbierbar sind, wie man etwa nach Gleichung (17) erwarten würde.

Der Sprungfaktor der Photoemission ist stets kleiner als derjenige der Absorption (Ziff. 8), so daß die Elektronenausbeute p auf der kurzwelligen Seite einer Kante kleiner ist als auf der langwelligen. Diese Ergebnisse sind von großer Wichtigkeit für die Energiebilanz bei der Absorption der Röntgenstrahlen (Ziff. 42).

Allgemein ist auch über diese Plattenversuche wieder zu sagen, daß zu ihrer Auswertung notwendig eine ganze Reihe mehr oder weniger unsicherer Annahmen benutzt werden mußte. Bezüglich der nicht exponentiellen Form der Absorptionskurve versuchen nur BRAGG und PORTER, den wirklichen Verhältnissen Rechnung zu tragen, indem sie mittels dünner Metallfolien die Absorptionskurve direkt aufnehmen.

¹⁾ C. G. BARKLA u. G. SHEARER, Phil. Mag. Bd. 30, S. 745. 1915.

23. Plattenversuche mit inhomogenen Strahlen. Nur in losem Zusammenhang mit den soeben besprochenen Versuchen stehen einige mit inhomogenen Primärstrahlen ausgeführte Untersuchungen, die hier kurz erwähnt seien. SHEARER¹⁾ versuchte die Zahl der an dicken Platten ausgelösten Photoelektronen zu bestimmen, indem er die Selbstaufladung der Platte bei Röntgenbestrahlung maß. Als Plattenmaterial dienten Elemente zwischen Al und Bi, und es ergab sich, daß die Zahl der aus einer dicken Platte austretenden Elektronen proportional $(Z - 10)$ ist, wenn $Z (> 10)$ die Ordnungszahl des Elementes ist; dies bedeutet eine starke Zunahme der Photoemission mit der Ordnungszahl des Elektronenstrahlers. Durch Berücksichtigung der Absorption der Elektronen in dem Strahler selbst kommt SHEARER zu dem Schluß, daß die von einer gegebenen Röntgenstrahlung pro Atom des Strahlers ausgelöste Elektronenmenge n

$$n \propto A(Z - 10)$$

ist, wo A das Atomgewicht bedeutet. Ändert man die Spannung V an dem Röntgenrohr, welches die inhomogene Primärstrahlung liefert, so ist bei gleicher Ionisationswirkung der Primärstrahlung die ausgelöste Elektronenmenge proportional $\sqrt[3]{V}$.

BERG und ELLINGER²⁾ maßen die Intensität der Photoemission dicker Platten verschiedenen Materials unter dem Einfluß harter, inhomogener Röntgenstrahlen (84, 120 und 148 hV_{\max}). Die Ionisationswirkung der Elektronen, als Funktion der Ordnungszahl des Strahlers aufgetragen, zeigte ebenfalls das starke Anwachsen mit steigender Ordnungszahl, der Kurvenverlauf war jedoch nicht ganz glatt, sondern etwas wellenförmig. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß die Unregelmäßigkeiten auf die Abweichungen vom LENARDSchen Gesetz zurückzuführen sind, welche ja bei schnellen Elektronen mit den Perioden des natürlichen Systems der Elemente konform gehen.

24. Die relativen Ionisationskoeffizienten für Gase. Von den in Ziff. 14 erwähnten Voraussetzungen wird man zum Teil unabhängig, wenn man die zu untersuchenden Photoelektronen nicht an einem festen Körper, sondern in einem Gase auslöst und die Ionisation in dem gleichen Gase mißt. Dafür treten allerdings zwei neue Komplikationen auf: erstens hängt die totale Ionisationswirkung eines Elektrons von bestimmter Energie von der Natur des ionisierten Gases ab, worauf man bei der Variation des gasförmigen Strahlers Rücksicht zu nehmen hat; zweitens ist nicht von vornherein sicher, ob die ganze in einem Gase beobachtete Ionisation auf Rechnung der Photoelektronen zu setzen ist, oder ob die Röntgenstrahlen auch auf direkte Weise, ohne den Umweg über die Photoelektronen, zu ionisieren vermögen. Wir stellen diese Fragen vorläufig zurück (vgl. Ziff. 26 u. 27) und geben zunächst eine Tabelle der Ionisationskoeffizienten für Röntgenstrahlen verschiedener Härte und für verschiedene Gase (Tabelle 9). Der hier eingetragene relative Ionisationskoeffizient i bedeutet das Verhältnis der in einer Schicht des Gases erzeugten Ionisation zu der in einer gleichdicken Luftschicht von gleichem Druck und gleicher Temperatur hervorgerufenen Ionisation. Die Messung der Ionisationskoeffizienten kann auf verschiedene Arten geschehen, welche alle auf dem in Ziff. 14 Auseinandergesetzten beruhen: entweder bestimmt man die Neigung des linearen Teiles der Druckkurve (Abb. 10) oder aber (wenn man die Druckvariation vermeiden will) man macht die Wirkung der Endplatten unschädlich; letzteres kann geschehen, indem man den Platten möglichst die gleiche chemische Zusammensetzung gibt wie dem Gase, oder indem

¹⁾ G. SHEARER, Phil. Mag. Bd. 44, S. 793. 1922.

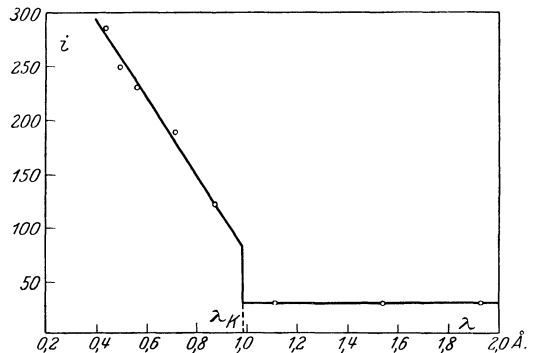
²⁾ O. BERG u. PH. ELLINGER, Wiss. Veröffentl. d. Siemens-Konz. Bd. 2, S. 331. 1922.

man die von den Platten herrührende Ionisation durch Hilfselektroden beseitigt, oder indem man einfach die Tiefe der Kammer groß gegen die Reichweite der Photoelektronen macht.

Tabelle 9. Relative Ionisationskoeffizienten i (Luft = 1).

Wellenlänge $\overset{\circ}{\text{A}}$ (K-Strahlung)	Leucht- gas ¹⁾	H ₂ ²⁾	N ₂ ¹⁾	O ₂ ¹⁾	CO ₂ ¹⁾	N ₂ O ¹⁾	SH ₂ ¹⁾	SO ₂ ¹⁾	SeH ₂ ⁴⁾	C ₂ H ₂ Br ³⁾	CH ₃ J ¹⁾
2,29 (Cr)	0,33	—	—	—	1,40	—	—	—	—	—	—
1,93 (Fe)	0,32	—	—	1,37	1,41	1,325	14,7	—	30,3	—	—
1,65 (Ni)	0,32	—	—	1,35	1,39	1,335	14,9	11,5	—	—	162
1,54 (Cu)	0,32	0,0010	0,715	1,38	1,40	1,30	14,7	11,7	29,2	50	152
1,43 (Zn)	0,31	—	—	1,42	1,36	1,30	14,3	11,1	—	—	—
1,17 (As)	0,34	—	0,71	1,27	1,38	1,33	14,8	11,2	—	49,3	158
1,10 (Se)	0,33	—	—	1,31	1,35	1,37	15,0	11,7	30,6	50,5	—
0,87 (Sr)	0,36	—	—	1,28	1,40	1,31	15,3	11,7	122	165	—
0,71 (Mo)	0,34	—	—	1,28	1,43	1,38	15,2	12,2	190	221	188
0,62 (Rh)	—	—	—	—	1,41	—	15,3	12,3	—	—	—
0,59 (Pd)	—	—	—	—	1,39	—	15,4	12,7	—	—	—
0,56 (Ag)	0,36	—	0,72	1,32	1,39	1,34	15,45	12,6	231	279	198
0,49 (Sn)	0,36	0,0016	—	1,29	1,41	1,31	15,7	—	250	393	205
0,47 (Sb)	0,37	—	—	1,28	1,43	1,32	—	—	—	—	—
0,44 (J)	—	—	0,73	—	—	—	—	—	286	—	211
0,39 (Ba)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	251
0,36 (Ce)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	475	—

Die Ergebnisse für SeH₂ sind in Abb. 16 in Kurvenform aufgetragen; sie zeigen den für alle Gase typischen Verlauf des Ionisationskoeffizienten. In weiten Bereichen ist i praktisch unabhängig von der Primärwellenlänge. Sinkt diese aber unter eine Absorptionswellenlänge, so springt i plötzlich auf einen wesentlich höheren Wert. Der Ionisationsprung entspricht in allen Punkten genau dem Sprung in der Photoemission fester Platten und kann direkt mit diesem verglichen werden. Für SeH₂ beträgt der Sprungfaktor 2,7.

Abb. 16. Ionisationskoeffizient i von SeH₂ (R. T. BEATTY).

Der Ionisationskoeffizient verhält sich nicht streng additiv, weder in chemischen Verbindungen, noch

selbst in Gemischen von Gasen, er läßt sich also für Verbindungen und Gemische nicht nach der einfachen Mischungsregel berechnen (vgl. jedoch Ziff. 28).

25. Die Ionisation in Wasserstoff. Wasserstoff als das Gas mit der kleinsten Ionisierbarkeit beansprucht besonderes Interesse, zumal für den Ionisationskoeffizienten in Wasserstoff sehr widersprechende Resultate erhalten wurden. Frühere Beobachter ermittelten Werte für i zwischen 0,026 und 0,5. CROWTHER fand i mit wachsender Strahlenhärte zunehmend von 0,01 bis 0,18. Auch BEATTY fand eine solche Zunahme: mit Fe-, Cu-, Zn- und As-K-Strahlung war i nahezu konstant = 0,0057; mit Sn-Strahlung dagegen ergab sich i = 0,040. Da Wasser-

¹⁾ C. G. BARKLA u. A. J. PHILPOT, Phil. Mag. Bd. 25, S. 832. 1913.

²⁾ C. G. BARKLA, Phil. Trans. Bd. 217, S. 315. 1918.

³⁾ G. SHEARER, Phil. Mag. Bd. 30, S. 644. 1915.

⁴⁾ R. T. BEATTY, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 85, S. 230. 1911.

stoff in diesem Wellenlängenbereich keine Absorptionskante besitzt, so bestand der Verdacht, daß bei allen diesen Versuchen der benutzte Wasserstoff chemisch nicht ganz rein war. In der Tat zeigte dann SHEARER¹⁾, daß der von BEATTY gefundene Verlauf von i für Wasserstoff vollkommen mit demjenigen für SeH_2 oder AsH_3 übereinstimmte. Indem nun SHEARER möglichst arsenfreien Wasserstoff benutzte, fand er die in Tabelle 9 eingetragenen, sehr kleinen Werte für i . Selbst diese Werte können nur als obere Grenzen angesehen werden, denn es würde ein AsH_3 -Gehalt des Wasserstoffs von $1/40000$ ausreichen, um die gesamte beobachtete Ionisation zu erklären; derartige Spuren von Verunreinigungen sind aber sehr schwer zu vermeiden. Andererseits wäre auch bei vollständig fehlender Photoemission in Wasserstoff eine kleine Ionisation zu erwarten, welche von den Rückstoßelektronen herrührt (vgl. Ziff. 64 ff.). Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß diese Ionisation bei primärer AgK -Strahlung in der Tat von der Größenordnung der von SHEARER gemessenen ist; bei Cu-K -Strahlung ist sie viel kleiner.

26. Wesen der Röntgenionisation. Eine große Zahl von Untersuchungen galt der Frage, ob für die Ionisation durch Röntgenstrahlen allein die in dem Gas ausgelösten Sekundärelektronen verantwortlich zu machen sind, oder ob die Röntgenstrahlen außerdem auch direkt zu ionisieren vermögen. Das Prinzip aller dieser Versuche bestand darin, daß Plattenversuche mit Gasversuchen kombiniert wurden; in den Plattenversuchen hat man die Möglichkeit, Elektronen in einem festen Körper außerhalb des Gases zu erzeugen und ihre Ionisationswirkung zu messen, während man durch einen Gasversuch die durch dieselbe Elektronenmenge hervorgerufene zuzüglich der etwa gleichzeitig vorhandenen direkten Ionisation bestimmen kann. BEATTY²⁾ benutzte z. B. einen Kondensator, dessen Platten aus Selen bestanden, füllte diesen einmal mit Luft (deren Elektronenemission vernachlässigt werden kann), dann mit Selenwasserstoff (welcher praktisch als Selendampf aufgefaßt werden kann) und bestimmte für beide Fälle die Ionisation als Funktion des Druckes. An Hand der Bemerkungen von Ziff. 14 ist leicht einzusehen, wie man hieraus den Bruchteil der Ionisation in SeH_2 bestimmen kann, welcher auf die Wirkung der im Gas ausgelösten Photoelektronen entfällt³⁾. Es ist nur zu beachten, daß das Ionisationsvermögen der Elektronen in SeH_2 ein anderes ist als in Luft, man muß daher einen „Korpuskularfaktor“ in Rechnung setzen⁴⁾ (Ziff. 27). Dann ergibt sich als Mittel aus BEATTYS Versuchen, daß 96% der gesamten Ionisation den Photoelektronen zuzuschreiben sind. Versuche anderer Autoren führten zu ähnlichen Resultaten, wenn auch die Abweichungen von dem Werte 100% meist beträchtlicher waren. So zeigen also BEATTYS Ionisationsversuche, daß jedenfalls der Hauptanteil der Gasionisation durch Röntgenstrahlen den Photoelektronen zuzuschreiben ist. In Anbetracht der mehrfach hervorgehobenen Unsicherheiten aller solcher Messungen war man zu dem Schluß berechtigt, daß die ganze Ionisation durch die Photoelektronen bestritten wird, daß also die Röntgenstrahlen nicht direkt zu ionisieren vermögen⁵⁾. Mit besonderem Nachdruck hat BRAGG diesen Standpunkt vertreten, wobei er von seiner Korpuskularvorstellung über die Röntgen-

¹⁾ G. SHEARER, Phil. Mag. Bd. 30, S. 644. 1955; dort frühere Literatur.

²⁾ R. T. BEATTY, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 85, S. 230. 1911.

³⁾ Mit SeH_2 -Füllung erhielt BEATTY einen vollständig geradlinigen Verlauf; nach Ziff. 14 besagt dies allein schon, daß praktisch die ganze Ionisation auf Photoelektronen zurückzuführen ist.

⁴⁾ C. G. BARKLA u. A. J. PHILPOT, Phil. Mag. Bd. 25, S. 832. 1913.

⁵⁾ Als „direkte“ Ionisation könnte man immerhin noch die Auslösung der Photoelektronen selbst bezeichnen, deren Zahl aber ebenfalls außerordentlich klein ist gegen die Zahl der von ihnen erzeugten Ionen.

strahlen ausging. Den bündigen Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht brachte jedoch erst C. T. R. WILSON¹⁾ mit seiner Nebelmethode, welche die einzelnen Ionen im Raume zu fixieren erlaubt; WILSONS Photogramme zeigen aufs deutlichste, daß die Ionen ausschließlich längs der Flugbahnen der Photoelektronen sich bilden. Später²⁾ zeigte sich zwar, daß bei härteren Röntgenstrahlen auch isolierte Ionenklümpchen im Röntgenbündel selbst auftreten; diese Erscheinung rührt von den Rückstoßelektronen her (Ziff. 64), welche bei der Streuung harter Röntgenstrahlen entstehen, sie kann nur bei einigermaßen harten Strahlen und leichtatomigen Gasen merklich zur Ionisation beitragen.

27. Das Ionisationsvermögen der Photoelektronen. Um nun aus Ionisationsversuchen mit verschiedenen Gasen auf die relative Intensität der Photoelektronen schließen zu können, muß man noch wissen, wie sich die totale Ionisation eines Elektrons von gegebener Energie mit der Natur des ionisierten Gases ändert. Es sind nämlich nicht alle Gase gleich leicht durch Elektronen ionisierbar, einige verlangen einen größeren Energieaufwand zur Erzeugung eines Ionenpaares als andere. Zur Untersuchung dieser Abhängigkeit kann wieder der bestrahlte Plattenkondensator dienen, den man nacheinander mit den zu untersuchenden Gasen füllt. In Tabelle 10, Spalte 2 sind die Ergebnisse derartiger Versuche von BARKLA und PHILPOT zusammengestellt; die Ionisation in Luft ist willkürlich = 1,00 gesetzt. Zur Erzeugung der Photoelektronen dienten Röntgenstrahlen von 0,5 bis 1,1 Å Wellenlänge (*K*-Strahlung von Sn bis Se); in diesem Bereich waren die Zahlen der Tabelle praktisch unabhängig von der Wellenlänge, also von der Geschwindigkeit der Elektronen — ein für die Diskussion von Röntgenionisationsmessungen wichtiges Resultat.

Tabelle 10. Relative Ionenausbeuten für Elektronen (i) und Röntgenstrahlen ($\frac{i}{\tau}$) (BARKLA und PHILPOT).

Gas	i	$\frac{i}{\tau}$
Luft	1,00	1,00
H ₂	1,02	—
N ₂	0,93	—
O ₂	1,10	—
CO ₂	1,02	—
SH ₂	1,33	1,27
SO ₂	0,96	0,90
C ₂ H ₅ Br	1,50	1,60
CH ₃ J	1,48	1,40ca.

28. Ermittlung des Photoemissionskoeffizienten in Gasen und Gasgemischen. Während die Horizontalreihen der Tabelle 9 Relativwerte der Ionisation in gleichen Schichtdicken der Gase darstellen, sind in der Spalte 3 der Tabelle 10 die auf gleiche Absorption der Primärstrahlung bezogenen Ionisationen (die „Ionenausbeuten“) eingetragen. Die Zahlen sind so entstanden, daß die i -Werte der Tabelle 9 durch die Absorptionskoeffizienten für eine bestimmte Primärstrahlung dividiert und der Wert für Luft = 1,00 gesetzt wurde; die Primärwellenlänge wurde dabei für alle Gase so gewählt, daß sie in einem Gebiet konstanter i liegt. Man erkennt zunächst, daß die Ionenausbeute von der Natur des Gases abhängt; das klassische Beispiel hierfür bilden die Gase SH₂ und SO₂, von welchen bei gleichem Druck das erste stärker ionisiert wird, das zweite aber stärker absorbiert³⁾. Die einander entsprechenden Zahlen der Spalten 2 und 3 der Tabelle 10 können innerhalb der Meßfehlergrenzen als gleich angesehen werden, die Ionenausbeute für Röntgenstrahlen geht also parallel mit der Ionenausbeute für die von ihnen erzeugten Photoelektronen. Dies besagt offenbar, daß die Unterschiede in den Ionenausbeuten für Röntgenstrahlen völlig

¹⁾ C. T. R. WILSON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 87, S. 277. 1912.

²⁾ W. BOTHE, ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 319. 1923; C. T. R. WILSON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 104, S. 1. 1923.

³⁾ C. G. BARKLA u. L. SIMONS, Phil. Mag. Bd. 23, S. 317. 1912; J. A. CROWTHER, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 82, S. 127. 1908.

erklärt werden durch das verschiedene Ionisationsvermögen der Elektronen in den verschiedenen Gasen, die Elektronenenergie selbst ist bei gleicher Absorption der Primärstrahlen in allen Gasen die gleiche. Es bestätigt sich also, und zwar mit größerer Präzision, der aus Plattenversuchen gezogene Schluß, daß die Elektronenausbeute unabhängig vom Material des Elektronenstrahlers ist, solange die Wellenlänge der Primärstrahlen nicht zu nahe bei einer langwelligeren Absorptionskante liegt, d. h. solange die Fluoreszenzstrahlung gegen die Elektronenstrahlung zu vernachlässigen ist.

Hieraus können wir noch einen weiteren wichtigen Schluß ziehen: da das Absorptionsvermögen für Röntgenstrahlen eine additive Eigenschaft ist, muß dasselbe für die Elektronenemission gelten, diese läßt sich also für Mischungen und chemische Verbindungen nach der Mischungsregel berechnen. Daß die Additivität für den Ionisationskoeffizienten nicht gilt, ist einzig auf die Abhängigkeit des Ionisationsvermögens der Elektronen von der Natur des Gases zurückzuführen. Wir erläutern diese Verhältnisse durch eine einfache Rechnung. Man kann für jedes einheitliche Gas und für eine bestimmte Wellenlänge einen „molekularen Photoemissionskoeffizienten“ k_m in der Weise definieren, daß k_m die Photoemission in einer Schicht ist, welche eine Molekel pro cm^2 enthält. Bringt man nun in eine Ionisationskammer nacheinander mehrere Gase mit den Koeffizienten k_m^1, k_m^2, \dots in solchen Mengen, daß n_1, n_2, \dots Molekeln auf 1 cm^2 der Schicht kommen, so wird man die Photoemissionen $n_1 k_m^1, n_2 k_m^2, \dots$ erhalten, also die Ionisationen

$$J_1 = n_1 k_m^1 \iota_1; \quad J_2 = n_2 k_m^2 \iota_2; \dots$$

ι_1, ι_2, \dots sind die in Ziff. 27 definierten Ionenausbeuten für Elektronen in den betreffenden Gasen (die „Korpuskularfaktoren“). Bringt man dieselben Mengen zusammen in dieselbe Kammer, so beträgt bei gleicher Primärintensität die Ionisation:

$$J = (n_1 k_m^1 + n_2 k_m^2 + \dots) \iota,$$

wo ι die Ionenausbeute der Elektronen für die Mischung ist. Völlig belanglos ist hierbei, ob bei der Mischung chemische Umsetzungen zwischen den Komponenten stattfinden. Die Ionisation J ist im allgemeinen von der Summe $J_1 + J_2 + \dots$ verschieden. Unter gewissen Annahmen läßt sich ι aus ι_1, ι_2, \dots berechnen. Nimmt man z. B. an, daß in der Mischung die an den Molekeln der verschiedenen Mischungskomponenten von einem Elektron erzeugten Ionenahlen proportional den Partialdichten $\varrho_1, \varrho_2, \dots$ sind, so wird

$$\iota = \frac{\varrho_1 \iota_1 + \varrho_2 \iota_2 + \dots}{\varrho_1 + \varrho_2 + \dots}.$$

Diese Annahme benutzen BARKLA und PHILPOT¹⁾ z. B., um die Ionisation in einer Mischung von Luft und Äthylbromid zu berechnen; das Ergebnis war, daß die Abweichung von der Additivität der Ionisationen zwar in dem richtigen Sinne, aber größer als experimentell gefunden herauskam. Bessere Übereinstimmung erzielte H. MOORE²⁾, indem er ι nicht aus den ι_1 berechnete, sondern direkt experimentell bestimmte. MOORE maß die Ionisation in einer größeren Zahl gasförmiger Verbindungen, berechnete durch Division mit den gesondert bestimmten Korpuskularfaktoren die relativen Photoemissionen und hieraus die atomaren Photoemissionskoeffizienten k_a der Elemente unter Zugrundelegung

¹⁾ C. G. BARKLA u. A. J. PHILPOT, Phil. Mag. Bd. 25, S. 832. 1913.

²⁾ H. MOORE, Proc. Roy. Soc. London (A), Bd. 91, S. 337. 1915.

der Additivität der letzteren. Der atomare Photoemissionskoeffizient ist genau analog dem molekularen definiert. Aus verschiedenen Verbindungen ergaben sich für jedes k_a mehrere Werte, welche gut miteinander übereinstimmten, womit die Additivität der Photoemissionen auch direkt erwiesen ist. Die gewonnenen Werte sind in Tabelle 11, Spalte 2, zusammengestellt.

Die Tabelle 11 lehrt nun, in welcher Weise der atomare Photoemissionskoeffizient vom Atomgewicht bzw. der Ordnungszahl abhängt. Spalte 4 zeigt, daß er proportional der 4. Potenz des Atomgewichtes A oder der Ordnungszahl Z ist; zur Entscheidung zwischen Atomgewicht und Ordnungszahl reichte die Genauigkeit der Versuche nicht aus. Diese Abhängigkeit stimmt mit derjenigen des Absorptionskoeffizienten überein (Ziff. 5), und dies besagt wieder, daß die Elektronenausbeute p , d. h. das Verhältnis der erzeugten Elektronenenergie zur absorbierten Primärenergie, unabhängig von der Natur des

Tabelle 11. Relative atomare Photoemissionskoeffizienten (k_a) für CuK-Strahlung ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) (MOORE).

Elektronenstrahler	k_a	$A^4 \cdot 10^{-4}$	$\frac{A^4}{k_a} \cdot 10^{-4}$
C	0,2	2,07	10,3
N	0,34	3,84	11,3
O	0,62	6,55	10,4
S	10,9	104,8	9,6
Cl	14,7	158,8	10,8

absorbierenden Mittels ist, in Übereinstimmung mit BARKLA und PHILPOT (s. o.) und mit dem Ergebnis der Plattenversuche (Ziff. 21). Wesentlich ist aber auch hier wieder, daß in allen Fällen die nächst langwelligere Absorptionskante in größerem Abstand von der Primärwellenlänge (Cu K-Strahlung) lag, daß also die in dem Gase erregte Fluoreszenzstrahlung relativ schwach war.

Über die Abhängigkeit der Elektronenausbeute von der Primärwellenlänge geben die Spalten der Tabelle 9 unmittelbar Aufschluß, denn der Korpuskularfaktor kann als unabhängig von der Wellenlänge betrachtet werden. Nach der BARKLASCHEN Regel (Ziff. 5) ist das Verhältnis der Röntgenstrahlenabsorptionskoeffizienten in zwei Gasen von der Wellenlänge unabhängig, und zwar gilt dies gerade für diejenigen Wellenlängenbereiche, in welchen auch die Zahlen in einer Spalte der Tabelle 9 angenähert konstant sind. Somit ändert sich in den in Frage stehenden Bereichen die Elektronenausbeute auch mit der Wellenlänge nach einem Gesetz, in welches die Natur des Gases nicht eingeht, d. h. nach dem vorigen, die Elektronenausbeute ist unabhängig von der Natur des Gases und von der Wellenlänge.

29. Die absolute Elektronenausbeute. Um Absolutwerte der Elektronenausbeute zu gewinnen, wäre der einwandfreieste Weg der, daß man die Elektronenenergie mit der Primärenergie vergleicht. Leider ist aber die direkte Energiemessung der Röntgenstrahlen ein Problem, welches auch heute noch nicht ganz befriedigend gelöst ist (Ziff. 77). Man ist daher zu einer Hilfsannahme gezwungen, deren Richtigkeit zwar experimentell nicht streng erwiesen ist, die aber mit den heutigen theoretischen Vorstellungen in vollkommenem Einklang ist: daß nämlich in leichtatomigen Substanzen wie Luft die gesamte absorbierte Primärenergie als Elektronenenergie wieder in Erscheinung tritt, mit anderen Worten, daß die Elektronenausbeute in Luft 1 ist für alle hier in Betracht kommenden Wellenlängen. Nach dem am Schluß von Ziff. 28 Gesagten folgt hieraus sofort, daß die Elektronenausbeute auch für andere Substanzen stets 1 ist für alle Wellenlängen, welche keine merkliche Fluoreszenzstrahlung erregen. Auf der kurzwelligen Seite einer Absorptionskante dagegen, wo starke Fluoreszenzstrahlung auftritt, ist die Elektronenausbeute kleiner als 1 (vgl. Ziff. 22) und nähert sich erst mit abnehmender Wellenlänge wieder dem Wert 1.

Einen tieferen Einblick in diese Verhältnisse gewinnt man, wenn man die gesamte Photoemission einteilt in *K*-, *L*-...-Emission und jede dieser Teil-emissionen in Beziehung setzt nicht zur ganzen Absorption, sondern gleichfalls zu der zugehörigen Teilabsorption (Ziff. 5). Jede dieser Teilemissionen setzt gleichzeitig mit der entsprechenden Teilabsorption ein, sobald die Primärwellenlänge die entsprechende Absorptionskante unterschreitet und verläuft unabhängig von den übrigen Teilemissionen. An dem Beispiel des Broms haben BARKLA und THOMAS¹⁾ eingehend untersucht, wie sich die so definierte Ausbeute an *K*-Photoelektronen verhält vom Einsetzen der *K*-Emission bis zu beträchtlich kürzeren Primärwellen. Das Verfahren bestand darin, daß in einem beiderseits der *K*-Kante des Broms liegenden Wellenlängenbereich die Ionisation in Äthylbromid und Luft gemessen und mit den entsprechenden Absorptionen verglichen wurde. Die Art der Auswertung ist aus der Tabelle 12 leicht zu ersehen. Spalte 2

Tabelle 12. Absolute Elektronenausbeuten (ρ) in C_2H_5Br (BARKLA).

$\lambda \text{ \AA}$	i	i_K	τ	τ_K	$\left(\frac{i}{\tau}\right)_{L+M+\dots}$	$\left(\frac{i}{\tau}\right)_K$	$\rho_{L+M+\dots} = \left(\frac{i}{\tau}\right)_{L+M+\dots}$	$\rho_K = \left(\frac{i}{\tau}\right)_K$
1,54 (Cu)	50		24,4		2,05		1,17	
1,17 (As)	49,3		25,3		1,94		1,11	
1,10 (Se)	50,5		26,2		1,93		1,10	
0,87 (Sr)	165	115	159	133		0,865		0,49
0,71 (Mo)	221	171	190	164		1,04		0,59
0,56 (Ag)	279	229	210	184		1,255		0,72
0,49 (Sn)	393	343	267	241		1,42		0,81
0,36 (Ce)	475	425	321	295		1,44		0,82
1	2	3	4	5	6	7	8	9

i = Ionisationskoeffizient } auf Luft bezogen.
 τ = Absorptionskoeffizient }
 $\iota = 1,75$ = Korpuskularfaktor.

enthält die relativen Ionisationskoeffizienten i für Äthylbromid. Man ersieht in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen, daß auf der langwelligen Seite der Kante, wo noch keine *BrK*-Emission auftritt, der $L + M + \dots$ -Ionisierungskoeffizient i merklich konstant ist. Unter der Annahme, daß dasselbe auch für die kurzwellige Seite gilt, gibt die Zunahme der Zahlen in Spalte 2 beim Überschreiten der Kante den *K*-Ionisationskoeffizienten i_K allein (Spalte 3). In ganz analoger Weise findet man das Verhältnis der *BrK*-Absorption allein zur Luftabsorption (die relative *K*-Absorption τ_K , Spalte 5). Durch Division der Spalten 2 und 4 für die langwellige Seite erhält man das Verhältnis der $L + M + \dots$ -Ionisation zur Luftionisation bei gleichabsorbierenden Schichtdicken beider Gase (Spalte 6). Entsprechend liefert Spalte 3:5 das Verhältnis der *BrK*-Ionisation zur Luftionisation für solche Schichtdicken, daß die *K*-Absorption im Brom gleich der Absorption in Luft ist (Spalte 7). Um von den Zahlen der Spalten 6 und 7 auf die Elektronenausbeute zu kommen, sind diese Zahlen nur noch durch den Korpuskularfaktor ι für Äthylbromid zu dividieren, welchen BARKLA hier etwas größer als früher (Ziff. 27), nämlich zu 1,75 annimmt. So ergeben sich die Zahlen der Spalten 8 und 9. Man sieht, daß für die $L + M + \dots$ -Emission die Ausbeute rund 1 beträgt, während sie für die *K*-Emission mit einem Wert von etwa 0,4 an der Kante einsetzt, um mit abnehmender Wellenlänge sich wieder dem Werte 1 zu nähern (vgl. auch Abb. 26).

¹⁾ C. G. BARKLA, Phil. Trans. Bd. 217, S. 315. 1918.

Es sei hier nochmals hervorgehoben, daß es sich im vorstehenden stets nur um die Energie der Photoelektronen handelt; über die Zahl der Elektronen läßt sich aus derartigen Messungen nichts entnehmen, da ja die Geschwindigkeit in komplizierter Weise von der Wellenlänge und der Natur des Elektronenstrahlers abhängt. Früher glaubte man, durch Versuche erwiesen zu haben, daß die Geschwindigkeit der Photoelektronen nur von der auslösenden Wellenlänge abhängig ist, und dies führte zu falschen Folgerungen über den Mechanismus der Absorption¹⁾. Ferner ist die ionisierende Wirkung der Fluoreszenzstrahlung, namentlich des sehr langwelligen Teiles derselben, wohl oft unterschätzt worden, was dahin wirken mag, daß die Elektronenausbeuten etwas zu groß gemessen wurden.

In Abb. 17 ist zur Übersicht nochmals der schematische Verlauf des Absorptionskoeffizienten τ , des Photoemissionskoeffizienten k und der Elektronenausbeute $p = k/\tau$ dargestellt.

Bezüglich der theoretischen Deutung der Elektronenausbeuten sei an dieser Stelle nur folgendes bemerkt: wir haben in Ziff. 19 gesehen, daß die Photoelektronen ihrer Geschwindigkeit nach im allgemeinen in zwei Gruppen zerfallen: solche, für die die Primärstrahlung selbst und solche, für die die Fluoreszenzstrahlung des Elektronenstrahlers als auslösende Strahlung im Sinne der

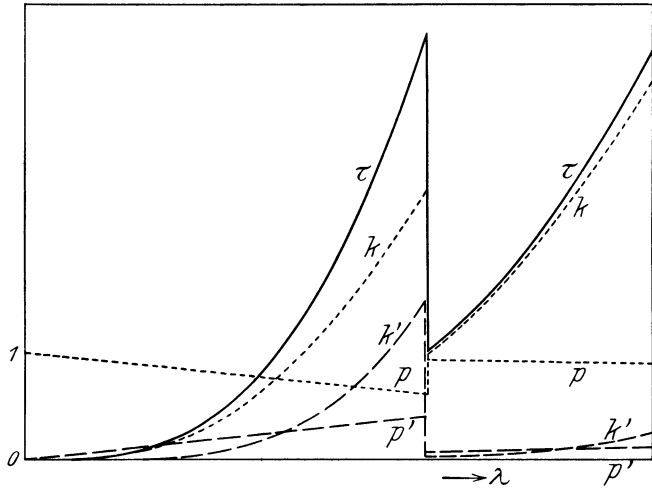


Abb. 17. Allgemeiner Verlauf des Absorptions-, Photoemissions- und Fluoreszenzkoeffizienten und der Elektronen- und Fluoreszenzausbeute.

EINSTEINschen Gleichung (17) fungiert. Die Elektronen der ersten Art haben unmittelbar auf der kurzwelligen Seite der Kante, zu welcher sie gehören, nach Gleichung (17) nur eine sehr kleine Energie. Sie können daher den Sprung im Emissionskoeffizienten nicht hervorrufen, dieser kann also nur von den Elektronen der anderen Art herrühren. Da aber der Sprung auch dann bestehen bleibt, wenn man den Elektronenstrahler sehr dünn macht, so daß die Fluoreszenzstrahlung keine Gelegenheit mehr hat, in der Umgebung ihres Ursprungsatoms Elektronen auszulösen²⁾, so muß man schließen, daß diese Auslösung auch schon im Ursprungsatom selbst stattfindet. Der Sprung beweist also die Existenz der „Photoelektronen zweiter Art“, auf die schon in der Übersicht (Ziff. 1) hingewiesen wurde. Auf die Bedeutung dieses Vorganges für die Energiebilanz wird in Ziff. 41 u. 42 ausführlicher eingegangen werden.

30. Das Intensitätsverhältnis der Teilemissionen. Die Beobachtung des Sprunges in der Photoemission fester Platten oder des Ionisierungssprunges in Gasen liefert das Verhältnis der der betreffenden Absorptionskante entsprechenden Teilemission zu der gesamten Photoemission in der Nähe der Absorptionskante; dagegen kann aus derartigen Versuchen nicht streng geschlossen werden, ob

¹⁾ C. G. BARKLA, Phil. Trans. Bd. 217, S. 315. 1918.

²⁾ C. G. BARKLA u. A. E. M. M. DALLAS, Phil. Mag. 47, S. 1. 1924; vgl. Ziff. 22.

und wie sich in größerer Entfernung von der Absorptionskante dies Verhältnis verschiebt, da hierzu Annahmen über die Änderung der Teilemissionen mit der Wellenlänge nötig wären. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der Absorption: aus den Absorptionssprüngen kann man auf das Verhältnis der Teilabsorptionen nur unmittelbar an der Absorptionskante schließen. Nun haben aber die Photoelektronen verschiedener Teilemissionen gemäß der photoelektrischen Gleichung auch verschiedene Geschwindigkeit, man kann sie daher durch magnetische Zerlegung direkt trennen und im Prinzip auch einzeln messen. Wählt man hierbei die Primärwellenlänge einigermaßen klein gegen die in Frage kommenden Absorptionswellenlängen, so daß die Teilausbeuten an Photoelektronen praktisch 1 sind, so kann man die Teilemissionen als Maß der Teilabsorptionen ansehen. Die Verhältnisse der Teilabsorptionen können auf diese Weise in Bereichen bestimmt werden, welche weit von den betreffenden Kanten entfernt liegen. Dies ist von Wichtigkeit für das Verständnis des Absorptionsvorganges und für die Erschließung des Atombaus (vgl. Ziff. 9).

Als Meßmethode kommt wegen der geringen Intensität vorläufig nur die photographische in Frage; diese läßt allerdings keine große Genauigkeit zu. So tritt in den Geschwindigkeitsspektren der Sekundärelektronen stets die von den

Tabelle 13. Relative Intensitäten der L -Photoelektronen (ROBINSON).
 $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ (Cu $K\alpha$).

Elektronenstrahler	Mittlere L -Absorptionswellenlänge \AA	Intensität		
		L_I	L_{II}	L_{III}
Ba	2,2	1	1	6
J	2,6	2	3	6
Sn	3,0	2	3	5
Ag	3,4	3	4	5
Mo	4,1	3	4	5
Sr	5,7	5	5	5
Cu	13	6	5	5

K -Elektronen herrührende Linie intensiver auf als die von den L -Elektronen herrührenden. ROBINSON macht in seiner bereits Ziff. 18 ff. zitierten wichtigen Untersuchung schätzungsweise Angaben über die Intensitäten der verschiedenen Geschwindigkeitsgruppen, von denen besonders diejenigen von Interesse sind, welche sich auf die drei L -Kanten des Elektronenstrahlers beziehen. Diese sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Man kann wohl annehmen, daß die Zahlen der

Tabelle ein qualitativ richtiges Bild geben von den relativen Zahlen der ausgelösten Elektronen, denn die Geschwindigkeitsunterschiede der drei Elektronengruppen sind nicht sehr groß. Ebenso kann man auch annehmen, daß die Verhältnisse der Linienintensitäten gleichzeitig die Verhältnisse der drei Teilabsorptionen angeben. Man sieht nun, daß diese Verhältnisse beträchtlich von der gegenseitigen Lage der Absorptionskanten zu der Primärwellenlänge abhängen. Liegen diese verhältnismäßig nahe beieinander, so ist die von den L_{III} -Elektronen herrührende Linie bei weitem die stärkste; hierin besteht völlige Übereinstimmung mit den Aufschlüssen aus den Absorptionskurven, denn der L_{III} -Absorptionssprung ist stets der größte von den drei L -Sprüngen (Ziff. 8), d. h. in der Gegend der L -Kanten ist die L_{III} -Absorption die stärkste. Rückt jedoch die Primärwellenlänge weiter von den Kanten fort, so nimmt nach der Tabelle die L_{III} -Kante allmählich an Einfluß ab, die L_I -Kante aber zu, bis diese die stärkste Linie gibt. Für diese Fragen kann man auch die β -Strahlenspektren radioaktiver Elemente heranziehen; allerdings liegen hier die Verhältnisse insofern etwas anders, als diese β -Strahlenlinien durch eine γ -Strahlung erzeugt werden, welche im gleichen Atom entsteht (vgl. ds. Handb. Bd. XXII), und dieser Prozeß, welcher der „inneren Absorption“ der Fluoreszenzstrahlung (Ziff. 41) ähnlich ist, mag andere Gesetze befolgen als die hier in Frage stehende Absorption einer von außen kommenden Röntgenstrahlung.

Ähnliche Verhältnisse wie in der *L*-Gruppe scheinen nach ROBINSON in der *M*-Gruppe zu herrschen, obwohl hier wegen der Schwierigkeiten in der Trennung und Identifizierung der Unterniveaus keine so bestimmten Aussagen gemacht werden können.

In derselben Richtung liegt ein Ergebnis von BECKER¹⁾, wonach sehr weiche Röntgenstrahlen ($\lambda = 25$ bis 80 \AA) vorzugsweise die am losesten gebundenen und die freien Elektronen auslösen, während ja für härtere Strahlen das Umgekehrte gilt.

Da durch die Auslösung eines Photoelektrons das Atom zur Aussendung bestimmter monochromatischer Fluoreszenzstrahlungen (Serien) disponiert wird, so müssen sich die Intensitätsverhältnisse im Elektronenspektrum auch im Spektrum der Fluoreszenzstrahlung widerspiegeln. In der Tat hat SKINNER²⁾ gezeigt, daß das Intensitätsverhältnis der beiden Linien $L\beta_3$ und β_2 sich mit der erregenden Wellenlänge in demselben Sinne ändert wie das Verhältnis der Teilabsorptionen durch die beiden Endniveaus (nämlich L_I und L_{III}).

Auf die Bedeutung dieser Ergebnisse für das Problem der universellen Absorptionsformel ist bereits oben hingewiesen worden (Ziff. 9).

γ) Die Richtungsverteilung der Photoelektronen.

31. Die longitudinale Asymmetrie der an dicken Schichten ausgelösten Photoelektronen. Von COOKSEY³⁾ wurde die Beobachtung gemacht, daß eine mit Röntgenstrahlen senkrecht bestrahlte dünne Metallfolie nach der Austrittsseite eine intensivere Elektronenstrahlung entsendet als nach der Einfallseite. Diese Erscheinung wurde genauer untersucht von BEATTY, BRAGG und PORTER, COOKSEY und PHILPOT⁴⁾. Alle diese Autoren bedienten sich des Plattenkondensators zur Bestimmung des Verhältnisses von Austritts- zu Einfallstrahlung; dieses Verhältnis sei im folgenden als die „Asymmetrie“ *A* bezeichnet. Das Meßverfahren geht aus den Ausführungen von Ziff. 14 ohne weiteres hervor. Die Dicke der Folien war im allgemeinen so groß, daß der Elektronenstrom seinen Sättigungswert erreicht hatte. Nur bei COOKSEY, welcher als einziger die Foliendicke variierte, mag für die kleinsten Schichtdicken die Sättigung vielleicht nicht ganz erreicht gewesen sein; für diese Schichtdicken ergaben sich um wenig kleinere Werte der Asymmetrie, sofern man überhaupt von einem systematischen Einfluß der Schichtdicke sprechen kann. Die Gesamtheit der Resultate stimmt darin überein, daß stets *A* größer als 1 ist, wenn auch oft nur wenig; den größten Wert geben BRAGG und PORTER mit 1,80 für Sn-Strahlen und Al-Strahler. Im übrigen geben die gewonnenen Zahlen aber kein ganz einheitliches Bild, weshalb sie hier auch nicht im einzelnen wiedergegeben seien. Nicht nur die Absolutwerte verschiedener Beobachter stimmen schlecht überein, auch die Frage nach der Abhängigkeit von der Härte der Primärstrahlen und der Natur des Strahlers wurde verschieden beantwortet. Wo eine solche Abhängigkeit gefunden wurde, nahm die Asymmetrie mit zunehmender Strahlenhärte und abnehmendem Atomgewicht zu.

Die Versuche sind offenbar weit davon entfernt, quantitative Aufschlüsse über die wirkliche Anfangsrichtung der Elektronen zu geben, da die Elektronen

¹⁾ J. A. BECKER, Phys. Rev. Bd. 24, S. 478. 1924.

²⁾ H. W. B. SKINNER, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 22, S. 379. 1924.

³⁾ C. D. COOKSEY, Nature Bd. 77, S. 509. 1908; Bd. 82, S. 128. 1909; Phil. Mag. Bd. 24, S. 37. 1912.

⁴⁾ R. T. BEATTY, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 15, S. 492. 1910; W. H. BRAGG u. H. L. PORTER, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 85, S. 349. 1911; A. J. PHILPOT, Proc. Phys. Soc. Bd. 26, S. 131. 1914.

vor ihrem Austritt stets sehr beträchtliche Schichten Materie zu durchsetzen hatten, wobei sie durch Zerstreuung eine starke Ablenkung aus ihrer ursprünglichen Richtung erlitten. Auch läßt sich aus derartigen Versuchen nicht erkennen, ob die Asymmetrie die Zahl der ausgesandten Elektronen betrifft, oder ob etwa die Energie eines Elektrons auf der Austrittsseite größer als auf der Einfallseite ist. Für die erste Möglichkeit sprach schon, daß nach BEATTY¹⁾ die Austrittselektronen sich in ihrer Absorbierbarkeit nicht merklich von den Einfallselektronen unterscheiden. Die bündige Entscheidung brachten aber erst die in Ziff. 32 bis 35 besprochenen Versuche.

Die Asymmetrie der Röntgenelektronen wurde oft in Parallele gesetzt mit den ähnlichen Erscheinungen bei ultraviolettem Licht und bei γ -Strahlen. Hierzu ist jedoch zu bemerken, daß bei ultravioletter Primärstrahlung die Asymmetrie der Photoelektronen wohl nicht als völlig gesichert angesehen werden kann²⁾. Bei den harten γ -Strahlen ist andererseits die Asymmetrie der Sekundärelektronen viel größer als bei Röntgenstrahlen, und die neueren Ergebnisse über die Zerstreuung kurzwelliger Strahlen zwingen auch zu dem Schluß, daß bei harten γ -Strahlen nicht die Photoelektronen, sondern die Rückstoßelektronen die Hauptrolle spielen (Ziff. 76), so daß auch hier wenig Gemeinsames besteht.

32. Die Richtungsverteilung nach der WILSONSchen Nebelmethode. Die ersten genaueren Aufschlüsse über die Verteilung der Photoelektronen auf die verschiedenen Richtungen im Raume wurden nach der WILSONSchen Nebelmethode gewonnen. Ein enges Röntgenbündel durchsetzte die Nebelkammer und löste in dem Gase Photoelektronen aus, deren Nebelbahnen photographiert und statistisch untersucht wurden. Diese Methode bietet gegenüber der Ionisationsmethode folgende Vorteile: erstens kann man an den photographisch fixierten Nebelbahnen der Elektronen mit einiger Genauigkeit deren wirkliche Anfangsrichtung bestimmen; zweitens kann man die Richtungsverteilung im einzelnen untersuchen, und nicht nur einen Integraleffekt, wie die Asymmetrie; drittens endlich können auch Gase, insbesondere leichtatomige untersucht werden. Für Luft fand BOTHE³⁾, daß als bevorzugte Emissionsrichtung eine solche auftritt, die einen etwas unter 90° liegenden Winkel mit der Richtung der Röntgenstrahlen bildet; jedoch ist eine erhebliche Streuung um diesen mittleren Emissionswinkel vorhanden (vgl. Abb. 18). Zu ähnlichen Resultaten gelangten C. T. R. WILSON⁴⁾ für Luft und P. AUGER⁴⁾ für Luft, Wasserdampf und Argon. Das Argon war hierbei stark mit Wasserstoff verdünnt, der ja selbst praktisch keine Photoelektronen liefert (Ziff. 25); dadurch wurde die Reichweite der Elektronen vergrößert und ihre Bahnkrümmung verringert, so daß die Anfangsrichtung

Tabelle 14. Asymmetrie A (AUGER).

$\lambda \text{ \AA}$	Elektronenstrahler	A
0,57 bis 0,75	O ₂ (Wasserdampf)	1,52
0,32 bis 0,38	Argon	2,85
0,12 bis 0,16	Argon	2,83

mit größerer Genauigkeit bestimmt werden konnte. Die Photoelektronen weisen also ihrer Zahl nach eine longitudinale Asymmetrie (A) auf. Aus AUGERS Angaben berechnen sich für A die Werte der Tabelle 14.

DE FOE⁵⁾ benutzte homogene Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,71 \text{ \AA}$) und glaubte, in Luft zwei Gruppen von Photoelektronen unterscheiden zu können, von denen

¹⁾ R. T. BEATTY, Phil. Mag. Bd. 20, S. 320. 1910.

²⁾ Vgl. R. POHL u. P. PRINGSHEIM, Die lichtelektrischen Erscheinungen, S. 36, Braunschweig 1914.

³⁾ W. BOTHE, ZS. f. Phys. Bd. 17, S. 148. 1923.

⁴⁾ C. T. R. WILSON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 104, S. 1. 1923; P. AUGER, C. R. Bd. 178, S. 929 u. 1535. 1924.

⁵⁾ O. K. DE FOE, Phil. Mag. Bd. 49, S. 817. 1925.

die längeren von Sauerstoff und Stickstoff, die kürzeren vom natürlichen Argongehalt der Luft herrühren sollten. Als Asymmetrie ergab sich $A = 2,9$, also

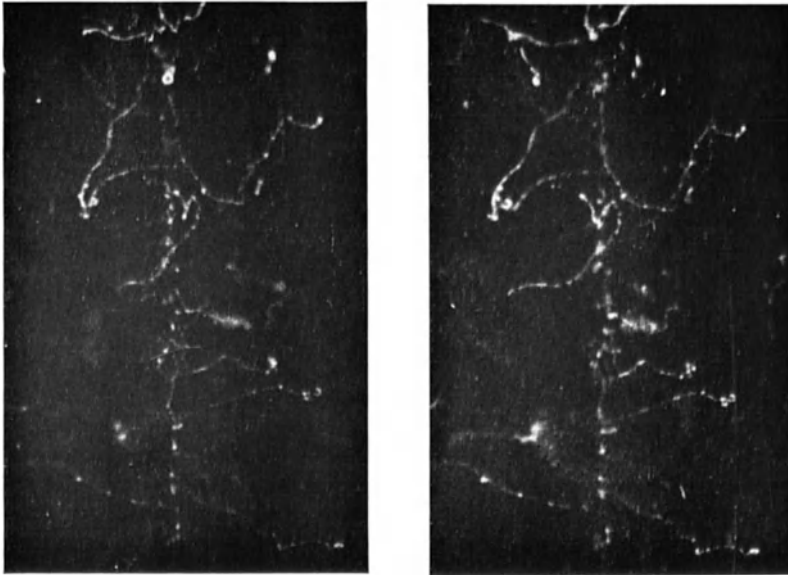


Abb. 18. Photoelektronen und Rückstoßelektronen in Luft (stereoskopisch). Röntgenstrahlen von oben nach unten.

fast der doppelte Wert, wie er aus AUGERS Angaben für etwa die gleiche Wellenlänge und Sauerstoff sich berechnete.

Die hier angegebenen A -Werte sind je aus nur etwa 200 bis 300 Elektronenbahnen gewonnen, können also schon deshalb keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen. So hat z. B. DE FOE 200 Elektronen auf der Austrittsseite, 70 auf der Einfallssseite gezählt, daher beträgt der mittlere Fehler in A :

$$\sqrt{\frac{1}{70} + \frac{1}{200}} = 14\%.$$

33. Die Richtungsverteilung nach der GEIGERSchen Zählmethode. Da die WILSONSche Nebelmethode zu schwerfällig ist, um ein für statistische Untersuchungen ausreichendes Zahlenmaterial zu gewinnen, untersuchte BOTHE¹⁾ die Richtungsverteilung nach einer anderen statistischen Methode, nämlich mit Hilfe des GEIGERSchen Spitzenzählers (vgl. ds. Handb. Bd. XXIV). Die Versuchsanordnung zeigt Abb. 19. Das Röntgenbündel B , welches aus gefilterter, inhomogener Bremsstrahlung besteht, durchsetzt den mit dem Gas gefüllten Glassturz E . Von den längs der Röntgenstrahlen ausgelösten Photoelektronen wird durch einen Spalt M ein divergentes Bündel ausgeblendet, welches bis auf eine kleine Korrektur geometrischer Natur die gesuchte Richtungsverteilung aufweist. Ein Spitzenzähler J ist um die Spaltmitte als Achse drehbar angeordnet, so daß er in jeder Stellung auf den Spalt gerichtet ist und die in der entsprechenden Richtung aus M austretenden Photoelektronen einzeln registriert. Durch sukzessives Drehen des Zählers erhält man direkt die Verteilungskurve für die Zahl der

¹⁾ W. BOTHE, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 59. 1924.

Photoelektronen. Durch Variation des Druckes gewinnt man Anhaltspunkte dafür, wieweit durch den Einfluß der Zerstreuung der Elektronen auf dem Wege

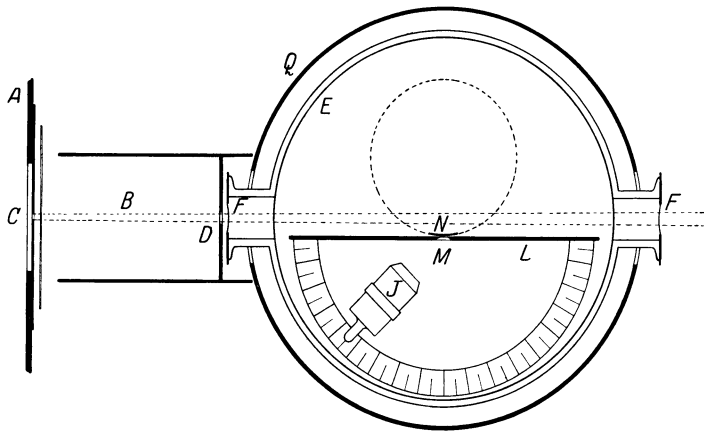


Abb. 19. Versuchsanordnung zur elektrischen Zählung von Photoelektronen.

zum Zähler die Verteilungskurve noch verunstaltet ist. Bei den gewonnenen Kurven, von welchen Abb. 20 einige Beispiele gibt, dürfte der Einfluß der Zerstreuung nur noch klein sein, abgesehen von den Luftkurven, welche wegen

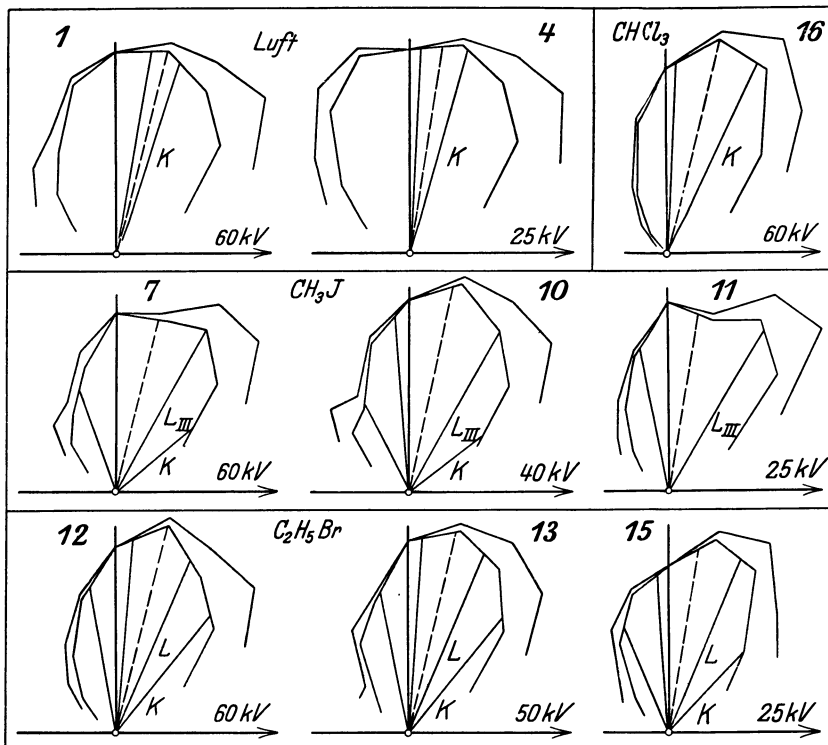


Abb. 20. Richtungsverteilung der Photoelektronen.

Intensitätsmangels nicht bei genügend kleinen Drucken aufgenommen werden konnten. Bei den Halogenverbindungen kann man annehmen, daß praktisch

allein das Halogen Elektronen aussendet. Für jede Kurve wurden etwa 2000 Elektronen gezählt. Die äußeren Kurven geben an, wieviel Elektronen in der Richtung des Fahrstrahls in die Raumwinkeleinheit emittiert werden, die inneren Kurven dagegen, wieviel Elektronen unter dem betreffenden Winkel ϑ gegen die Primär- richtung (Emissionswinkel) ausgesandt werden. Die innere Kurve geht also aus der äußeren durch Integration über alle Azimute, d. h. durch Multiplikation der Fahrstrahlen mit $\sin\vartheta$ hervor. Die Kurven bestätigen das qualitative Resultat, welches die Nebelaufnahmen ergaben, sie streben für die Emissions- winkel 0 und π einem sehr kleinen Werte, wenn nicht der 0 zu. Einige der Kurven scheinen keinen glatten Verlauf zu haben, sondern zeigen eine Struktur angedeutet; dieser Punkt konnte nicht genauer geprüft werden, vor allem, weil die geometrischen Bedingungen immerhin derart waren, daß jeder Kurvenpunkt einen Integralwert über einen Bereich von etwa 10° des Emis- sionswinkels darstellt. Auch WILSON und AUGER glaubten eine Struktur der Verteilungs- kurven gefunden zu haben.

Zur quantitativen Fest- legung der Resultate kann der „mittlere Emissionswinkel“ ϑ_0 und die Asymmetrie A benutzt werden. Diese Größen sind in Tabelle 15 und 16 eingetragen. Hierbei sind nur die günstigsten Versuche, also diejenigen bei den kleinsten Drucken heran- gezogen. Die Tabellen lassen folgendes erkennen:

1. Der mittlere Emissions- winkel nimmt ab mit abneh- mender Wellenlänge.

2. Die Asymmetrie wächst im allgemeinen mit abnehmen- der Ordnungszahl des Strahlers und abnehmender Wellenlänge.

3. Die Zunahme der Asymmetrie beim Jod, wenn die Wellenlänge die K -Absorptionskante überschreitet (bei 25 kV_{eff}), deutet darauf hin, daß die L -Emis- sion stärker asymmetrisch ist als die K -Emission.

34. Die Asymmetrie aus Aufladungsversuchen. Als dritte Methode, die Richtungsverteilung der Elektronenzahlen zu untersuchen, ist die von SEITZ²⁾ angewandte zu erwähnen, welche allerdings nur die Asymmetrie, nicht die Ver- teilung im einzelnen zu bestimmen erlaubt. Eine sehr dünne Schicht (einige $\mu\mu$) des zu untersuchenden Materials wird auf einem Plättchen aus leichtatomigem Material (Zelluloid, Graphit), welches für die Photoelektronen undurchdringlich ist, niedergeschlagen; das Plättchen wird in ein gutes Vakuum gebracht und seine Selbstaufladung bei Röntgenbestrahlung gemessen, indem man einmal die

Tabelle 15. Mittlerer Emissionswinkel ϑ_0 der Photoelektronen.

Röhren- spannung k V _{eff} .	Elektronen- strahler	ϑ_0 (exp.)	Mittel	ϑ_0 (theor.)
60	J	78,2°	} 76,1	75,3
60	Br	76,5		
60	Cl	73,7		
50	Br	78,1	78,1	76,3
40	J	79,6	} 78,5	77,5
40	Br	77,3		
25	Br	79,2	} 79,2	80,3
25	J	77,3 ¹⁾		

Tabelle 16. Asymmetrie A der Photoelek- tronен (БОПЕ).

Elektronen- strahler	Röhren- spannung k V _{eff} .	$A_{exp.}$	$A_{theor.}$	Berechnet mit Absorp- tionskante
J	60	1,67	1,66	K
	40	1,57	1,42	K
	25	1,73	1,78	L_{III}
Br	60	1,88	2,38	K
	50	1,74	2,05	K
	40	1,84	1,78	K
Cl	25	1,62	1,37	K
	60	2,31	∞	K

¹⁾ L -Emission.

²⁾ W. SEITZ, Ann. d. Phys. Bd. 73, S. 182. 1924; Phys. ZS. Bd. 25, S. 546. 1924.

beschlagene Fläche, dann die freie Fläche des Plättchens der Röntgenstrahlenquelle zuwendet; im ersten Falle mißt man die Einfallsstrahlung, im zweiten die Austrittsstrahlung. Die geringe Emission, welche von der freien Fläche ausgeht, kann an einem unbeschlagenen Plättchen bestimmt werden. Ein das Plättchen umschließender Käfig kann negativ aufgeladen werden, um die langsameren Elektronen, insbesondere die von den Photoelektronen im Plättchen selbst ausgelösten δ -Strahlen zurückzuhalten. Man sollte erwarten, daß mit abnehmender Schichtdicke die Asymmetrie einem oberen Grenzwert zustrebt, da der verwischende Einfluß der Zerstreuung immer kleiner wird. Es zeigte sich jedoch, daß für sehr kleine Schichtdicken die Asymmetrie wieder etwas abnimmt; worauf dies zurückzuführen ist, ist noch nicht klar, vielleicht mag die Rückdiffusion der Elektronen von der Unterlage der Schicht eine Rolle spielen; eine ähnliche Erscheinung ist schon in den Resultaten von COOKSEY angedeutet (Ziff. 31). Die Asymmetrie erreicht also für eine bestimmte Schichtdicke ein Maximum; diese Maximalwerte sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

Tabelle 17. Asymmetrie A der Photoelektronen (SEITZ). W-Anode, 90 kV_{max}.

Elektronenstrahler	A (Gegenspannung 0)	A (Gegenspannung 50 V)
Al	1,82	—
Cu	1,40	2,05
Ag	—	1,44
Pt	—	1,20
Pb	1,10	1,17

hierbei die Bremsstrahlung einer Wolframanode bei 90 kV_{max} Röhrenspannung, gefiltert durch 3 mm Al; die Strahlung enthielt also reichlich WK-Strahlung. Man sieht, daß die Asymmetrie durch Anlegen einer Gegenspannung von 50 Volt wesentlich vergrößert wird, doch zeigte ein besonderer Versuch, daß diese Vergrößerung selbst bei einer Gegenspannung von 250 Volt noch nicht aufhörte. Als weiteres Mittel, die langsameren Elektronen auszuscheiden, dienten dünne Schellack- oder Tuscheüberzüge über der emittierenden Schicht; auf diese Weise

konnte die Asymmetrie an Platin von 1,20 auf 1,93, an Silber von 1,35 auf 1,79 erhöht werden. Man muß wohl hiernach wieder schließen, daß die Asymmetrie für die verschiedenen Geschwindigkeitsgruppen verschieden ist und im allgemeinen mit der Geschwindigkeit zunimmt. Mit einer Röhrenspannung von 78 kV erhielt SEITZ an Platin eine etwas größere Asymmetrie (1,27), an Aluminium und Kupfer eine kleinere (1,31 bzw. 1,20).

35. Die Asymmetrie im Geschwindigkeitsspektrum der Photoelektronen. SEITZ¹⁾ hat auch an magnetisch zerlegten Photoelektronen die Asymmetrie untersucht, indem er eine dünne Folie senkrecht bestrahlte und gleichzeitig die Geschwindigkeitsspektren der nach vorne und hinten ausgesandten Elektronen photographierte. Es zeigte sich, daß die Lage der Linien in beiden Aufnahmen die gleiche war, daß aber die Linien auf der Austrittsseite intensiver waren als auf der Einfallseite. Hiermit ist wiederum deutlich erwiesen, daß die Geschwindigkeit der Elektronen nicht von der Emissionsrichtung abhängt, wohl aber ihre Zahl. Für den Grad der Asymmetrie, der nach dem Intensitätsverhältnis der Linien geschätzt wurde, ergaben sich folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. Die Asymmetrie der K -Elektronen wächst mit abnehmender Ordnungszahl des Strahlers und mit zunehmender Geschwindigkeit (also abnehmender Primärwellenlänge).

2. Die L -Elektronen scheinen eine stärkere Asymmetrie aufzuweisen als die K -Elektronen.

3. Eine Sonderstellung nehmen diejenigen Elektronen ein, welche durch die im Strahler erregte Fluoreszenzstrahlung ausgelöst werden. Diese sind auf

¹⁾ W. SEITZ, Phys. ZS. Bd. 25, S. 546. 1924; Bd. 26, S. 610. 1925.

der Einfallseite intensiver. In der Tat ist wegen der Isotropie der Fluoreszenzstrahlung (Ziff. 38) für diese Elektronen keine Richtung ausgezeichnet; die Absorption der Primärstrahlen in der Folie wirkt dann dahin, daß nach der Austrittsseite weniger Elektronen entweichen als nach der Einfallseite.

In den Punkten 1 und 2 besteht Übereinstimmung mit den Zählversuchen (Ziff. 33).

36. Azimutale Verteilung der Photoelektronen. Die Verteilung der Photoelektronen um die Primärrichtung herum ist nach der WILSONschen Nebelmethode untersucht worden. Benutzt man als Primärstrahlen ein unpolarisiertes, also achsensymmetrisches Bündel, so ist nicht zu erwarten, daß in der Verteilung der Photoelektronen um die Primärrichtung herum irgendein Azimut ausgezeichnet ist. Dagegen fand C. T. R. WILSON¹⁾ mit partiell polarisierter Bremsstrahlung, daß in den Elektronenrichtungen dasjenige Azimut bevorzugt ist, welches durch die Richtung der Kathodenstrahlen in dem die Primärstrahlen liefernden Röntgenrohr bestimmt ist; dies ist gleichzeitig das Hauptazimut des elektrischen Vektors in der partiell polarisierten Röntgenstrahlung. Durch Verwendung von nahezu vollständig polarisierten Primärstrahlen erhielt BUBB²⁾ eine sehr ausgesprochene Häufung der Photoelektronen im Azimut des elektrischen Vektors; die Abweichungen von diesem mittleren Azimut waren etwa ebenso groß wie die longitudinale Abweichung von dem mittleren Emissionswinkel. Als erster hat wohl A. H. COMPTON³⁾ die Vermutung ausgesprochen, daß der elektrische Vektor im Primärbündel im großen ganzen die Emissionsrichtung der Photoelektronen bestimmt.

37. Theoretische Ansätze zur Richtungsverteilung. Die longitudinale Asymmetrie der Photoelektronen bedeutet, daß diese im Mittel einen Impuls in der Primärrichtung erhalten. Diese Tatsache lag ganz im Sinne der von BRAGG vertretenen Auffassung, wonach die Röntgen- und γ -Strahlen korpuskularer Natur sein sollten. Quantitative Betrachtungen über die Richtungsverteilung wurden zuerst von RICHARDSON⁴⁾ angestellt, der etwa folgendermaßen argumentierte, indem er von den Bindungskräften des Elektrons und von dessen Eigengeschwindigkeit im Atomverbande absah. Im Elementarprozeß der Absorption scheidet die Energie $h\nu$ aus der Primärstrahlung aus; nach der klassischen Theorie besitzt ein paralleles Strahlenbündel von dieser Energie einen Impuls von der Größe $h\nu/c$ in seiner Fortpflanzungsrichtung. Daher muß nach den Erhaltungssätzen die Richtungsverteilung der Photoelektronen mit folgenden beiden Bedingungen im Einklang sein: 1. die Energie eines Elektrons beträgt $h\nu$; 2. die mittlere Impulskomponente des Elektrons in der Primärrichtung beträgt $h\nu/c$. Damit ist der mittlere Emissionswinkel ϑ_0 bestimmt; wir rechnen ihn hier gleich unter Berücksichtigung der Massenveränderlichkeit des Elektrons aus (RICHARDSON rechnete mit konstanter Elektronenmasse). Bezeichnet $v = \beta c$ die Geschwindigkeit des Photoelektrons, so ist seine Energie

$$h\nu = mc^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right),$$

sein Impuls p :

$$p = \frac{m\beta c}{\sqrt{1 - \beta^2}},$$

¹⁾ C. T. R. WILSON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 104, S. 1. 1923.

²⁾ F. W. BUBB, Phys. Rev. Bd. 23, S. 137. 1924.

³⁾ A. H. COMPTON, Bull. Nat. Res. Council. Bd. 4, Nr. 20, S. 25. 1922.

⁴⁾ O. W. RICHARDSON, Phil. Mag. Bd. 25, S. 144. 1913.

also durch Elimination von β aus beiden Gleichungen:

$$p = mc \sqrt{2\alpha + \alpha^2},$$

wo zur Abkürzung

$$\frac{h\nu}{mc^2} = \alpha \quad (22)$$

gesetzt ist. Die Longitudinalkomponente des Impulses soll sein:

$$\frac{h\nu}{c} = mc\alpha,$$

somit

$$\cos\vartheta_0 = \frac{h\nu}{c p} = \sqrt{\frac{\alpha}{\alpha + 2}}. \quad (23)$$

Diese Formel ist mit den neueren Messungen im Einklang (s. weiter unten). Auf zwei Fragen bleiben jedoch RICHARDSONS einfache Überlegungen die Antwort schuldig: Woher bekommt das Elektron seinen Transversalimpuls, und woher rührt die beobachtete Verteilungsbreite der Elektronen, d. h. warum ist ϑ_0 nicht der genaue, sondern nur der mittlere Emissionswinkel?

Stellt man sich auf den Boden der Lichtquantenvorstellung (vgl. Ziff. 17), so kann der Elementarprozeß der Photoemission als ein Stoßvorgang verstanden werden. Wie im einzelnen dieser Stoßvorgang verläuft, dafür sind a priori nur sehr wenig Anhaltspunkte vorhanden, und der Möglichkeiten sind sehr viele. Es ist jedoch immerhin von Interesse, einen solchen möglichst einfachen Prozeß ausfindig zu machen, welcher im Resultat eine mit dem experimentellen Befund verträgliche Richtungsverteilung für die Photoelektronen liefert. Zunächst ist leicht einzusehen, daß es sich beim Photoeffekt nicht um einen einfachen Zweikörperstoß zwischen Lichtquant und Elektron handeln kann; ein solches Problem wäre nämlich durch die Erhaltungssätze für Energie und Impuls überbestimmt, da gemäß der photoelektrischen Gleichung die Bedingung hinzukommt, daß das Lichtquant seine volle Energie bei dem Stoß verlieren soll; erst wenn man diese letztere Bedingung fallen läßt, kommt man zu einer möglichen Lösung, die im Comptoneffekt ihre physikalische Bedeutung findet (Ziff. 60). Beim Photoeffekt ist man dagegen zu der Annahme gezwungen, daß eine dritte Masse, z. B. der Atomkern, an dem Prozeß beteiligt ist¹⁾. Diese Ansicht erhält eine starke Stütze darin, daß offenbar an freien Elektronen kein Photoeffekt möglich ist, denn schon beim Wasserstoff, wo die Elektronen nur noch sehr schwach an das Atom gebunden ist, verschwindet praktisch die Absorption. Hiernach kann als einfachstes Modell für Betrachtungen über den Photoeffekt folgendes zugrunde gelegt werden. Ein schwerer Atomrumpf von der Masse M wird von einem Elektron von der Ruhemasse m umlaufen; r sei der augenblickliche Abstand, $q_0 = \beta_0 c$ die Geschwindigkeit des Elektrons; dieses System wird von einem Lichtquant von der Energie $h\nu$ und dem Impuls $h\nu/c$ durchquert und tritt mit ihm in Wechselwirkung. Wie BOTHE²⁾ zeigte, ist dann bei gegebener geometrischer Konfiguration der ganze Ablauf des Prozesses eindeutig bestimmt durch die Erhaltungssätze für Energie, Impuls und Drehimpuls, wenn man annimmt, daß der Stoßprozeß

¹⁾ G. MIE (ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 33. 1925; Phys. ZS. Bd. 26, S. 665. 1925) diskutiert die weniger naheliegende Annahme, daß ein fremdes Atom oder Elektron an dem Vorgange teilnimmt, und gelangt ebenfalls zu der Gleichung (23).

²⁾ W. BOTHE, ZS. f. Phys. Bd. 17, S. 137. 1923; Bd. 26, S. 74. 1924.

so kurze Zeit dauert, daß nach seiner Beendigung das Elektron sich noch praktisch am ursprünglichen Ort befindet. Allgemein ergibt sich zunächst das einleuchtende Resultat, daß das leichte Elektron allein praktisch die ganze Energie $h\nu$ übernimmt, in Übereinstimmung mit der photoelektrischen Gleichung; der schwere Kern dient also wesentlich nur zur Ausbalancierung des Impulses. Die Richtungsverteilung der ausgelösten Elektronen hängt ganz davon ab, welche geometrischen Stoßkonfigurationen man zuläßt. Zu einer Verteilung, welche mit der bisherigen Erfahrung im Einklang ist, gelangt man, wenn man nur solche Stöße als wirksam annimmt, bei welchen das Lichtquant in einer Richtung senkrecht zur augenblicklichen Verbindungslinie Kern-Elektron auf das Elektron auftrifft.

Um dies zu zeigen, legen wir ein ruhendes Koordinatensystem in den Atomschwerpunkt als Anfangspunkt, mit dem augenblicklichen Radiusvektor des Elektrons als x -Achse, während die z -Achse in der Flugrichtung des Lichtquants liege, so daß der Drehimpuls des Lichtquants in bezug auf den Atomschwerpunkt die Richtung der y -Achse hat. Die Komponenten der Eigengeschwindigkeit des Elektrons seien u_0, v_0, w_0 , die entsprechenden Impulskomponenten:

$$p_{0x} = \frac{m u_0}{\sqrt{1 - \beta_0^2}} \text{ usw.} \quad (24)$$

Die Komponenten des Elektronenimpulses nach dem Stoß seien

$$p_x = \frac{m u}{\sqrt{1 - \beta^2}} \text{ usw.} \quad (25)$$

Wir setzen zunächst die Gleichungen für die Erhaltung des Drehimpulses an. Für die x -Komponenten ist diese automatisch erfüllt ($0 = 0$), für die z - und y -Komponenten wird bezüglich:

$$p_{0y} r = p_y r, \quad (26)$$

$$\frac{h\nu}{c} r + p_{0z} r = p_z r. \quad (27)$$

Hierbei ist schon berücksichtigt, daß der Drehimpuls des Atomkernes M um den Atomschwerpunkt verschwindend klein gegen denjenigen des Elektrons ist, obwohl die Impulse von Kern und Elektron von gleicher Größenordnung sind. Der Energiesatz verlangt:

$$h\nu + \frac{m c^2}{\sqrt{1 - \beta_0^2}} = \frac{m c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}}. \quad (28)$$

Die Gleichungen für die Impulskomponenten brauchen wir nicht hinzuschreiben; sie würden die Impulskomponenten des Kernes enthalten, welche uns nicht interessieren. Die drei Gleichungen (26), (27), (28) enthalten die Lösung des Problems. Aus (25) folgt nämlich die Identität:

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \frac{m^2 c^2 \beta^2}{(1 - \beta^2)}.$$

Setzt man hierin β aus (28) ein, so folgt:

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = m^2 c^2 \left\{ \left(\alpha + \frac{1}{\sqrt{1 - \beta_0^2}} \right)^2 - 1 \right\}, \quad (29)$$

wo α die Abkürzung (22) bedeutet. Für den Emissionswinkel ϑ ergibt sich jetzt aus (24), (27) und (29):

$$\cos \vartheta = \frac{p_z}{\sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}} = \frac{\alpha \sqrt{1 - \beta_0^2} + \frac{w_0}{c}}{\sqrt{(\alpha \sqrt{1 - \beta_0^2} + 1)^2 - 1 + \beta_0^2}}. \quad (30)$$

Bei verschwindend kleiner Eigengeschwindigkeit wird

$$\cos \vartheta = \cos \vartheta_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{\alpha + 2}}, \tag{23}$$

d. i. genau der Winkel, welchen der Ansatz von RICHARDSON liefert [Gleichung (23)]. In erster Näherung ist ϑ_0 auch hier der mittlere Emissionswinkel, um welchen ϑ je nach der Größe und Richtung der Eigengeschwindigkeit schwankt. In Tabelle 15 sind die berechneten Werte ϑ_0 eingetragen; für die Primärwellenlänge wurde dabei ein plausibler Mittelwert angenommen. Die Übereinstimmung, besonders im allgemeinen Gang der Zahlen mit der Strahlenhärte ist befriedigend, obwohl daneben ein nach dieser einfachen Theorie nicht vorauszusehender Gang mit der Ordnungszahl des Strahlers vorhanden zu sein scheint. Zu ähnlicher Übereinstimmung gelangte AUGER¹⁾ mit seinen Nebelaufnahmen, indem er den Ansatz von RICHARDSON direkt anwandte.

Um etwas über die Breite der Verteilung und die Asymmetrie zu erfahren, muß die Eigengeschwindigkeit β_0 berücksichtigt werden. Die Gleichungen (26),

(27), (28) lassen sich leicht geometrisch interpretieren: um den Impulsvektor p des Photoelektrons zu erhalten, addiert man den Lichtquantenimpuls $h\nu/c$ vektoriell zu dem Eigenimpuls p_0 und wählt hierauf p_x so, daß der resultierende Impuls p die Gleichung (29) erfüllt. Der Eigenimpuls eines bestimmten Atomelektrons hat im allgemeinen eine in komplizierter Weise wechselnde Größe und Richtung; wir beschränken uns deshalb auf die K -Elektronen, deren Bahnen kreisförmig sind.

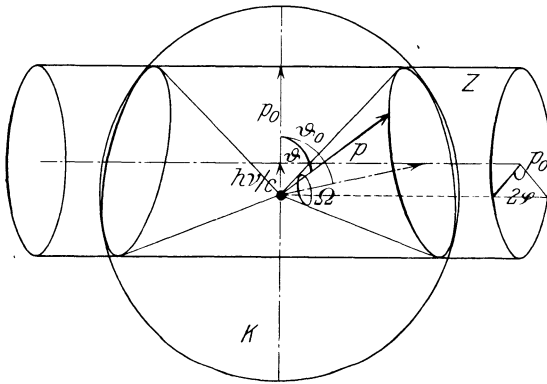


Abb. 21. Konstruktionsschema für die Emissionsrichtung der Photoelektronen.

Betrachtet man also eine große

Zahl von absorbierenden Atomen, so sind die Eigenimpulse der K -Elektronen der Größe nach konstant und der Richtung nach gleichmäßig in der Ebene senkrecht zu r verteilt. Die aus Abb. 21 leicht verständliche Konstruktion liefert dann die Verteilung des Impulsvektors p ; die möglichen Richtungen von p bilden die Mantellinien des Kegels Ω , welcher durch den Schnitt der Kugel K (Radius $|p|$) mit dem Zylinder Z (Radius $|p_0|$) bestimmt ist. Man sieht, daß ϑ zwischen bestimmten Grenzen liegt, die in Abb. 20 eingetragen sind; die ebenfalls eingezeichneten L -Grenzen wurden mit einem Mittelwert des L -Elektronenimpulses berechnet, haben also keine strenge Bedeutung. Man sieht, daß die Breite der Verteilung ungefähr richtig wiedergegeben wird. Eine strenge Berechnung ist schon für die K -Grenzen der Verteilung schwer durchführbar, weil zu berücksichtigen ist, daß das Elektron bei seinem Austritt aus dem Atom noch eine beträchtliche Richtungsänderung erfahren kann. Dagegen hat diese nachträgliche Richtungsänderung keinen Einfluß auf den Wert der Asymmetrie. Die Asymmetrie berechnet man auf folgende einfache Weise. Aus Gleichung (27) liest man ab, daß das Elektron in den vorderen oder hinteren Halbraum emittiert wird, je nachdem p_{0z} größer

¹⁾ AUGER, C. R. Bd. 178, S. 929 u. 1535. 1924.

oder kleiner als $-\hbar\nu/c$ ist, d. h. je nachdem die Richtung von p_0 außerhalb oder innerhalb des Winkels 2φ liegt (Abb. 21); φ ist bestimmt durch

$$\cos \varphi = \frac{\hbar\nu/c}{p_0}. \quad (31)$$

Da aber alle Richtungen von p_0 gleich wahrscheinlich sind, so ergibt sich:

$$A = \frac{\pi - \varphi}{\varphi}. \quad (32)$$

Statt p_0 führen wir noch die Frequenz ν_s der Absorptionskante ein. Die Zentrifugalbedingung für die Kreisbahn lautet:

$$\frac{1}{r} \frac{m\beta_0^2 c^2}{\sqrt{1-\beta_0^2}} = \frac{Ee}{r^2}, \quad (33)$$

wo E die Kernladung, e die Elektronenladung ist. Da ferner $\hbar\nu_s$ die Ablösearbeit des Elektrons ist, so gilt:

$$-\hbar\nu_s = -\frac{Ee}{r} + mc^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta_0^2}} - 1 \right). \quad (34)$$

Aus (33) und (34) folgt, wenn man

$$\frac{\hbar\nu_s}{mc^2} = \alpha_s$$

setzt:

$$\begin{aligned} \beta_0^2 &= 2\alpha_s - \alpha_s^2, \\ p_0 &= \frac{m\beta_0 c}{\sqrt{1-\beta_0^2}} = mc \frac{\sqrt{2\alpha_s - \alpha_s^2}}{1 - \alpha_s}. \end{aligned} \quad (35)$$

(31), (32) und (35) ergeben jetzt

$$A = \frac{\frac{\pi}{2} + \arcsin \left\{ \frac{\alpha(1-\alpha_s)}{\sqrt{2\alpha_s - \alpha_s^2}} \right\}}{\frac{\pi}{2} - \arcsin \left\{ \frac{\alpha(1-\alpha_s)}{\sqrt{2\alpha_s - \alpha_s^2}} \right\}}. \quad (36)$$

Für die Rechnung ist es vielleicht noch bequemer, die Wellenlängen $\lambda = \frac{c}{\nu}$ und $\lambda_s = \frac{c}{\nu_s}$ sowie die universelle Länge

$$A = \frac{h}{mc} = 0,0242 \text{ \AA} \quad (37)$$

einzuführen; letztere spielt bei allen Lichtquantenrechnungen eine besondere Rolle (vgl. Ziff. 60). Dann wird¹⁾:

$$A = \frac{\frac{\pi}{2} + \arcsin \frac{\lambda_s - A}{\lambda \sqrt{2 \frac{\lambda_s}{A} - 1}}}{\frac{\pi}{2} - \arcsin \frac{\lambda_s - A}{\lambda \sqrt{2 \frac{\lambda_s}{A} - 1}}}. \quad (38)$$

¹⁾ Die in der Originalarbeit (ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 78. 1924) angegebene Formel wurde unter Vernachlässigung von $\frac{A}{\lambda_s}$ abgeleitet.

Damit ist die Asymmetrie als Funktion der Primärwellenlänge λ und der betreffenden Absorptionswellenlänge λ_s ausgedrückt. Wird A komplex, so bedeutet dies $A = \infty$, d. h. es werden alle Elektronen nach vorn emittiert. Die Formel hat natürlich nur einen Sinn, solange $\lambda < \lambda_s$ ist.

Qualitativ ist die Formel (38) in Übereinstimmung mit allen Erfahrungstatsachen: die Asymmetrie nimmt zu mit abnehmender Ordnungszahl und abnehmender Wellenlänge; wendet man ferner die Formel auch auf die höheren (L -, . . .) Emissionen an, was qualitativ erlaubt ist, so findet man, daß die L -Emission stärker asymmetrisch sein müßte als die K -Emission usw. An Hand der Abb. 21 kann man sich diese Verhältnisse leicht veranschaulichen. Für den quantitativen Vergleich sind die in Tabelle 16 eingetragenen theoretischen Werte für die Asymmetrie der K -Emission nach dieser Formel berechnet, nur in einem in der Tabelle besonders vermerkten Falle war überhaupt keine K -Emission zu erwarten, weil die Primärstrahlung zu weich war; hier wurde für λ_s die Wellenlänge der L_{III} -Kante eingesetzt. Die Übereinstimmung ist im allgemeinen nicht schlechter, als man der Natur der Sache nach erwarten kann, schon weil in Wirklichkeit ja nicht nur eine einzige Elektronenschale an der Photoemission beteiligt ist. Besonders befriedigend ist der hohe experimentelle Wert bei Chlor und die plötzliche Zunahme der Asymmetrie, wenn man Jod mit immer weicheren Strahlen bestrahlt; letztere ist im Sinne des obigen so zu deuten, daß die K -Emission, welche wegen der relativ großen Absorptionsfrequenz nur wenig asymmetrisch ist, verschwindet und die stärker asymmetrische L -Emission den Ausschlag gibt. Ähnlich fällt der Vergleich mit den experimentellen Resultaten von AUGER und von SEITZ aus (Ziff. 32, 34, 35). In dem von DE FOE³⁾ untersuchten Falle (Luft, MoK-Strahlung) errechnet man für Stickstoff $A = 5$, für Sauerstoff $A = 2,5$, für Argon, welches theoretisch mit etwa 15% an der Photoemission beteiligt ist, $A = 1,5$. Ein experimenteller Mittelwert von $A = 2,9$, wie ihn DE FOE findet, erscheint hiernach plausibel. Die älteren Messungen mit dicken Schichten (Ziff. 31) sind für den quantitativen Vergleich ungeeignet, doch tritt auch hier die zu erwartende Tendenz der Asymmetrie, mit zunehmender Primärstrahlhärte und abnehmender Ordnungszahl des Strahlers zu wachsen, überall dort zutage, wo überhaupt eine Abhängigkeit von diesen Größen beobachtet wurde.

Eine ähnliche Formel, wie sie Gleichung (36) darstellt, wurde unabhängig von BUBB¹⁾ hergeleitet, indem er RICHARDSONS Ansatz ebenfalls durch Berücksichtigung der Eigengeschwindigkeit der Elektronen erweiterte. BUBBS Formel:

$$A = \frac{\sqrt{2\alpha_s - \alpha_s^2} + \alpha(1 - \alpha_s)}{\sqrt{2\alpha_s - \alpha_s^2} - \alpha(1 - \alpha_s)} \quad (39)$$

liefert größere Werte der Asymmetrie als Gleichung (36) und dürfte mit der Erfahrung schwerer in Einklang zu bringen sein²⁾. DE FOE³⁾ findet Übereinstimmung mit BUBBS Formel, indem er annimmt, daß bei seinen Versuchen 59% der Photoelektronen von dem Argongehalt der Luft herrühren.

Um der azimutalen Verteilung der Photoelektronen bei Auslösung durch polarisierte Strahlen Rechnung zu tragen, nimmt BUBB an, daß das Lichtquant Vektoreigenschaften hat, so daß es dem Elektron den nötigen Transversalimpuls stets unter dem Azimut des klassischen elektrischen Vektors erteilt.

1) F. W. BUBB, Phil. Mag. Bd. 49, S. 824. 1925.

2) BUBBS Tabelle I, welche die Übereinstimmung mit COOKSEYS Messungen zeigen soll, bezieht sich ausschließlich auf L - und M -Emission und enthält einige irreführende Fehler.

3) O. K. DE FOE, Phil. Mag. Bd. 49, S. 817. 1925.

c) Die Fluoreszenzstrahlung und die Energiebilanz für die Absorption.

38. Qualität der Fluoreszenzstrahlung, Anregungsbedingungen, Zusammenhang mit der Absorption. BARKLA und SADLER¹⁾ stellten fest, daß die von röntgenbestrahlten Körpern ausgehende diffuse Röntgenstrahlung aus zwei scharf unterschiedenen Anteilen besteht. Ein Teil hat im wesentlichen dieselbe Durchdringungsfähigkeit wie die Primärstrahlung und ist als gestreute Primärstrahlung aufzufassen. Daneben sendet der Körper aber noch eine Strahlung aus, deren Durchdringungsvermögen gänzlich unabhängig ist von der primären Strahlenhärte; diese stellt also eine „charakteristische Strahlung“ des Körpers dar. Charakterisiert und von der Streustrahlung unterschieden wurde diese Strahlung durch ihren Absorptionskoeffizienten in Aluminium. Zunächst schienen die Verhältnisse insofern kompliziert, als einige Substanzen keine Andeutung einer charakteristischen Strahlung zeigten, bei anderen wieder war die charakteristische Strahlung so stark vertreten, daß daneben die Streustrahlung kaum oder gar nicht nachzuweisen war. Später konnten alle Erscheinungen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt gebracht werden, indem man annahm, daß jedes Element zwei charakteristische Eigenstrahlungen besitzt, die *K*- und *L*-Strahlung. Die *K*-Strahlung ist stets viel durchdringender als die *L*-Strahlung, und die Härte beider nimmt mit dem Atomgewicht gleichmäßig zu. MOSELEY u. a. zeigten später, daß genauer nicht das Atomgewicht, sondern die Ordnungszahl maßgebend ist. Bei den leichtesten Elementen sind beide charakteristischen Strahlungen so weich, daß sie damals noch nicht nachgewiesen werden konnten. Bei schwereren Elementen tritt zunächst die *K*-Strahlung und weiterhin auch die *L*-Strahlung auf. In den schwersten Elementen endlich wird, wenn man Primärstrahlen mittlerer Härte anwendet, nur die *L*-Strahlung erregt. Es zeigte sich nämlich, daß eine charakteristische Strahlung nur angeregt wird, wenn die Primärstrahlung härter als diese ist. In die Wellensprache übertragen ist dieses Resultat nichts anderes als die „STOKESSche Regel“, welche für die Erregung optischer Fluoreszenz im allgemeinen gültig befunden wurde. Aus dieser Analogie heraus entstand die Bezeichnung „Fluoreszenzstrahlung“ für die durch Röntgenstrahlen angeregte charakteristische Strahlung. Hieraus ergibt sich sofort, daß eine charakteristische Strahlung eines Elementes *A* nur dann in einem anderen Element *B* die entsprechende charakteristische Strahlung anregen kann, wenn *B* kleinere Ordnungszahl hat als *A*.

Die Erregung der Fluoreszenzstrahlung ist ebenso wie die der Elektronenstrahlung aufs engste mit der Absorption der Primärstrahlung verknüpft: läßt man die Primärstrahlung härter werden, bis eine Fluoreszenzstrahlung angeregt wird, so springt gleichzeitig die Absorption der Primärstrahlen in dem Sekundärstrahler auf einen höheren Wert, die Anregungsgrenzen sind gleichzeitig Absorptionsgrenzen. Hierin liegt der erste und deutlichste Hinweis darauf, daß die gesamte Absorption aufzufassen ist als zusammengesetzt aus mehreren Teilabsorptionen, von denen jede mit der Erregung einer charakteristischen Strahlung verbunden ist.

Die Fluoreszenzstrahlung ist unpolarisiert, und ihre Intensität ist nach allen Richtungen dieselbe; weder die Primärrichtung noch (bei polarisierten Primärstrahlen) die Richtung des elektrischen Vektors in der Primärstrahlung hat Einfluß auf die Intensitätsverteilung²⁾. Die Fluoreszenzstrahlung verhält sich

¹⁾ C. G. BARKLA u. C. A. SADLER, Phil. Mag. Bd. 16, S. 550. 1908; C. G. BARKLA, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 5, S. 246. 1908; Phil. Mag. Bd. 22, S. 396. 1911.

²⁾ C. G. BARKLA, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 77, S. 247. 1906; Phil. Mag. Bd. 15, S. 288. 1908; C. G. BARKLA u. T. AYRES, Phil. Mag. Bd. 21, S. 270. 1911.

also, als ob sie von einem selbstleuchtenden Objekt herkäme, ganz im Gegensatz zur Streustrahlung.

Alle diese wichtigen Resultate waren noch ohne das mächtige Handwerkzeug der Röntgenspektroskopie gewonnen worden; als einziges Mittel zur Charakterisierung einer Röntgenstrahlung diente ihre Absorbierbarkeit oder allenfalls diejenige der von ihr ausgelösten Photoelektronen. Als dann die Methode der Kristallreflexion die Möglichkeit gab, einerseits die Fluoreszenzstrahlung spektral zu zerlegen und andererseits die Fluoreszenzerregung durch wirklich (spektroskopisch) monochromatische Strahlen zu untersuchen, zeigte sich, daß diese Ergebnisse nur ein gewissermaßen stark verwaschenes Bild der wirklichen Verhältnisse darstellten. Die charakteristischen Strahlungen erwiesen sich nicht als wirklich homogen, wie BARKLA annahm, sondern aus je einem ganzen Linienspektrum bestehend, das bei der K -Strahlung relativ wenig, bei der L -Strahlung stärker ausgedehnt ist. Die K -Strahlung, welche bei älteren Untersuchungen meist als „homogene“ Primärstrahlung benutzt wurde, besteht praktisch aus zwei Linien, der stärkeren α -Linie (genauer dem α_{12} -Dublett) und der schwächeren β -Linie, welche z. B. beim Zink eine um etwa 10% kleinere Wellenlänge besitzt. Nach Ausweis der Absorptionsspektren können die Absorptions- und Anregungsgrenzen als scharf und miteinander vollkommen identisch angesehen werden,

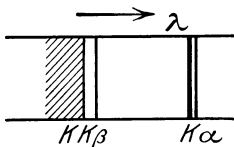


Abb. 22. Spektrum der K -Emission und -Absorption.

soweit die hier zu besprechenden Erscheinungen in Frage kommen. Sie liegen auf der kurzwelligen Seite der zugehörigen Linienserie, wie es die STOKESSsche Regel fordert (K , Abb. 22). Jede Serie kann nur als Ganzes angeregt werden, nicht Linie für Linie; daher genügt z. B. zur Anregung von $K\alpha$ nicht eine Strahlung, welche gerade etwas kurzwelliger als $K\alpha$ ist, sondern die erregende Strahlung muß eine kleinere Wellenlänge als K haben. Die relative Wellenlängendifferenz von $K\alpha$ gegen K nennt man den „STOKESSschen Sprung“; dieser beträgt z. B. 10% bei Zn, 19% bei Pt. Für die L -Strahlung erwiesen sich die Verhältnisse insofern beträchtlich komplizierter, als diese sich in drei Unterserien auflösen, welche sich in gewissem Grade unabhängig voneinander anregen lassen. Dementsprechend existieren auch drei nahe beieinander liegende L -Kanten, woraus sich erklärt, daß BARKLA das L -Maximum der Absorption erheblich breiter fand als das K -Maximum. Eine weitere Serie, auf deren Existenz schon BARKLA aus seinen Versuchen mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen konnte, die M -Serie, wurde 1916 von SIEGBAHN spektroskopisch nachgewiesen; sie zerfällt in 5 Unterserien mit 5 Absorptionskanten. Diese wie auch die noch höheren (bis P), welche sowohl nach ihren Wellenlängen, als auch nach der Kompliziertheit ihres Baues schließlich in die optischen Serien einmünden, sind für das folgende nur von untergeordnetem Interesse. Die für das klassische Röntgengebiet vorzüglich in Betracht kommenden K - und L -Serien zeichnen sich auch durch die außerordentlich einfache Art ihrer Abhängigkeit von der chemischen Natur der Elemente aus, ihre Wellenlängen sind glatte Funktionen der Ordnungszahl Z . Die Einzelheiten aller dieser Verhältnisse erfüllen das umfangreiche Gebiet der Röntgenspektroskopie und werden in Bd. XXI ds. Handbs. behandelt. Über die modellmäßige Deutung der Fluoreszenzspektren ist das Wichtigste schon in der einleitenden Übersicht dieses Kapitels gesagt worden.

Die ersten spektroskopischen Aufschlüsse wurden nicht direkt an der Fluoreszenzstrahlung erhalten, sondern an der charakteristischen Strahlung, welche schnelle Kathodenstrahlen beim Auftreffen auf eine Antikathode neben der inhomogenen Bremsstrahlung erzeugen. Die Identität dieser im Röntgenrohr er-

regten charakteristischen Strahlung mit der Fluoreszenzstrahlung zeigen schon Absorptionsversuche von KAYE¹⁾; bestätigt wurde sie spektroskopisch von M. DE BROGLIE²⁾.

39. Der Fluoreszenzkoeffizient und die Fluoreszenzausbeute. Analog dem Absorptionskoeffizienten τ und dem Photoemissionskoeffizienten k definieren wir einen „Fluoreszenzkoeffizienten“ k' dadurch, daß $k'dx$ der Bruchteil der Strahlung ist, welcher in einer Schicht der Substanz von der Dicke dx bei senkrechtem Durchgang in Fluoreszenzstrahlung verwandelt wird. Analog der Elektronenausbeute $p = k/\tau$ bezeichnen wir das Verhältnis $p' = k'/\tau$, welches den Bruchteil der absorbierten Energie angibt, welcher als Fluoreszenzstrahlung wieder in Erscheinung tritt, als die „Fluoreszenzausbeute“. Die ersten und bisher einzigen ausgedehnteren Messungen von k' wurden von SADLER³⁾ ausgeführt. Das Prinzip der Versuchsanordnung war folgendes (Abb. 23). Die an einer Platte R_1 erregte Fluoreszenzstrahlung verschiedener Härte, welche als Primärstrahlung diente, fiel schräg auf den eigentlichen Fluoreszenzstrahler R_2 , welcher so dick war, daß er die Primärstrahlung völlig absorbierte; ein Teil der in R_2 erregten Fluoreszenzstrahlung trat durch das Papierfenster A in die Ionisationskammer E_1 ein und wurde mittels eines mit E_1 verbundenen Elektroskops gemessen. Die Anordnung war so getroffen, daß der mittlere Austrittswinkel der Fluoreszenzstrahlung gleich dem Einfallswinkel φ der Primärstrahlung war. Dann wurde der Strahler R_2 entfernt und die Ionisationskammer E_1 samt dem Elektroskop in die Stellung E'_1 gebracht, so daß die Mitte des Fensters A an die frühere Stelle der Mitte von R_2 kam. Wir berechnen das Verhältnis R der Ionisationsströme in E_1 in den beiden Stellungen. Es bezeichne μ_1 den Absorptionskoeffizienten der Primärstrahlung, μ_2 den der Fluoreszenzstrahlung im Material des Strahlers R_2 . Fällt die Primärintensität I_0 auf R_2 auf, so beträgt in einer Tiefe x , in der Primärstrahlung gerechnet, die Intensität nur noch

$$I = I_0 e^{-\mu_1 x}.$$

Hiervon wird auf einer Strecke dx ein Bruchteil $k'dx$ in Fluoreszenzstrahlung umgewandelt, von welcher wiederum nur ein Bruchteil $e^{-\mu_2 x}$ in der Richtung auf E_1 zum Austritt gelangt. Bezeichnet also S die Fläche des Strahlers R_2 , Ω den räumlichen Öffnungswinkel, welchen das Fenster A dem Strahler darbietet, so ist die gesamte in E_1 pro Sekunde eintretende Energie ε_2 :

$$\varepsilon_2 = I_0 S \cos \varphi \frac{\Omega}{4\pi} \int_0^{\infty} k' dx e^{-(\mu_1 + \mu_2)x} = I_0 S \cos \varphi \frac{\Omega}{4\pi} \frac{k'}{\mu_1 + \mu_2},$$

während in der Stellung E'_1 die Energie $\varepsilon_1 = I_0 A$ pro sec in die Kammer ein-

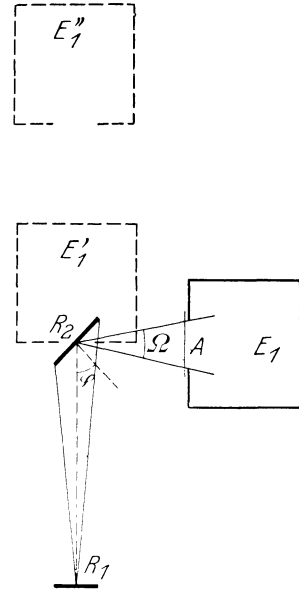


Abb. 23. Versuchsanordnung zur Messung des Fluoreszenzkoeffizienten.

¹⁾ G. W. C. KAYE, Phil. Trans. Bd. 209, S. 123. 1909; C. G. BARKLA u. C. A. SADLER, Phil. Mag. Bd. 17, S. 757. 1909.

²⁾ M. DE BROGLIE, C. R. Bd. 158, S. 1493 u. 1785. 1914. Nach neueren Untersuchungen bestehen jedoch feine Unterschiede im Bau der beiden Spektren.

³⁾ C. A. SADLER, Phil. Mag. Bd. 18, S. 107. 1909.

tritt. Weiter wird nun angenommen, daß die Ionisationswirkung proportional der in der Kammer absorbierten Energie ist. Bezeichnen also α_1 und α_2 die Absorptionskoeffizienten der Primär- bzw. Fluoreszenzstrahlung in Luft, so ergibt sich schließlich für das gesuchte Verhältnis der Ionisationswirkungen

$$R = \frac{\varepsilon_2 \alpha_2}{\varepsilon_1 \alpha_1} = \frac{S \cos \varphi}{A} \frac{\Omega}{4\pi} \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \frac{k'}{\mu_1 + \mu_2}; \quad k' = R(\mu_1 + \mu_2) \frac{A}{S \cos \varphi} \frac{4\pi}{\Omega} \frac{\alpha_1}{\alpha_2}. \quad (40)$$

Für α_1/α_2 kann man nach der BARKLASCHEN Regel auch das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten in Aluminium setzen, μ_1 und μ_2 sind direkt zu messen, man kann also k' bestimmen, indem man R mißt.

In Wirklichkeit ergibt sich R immer ziemlich klein (etwa $1/100$), deshalb hat SADLER nur für eine einzige Kombination ($R_1 R_2$) eine derartige Absolut-

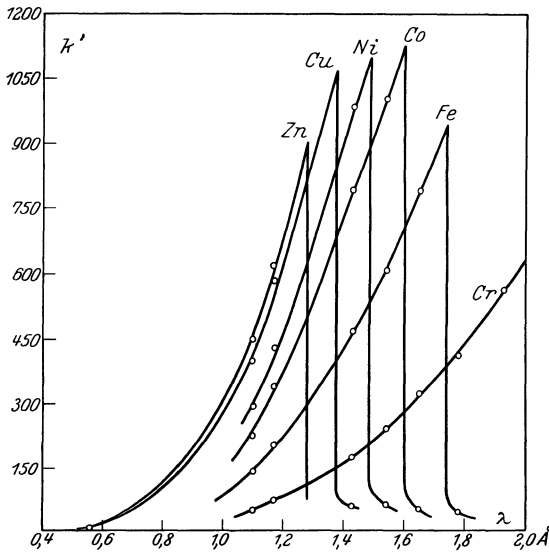


Abb. 24. Absolute Fluoreszenzkoeffizienten.

messung gemacht; bei den weiteren Messungen wurde das Instrument E_1 in einiger Entfernung hinter dem Strahler R_2 aufgestellt (E_1''), wo es nach Wegnahme von R_2 sofort zur Messung der Primärintensität dienen konnte; die Fluoreszenzstrahlung wurde dagegen mit einem empfindlicheren Instrument E_2 gemessen, welches die frühere Stelle von E_1 einnahm. Bezeichnet man jetzt wieder mit R das Verhältnis der Ablesungen an $E_2:E_1$, so tritt zu dem obigen Ausdruck für k' nur ein konstanter Faktor hinzu, welcher teils geometrischer Natur, teils durch die verschiedene Empfindlichkeit der beiden Instrumente bedingt ist, und welcher durch Benutzung derselben Kombination ($R_1 R_2$) wie oben be-

stimmt werden kann. Die so gewonnenen Absolutwerte für k' sind in Abb. 24 als Kurven aufgetragen; als Abszissen sind die inzwischen gemessenen Wellenlängen der $K\alpha$ -Linien der Strahler R_1 benutzt. Man erkennt das scharfe Einsetzen der Fluoreszenzstrahlung, wenn die Primärwellenlänge unter die K -Absorptionswellenlänge des Fluoreszenzstrahlers sinkt; der geringe Anstieg, welcher scheinbar schon auf der langwelligen Seite der Kante erfolgt, erklärt sich aus der Beimengung der härteren $K\beta$ -Linie in der Primärstrahlung. GLOCKER¹⁾ leitete aus SADLERS Zahlen das Gesetz ab

$$k' \sim \lambda^4 \quad (41)$$

Leider hat sich in SADLERS Berechnungen ein konstanter Fehler eingeschlichen, auf den man bisher anscheinend noch nicht aufmerksam geworden ist: es fehlt bei SADLER der Faktor $1/\cos \varphi$ im Ausdruck (40) für k' . Den Neigungswinkel φ gibt SADLER nicht an, man kann aber aus seinen sonstigen Angaben schließen, daß $1/\cos \varphi$ nahe 1,5 war²⁾. In der Abb. 24 sind SADLERS Zahlen schon mit diesem Faktor 1,5 multipliziert.

¹⁾ R. GLOCKER, Phys. ZS. Bd. 17, S. 488. 1916.

²⁾ Der Strahler R_2 erschien von R_1 aus unter dem gleichen Raumwinkel wie das Fenster A von E_1 ; das Verhältnis der Flächen $S:A$ war 9,2:6,0.

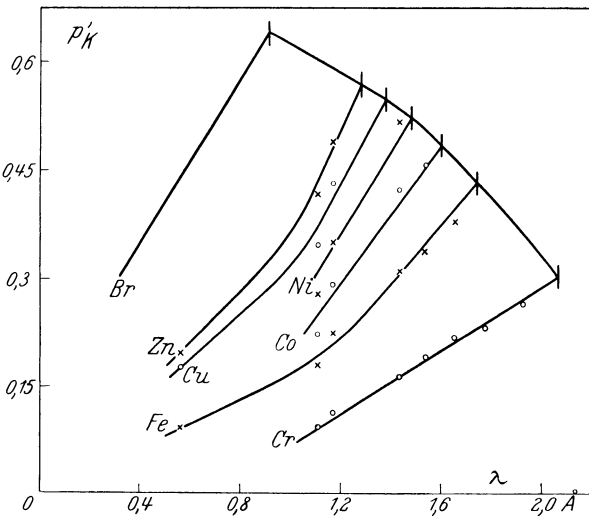
Die Fluoreszenzausbeute bezieht man (ähnlich wie die Elektronenausbeute; Ziff. 29) zweckmäßig nicht auf die ganze absorbierte Energie, sondern auf diejenige Teilabsorption, welche direkt mit der Erregung der Fluoreszenzstrahlung

Tabelle 18. K -Fluoreszenzausbeuten p'_K .

Fluoreszenzstrahler	Primäre Wellenlänge in Å ($K\alpha$ = Strahlung)							
	1,93 Fe	1,78 Co	1,65 Ni	1,54 Cu	1,43 Zn	1,17 As	1,10 Se	0,56 Ag
Cr	0,264	0,231	0,218	0,191	0,163	0,113	0,094	—
Fe	—	(0,755)	0,378	0,338	0,311	0,225	0,180	0,093
Co	—	—	(0,431)	0,458	0,423	0,292	0,224	—
Ni	—	—	—	(0,432)	0,510	0,350	0,280	—
Cu	—	—	—	—	(0,537)	0,432	0,347	0,177
Zn	—	—	—	—	—	0,491	0,417	0,198

verbunden ist, d. i. hier die K -Absorption, deren Koeffizient τ_K sei. In der Tabelle 18 sind die Ausbeuten $p'_K = k'/\tau_K$ zusammengestellt, ebenfalls schon mit dem Korrektionsfaktor 1,5 versehen. Abb. 25 gibt dasselbe in Kurvenform.

Die in der Tabelle eingeklammerten Werte sind nicht aufgetragen, weil sie solchen Verhältnissen entsprechen, wo die primäre α -Linie schon auf der langwelligen, die β -Linie dagegen noch auf der kurzwelligen Seite der Absorptionskante liegt, so daß allein die β -Linie fluoreszenzerregend wirkt; da hierbei gleichzeitig die β -Linie 7 bis 8mal stärker absorbiert wird als die α -Linie, kann man keinen einheitlichen Absorptionskoeffizienten mehr in Rechnung setzen. Charakteristisch ist, daß die Ausbeute für einen bestimmten Strahler systematisch zunimmt, wenn die Primärwellenlänge sich der Absorptionskante nähert, ohne indessen bei einem der untersuchten Strahler den Wert 1 zu erreichen.

Abb. 25. K -Fluoreszenzausbeuten.

Obwohl SADLERS Messungen mit großer Sorgfalt durchgeführt sind (z. B. wird für die Streustrahlung von der Luft und für die Divergenz der Strahlenbündel korrigiert), können die Resultate doch in Anbetracht der komplizierten Verhältnisse wohl keine große absolute Genauigkeit beanspruchen. Die Hauptfehlerquelle dürfte in der Annahme der Proportionalität zwischen Ionisation und in der Kammer absorbiertener Energie liegen. Abgesehen davon, daß im allgemeinen die Ionisation in komplizierter Weise von der Form und dem Material der Ionisationskammer, sowie von der Reichweite der Photoelektronen in der Kammer abhängt (Ziff. 14), wird hierbei auch vorausgesetzt, daß die Photoelektronen, welche ja direkt erst für die Ionisation verantwortlich zu machen sind, eine ihrer Energie proportionale Ionenzahl erzeugen. Ob diese Voraussetzung noch erfüllt ist, wenn die Fluoreszenzstrahlung erheblich weicher ist als

die Primärstrahlung, ist zweifelhaft. Der hierdurch bedingte Fehler wird allerdings mit zunehmender Annäherung der Primärwellenlänge an die K -Kante verschwinden, da dann der Wellenlängenunterschied zwischen Primär- und Fluoreszenzstrahlung klein wird. Ferner wissen wir heute, daß die durch K -Absorption erregte Fluoreszenzstrahlung nicht nur die K -Serie, sondern auch sämtliche höheren Serien enthält; diese sind so weich, daß sie zum großen Teil wohl das Papierfenster der Ionisationskammer und die Luftstrecke vor diesem nicht zu durchdringen vermochten; daß schon die K -Strahlung eine ganz merkliche Absorption auf ihrem Wege bis zur Kammer erlitten haben mag, hat KOSSEL¹⁾ bemerkt.

Außer SADLER haben noch BRAGG und PORTER²⁾ einige Messungen von Fluoreszenzausbeuten gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Elektronenausbeute gemacht (Ziff. 21). Sie maßen die Fluoreszenzstrahlung in derselben Ionisationskammer wie die Primärstrahlung, indem sie als Kammerwandung einmal das betreffende Metall, dann Aluminium benutzten, beide auf der Innenseite mit Papier bedeckt. Zu den Unsicherheiten, welche schon bei SADLERS Anordnung bestehen, kommt hier noch hinzu, daß die zu messende Fluoreszenzstrahlung erstens unter stark verschiedenen Winkeln aus dem Strahler austritt und zweitens auch die Ionisationskammer im allgemeinen schräg durchsetzt. Der erste Punkt ist bei den Messungen berücksichtigt, der zweite nicht. Qualitativ stimmen aber die Ergebnisse mit denen SADLERS darin überein, daß die Fluoreszenzausbeute wesentlich unter dem Werte 1 bleibt und mit zunehmender Annäherung der Primärwellenlänge an die K -Kante des Strahlers systematisch anwächst.

Daß der Fluoreszenzkoeffizient ebenso wie der Photoemissionskoeffizient eine Atomeigenschaft ist, daß sich also die Fluoreszenzstrahlung einer Verbindung additiv aus derjenigen der einzelnen Elemente zusammensetzt, zeigten Versuche von CHAPMAN und GUEST³⁾.

40. Die Aufteilung der absorbierten Energie. Wir haben zwei Arten von Sekundärstrahlen besprochen, deren Auftreten mit der Absorption der Primärstrahlen verbunden ist, und zwar sind dies die einzigen bekannten: die Photoelektronen und die Fluoreszenzstrahlung. Es entsteht daher die Frage, ob die Energie dieser Strahlen ausreicht, um den Energieverlust zu decken, welchen die Primärstrahlen durch die Absorption erleiden. Wenn dies der Fall ist, muß offenbar die Summe von Photoemissionskoeffizient k und Fluoreszenzkoeffizient k' stets gleich dem Absorptionskoeffizienten τ sein. Eine wirklich exakte Prüfung dieser Gleichung ist nach allem, was oben über die in Frage kommenden Messungen gesagt wurde, heute noch nicht möglich, doch zeigt sich, daß mit der Genauigkeit, welche man überhaupt erwarten kann, diese Gleichung in der Tat erfüllt ist.

Den ersten Hinweis hierauf enthält die mehrfach angeführte Arbeit von BRAGG und PORTER (Ziff. 21), die zu dem Resultate führte, daß innerhalb der Fehlergrenzen gilt:

$$k = \text{konst.} (\tau - k')$$

für eine bestimmte Primärstrahlung und verschiedene Sekundärstrahler. Daß die konst. zum mindesten nahe den Wert 1 hat, zeigte BARKLA⁴⁾ am Beispiel des Broms. Die Ausbeute an K -Elektronen hatten BARKLA und THOMAS sorgfältig bestimmt (Ziff. 29); für den Fluoreszenzkoeffizienten von Brom lagen aber keine Messungen vor, daher schritt BARKLA zu einer Extrapolation aus

1) W. KOSSEL, ZS. f. Phys. Bd. 19, S. 333. 1923.

2) W. H. BRAGG u. H. L. PORTER, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 85, S. 349. 1911.

3) J. C. CHAPMAN u. E. D. GUEST, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 16, S. 136. 1911.

4) C. G. BARKLA, Phil. Trans. Bd. 217, S. 315. 1918.

SADLERS Messungen an anderen Elementen. Die Art dieser Extrapolation, welche vielleicht nicht ganz so gewagt ist, wie sie auf den ersten Blick erscheint, ist aus Abb. 25 ohne weiteres verständlich. Es ist jedoch von vornherein kein Grund dafür anzuführen, daß die Gerade für Br nicht als durch den Nullpunkt gehend angenommen werden soll. Indem wir hierin etwas von BARKLA abweichen und nur den extrapolierten Wert ϕ'_K für die Kante übernehmen, erhalten wir die Abb. 26, wo gleichzeitig die gemessenen K -Elektronenausbeuten ϕ_K eingetragen sind (Ziff. 29). Man sieht, daß in der Tat ϕ_K und ϕ'_K sich für alle Wellenlängen nahe zu 1 ergänzen.

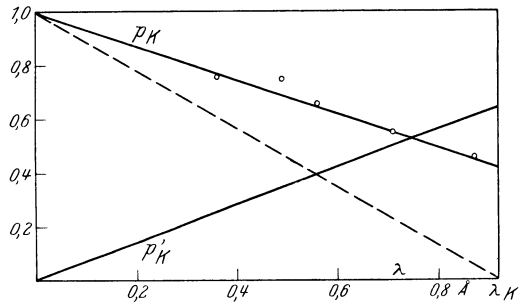


Abb. 26. K -Elektronenausbeuten ϕ_K und K -Fluoreszenzausbeuten ϕ'_K für Brom.

41. Die innere Absorption der Fluoreszenzstrahlung. Wie bereits in der einleitenden Übersicht (Ziff. 1) erwähnt wurde, kann die Rückkehr eines durch Photoemission angeregten Atomes zum Normalzustand auf zwei Wegen erfolgen, nämlich unter Aussendung von Fluoreszenzstrahlung oder aber unter abermaliger Elektronenemission. Auf die Möglichkeit der letzteren „strahlungslosen“ Übergänge hat ROSSELAND¹⁾ aus theoretischen Betrachtungen über das thermische Gleichgewicht zwischen Atomen und freien Elektronen geschlossen. Ein solcher Prozeß würde z. B. darin bestehen, daß in einem Atom, welches durch Photoemission ein K -Elektron verloren hat, ein L -Elektron in die K -Schale übergeht, während andererseits ein weiteres L -Elektron das Atom mit einer solchen Energie verläßt, daß die Gesamtenergie des Systems erhalten bleibt. Man kann den Vorgang auch so auffassen, als ob die K -Fluoreszenzstrahlung wirklich entstände, aber schon in der L -Schale des gleichen Atoms wieder absorbiert würde. Es ist verständlich, daß diese „Absorption“ nicht nach den gewöhnlichen Gesetzen erfolgen wird, der normale Absorptionskoeffizient für die Fluoreszenzstrahlung wird erst außerhalb des Ursprungsatoms in Kraft treten. Wir halten trotzdem die Bezeichnung „innere Absorption von Fluoreszenzstrahlung“ für diese strahlungslose Umwandlung für zweckmäßig, da sie den Zusammenhang zwischen der Energie der „Photoelektronen zweiter Art“ und den Wellenlängen der Spektrallinien und Absorptionskanten unmittelbar vor Augen führt. In dem erwähnten Beispiel ergibt sich nach Gleichung (17) die Elektronenenergie in der Bezeichnung der Ziff. 19

$$E = K\alpha - L = K - 2L.$$

Im weiteren Verlauf könnte sich dann zwischen der L - und M -Schale das gleiche Spiel entwickeln, oder aber die weitere Umgruppierung der Elektronen könnte unter Strahlungsemission erfolgen.

Über die Häufigkeit solcher strahlungsloser Umwandlungen läßt sich von vornherein nichts sagen, es bestehen jedoch experimentelle Anzeichen, daß sie in der Tat eine bedeutende Rolle spielen. L. MEITNER²⁾ untersuchte das magnetische β -Strahlenspektrum des radioaktiven Thorisotops UX_1 ; als Strahlenquelle diente eine auf Platin niedergeschlagene äußerst dünne Schicht UX_1 .

¹⁾ S. ROSSELAND, ZS. f. Phys. Bd. 14, S. 173. 1923.

²⁾ L. MEITNER, ZS. f. Phys. Bd. 17, S. 60. 1923.

Es zeigten sich 3 Linien, welche identifiziert werden konnten als

$$\begin{aligned} & \text{Th } K \alpha - \text{Th } L, \\ & \text{Th } K \alpha - \text{Th } M, \\ & \text{Th } K \alpha - \text{Th } N. \end{aligned}$$

Dagegen war von den theoretischen Linien

$$\text{Th } K \alpha - \text{Pt } L \text{ usw.}$$

keine Andeutung zu finden, obwohl die $K\alpha$ -Strahlung, nachdem sie das Mutteratom verlassen hatte, sehr viel mehr Pt- als UX_1 -Atome getroffen hätte. Hieraus geht zwingend hervor, daß jedes der Elektronen direkt aus einem Atom stammte, welches unter dem Einfluß der im Kern sich abspielenden Zerfallsvorgänge in der K -Schale angeregt war. Dies zeigt also, daß die K -Strahlung in dem Mutteratom außerordentlich viel leichter reabsorbiert wird, als man nach ihrem Absorptionskoeffizienten erwarten sollte.

Auf dieselbe Weise ist wahrscheinlich die relativ große Intensität der durch Fluoreszenzstrahlung erzeugten Linien in DE BROGLIES Geschwindigkeitsspektren der Photoelektronen zu erklären (Ziff. 19), obwohl hier die benutzten Schichtdicken sehr viel größer waren und damit auch die Wahrscheinlichkeit, daß die Fluoreszenzstrahlung in normaler Weise außerhalb ihres Ursprungsatoms absorbiert wurde.

Einen direkten Beweis für die große Häufigkeit innerer Absorptionsprozesse lieferte AUGER¹⁾, indem er nach der WILSONSchen Nebenmethode Aufnahmen von engen Röntgenbündeln machte, welche durch verschiedene höheratomige Gase (Cl, A, Kr) gingen. Es zeigten sich dann neben den gewöhnlichen Photoelektronen, deren Reichweite mit der primären Strahlenhärte wuchs, noch solche, deren Reichweite gänzlich von der Primärstrahlung unabhängig war, und deren Ausgangspunkt stets mit dem eines Photoelektrons der ersten Art zusammenfiel; ihre Reichweite war die zu erwartende, wenn man als auslösende Strahlung die K -Strahlung des betreffenden Elementes annahm. Eine solche Doppelbahn kommt zweifellos durch einen Rosselandprozeß zustande. Beim Chlor und Argon bildeten die Doppelbahnen überhaupt die Regel, beim Argon bestimmte AUGER ihre Häufigkeit zu 93%, beim Krypton dagegen nur zu 49%. AUGER beobachtete auch Fälle, wo außer den Photoelektronen erster Art zwei oder gar drei Elektronen zweiter Art auftraten.

Schließlich lassen auch die experimentell gefundenen Größen der Elektronen- und Fluoreszenzausbeuten auf die Existenz dieses Effektes schließen und geben sogar ein Mittel, seine Häufigkeit abzuschätzen, wie in Ziff. 42 und 43 näher auseinandergesetzt wird. Am Schluß von Ziff. 43 (Abb. 27) findet sich eine Zusammenstellung der geschätzten Prozentsätze für die innere Absorption der K -Strahlung.

Ebenso wie die Fluoreszenzstrahlung unterliegt auch die von den Kernen radioaktiver Elemente ausgesandte Strahlung der inneren Absorption, wie die Geschwindigkeitsspektren der β -Strahlen zeigen. Hierüber vgl. ds. Handb. Bd. XXII.

42. Photoemission und innere Absorption. Wir können jetzt auch vom Standpunkt der Theorie aus den Verlauf der totalen Photoemission (1. und 2. Art) in Abhängigkeit von der Primärwellenlänge und der Natur des Elektronenstrahlers übersehen. Wir beschränken uns dabei auf die K -Emission und -Absorption. Es sei $\lambda = c/\nu$ die Primärwellenlänge, $\lambda_K = c/\nu_K$ die K -Absorptions-

¹⁾ P. AUGER, C. R. Bd. 180, S. 65. 1925; 182, 773. 1926; Journ. de phys. et le Radium Bd. 6, S. 205. 1925; auch schon C. T. R. WILSON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 104, S. 1. 1923.

wellenlänge des Strahlers; c bedeute die Lichtgeschwindigkeit. Von der Primärenergie $h\nu$, welche beim Elementarakt der Absorption aus dem primären Bündel ausscheidet, entfällt ein Anteil $h(\nu - \nu_K)$ auf das Photoelektron erster Art, so daß die gesamte Fluoreszenzenergie bei fehlender innerer Absorption $h\nu_K$ betragen müßte. Diese setzt sich natürlich im allgemeinen aus mehreren Strahlen verschiedener Frequenz zusammen, z. B.

$$K = K\alpha + L\alpha + M\alpha + \dots$$

oder

$$K = K\beta + M\alpha + \dots \text{ usw.}$$

Wir nehmen nun an, daß von dieser ursprünglichen Fluoreszenzenergie durchschnittlich nur ein Bruchteil w wirklich aus dem Mutteratom entweicht, während der Rest $(1 - w)$ durch innere Absorption schon im Mutteratom zur Erzeugung von Photoelektronen zweiter Art verbraucht wird. Da die Fluoreszenzemission und die innere Absorption Vorgänge sind, welche erst nach der Aussendung eines Photoelektrons erster Art, also nach dem eigentlichen Absorptionsakt stattfinden können, kann man annehmen, daß sie unabhängig von der Art der Anregung, also von der Primärwellenlänge verlaufen, d. h. daß w eine von λ unabhängige Zahl ist. Ob diese Umwandlung in einem einzigen oder in mehreren sukzessiven inneren Absorptionsprozessen vor sich geht, ist dabei gleichgültig, die Zahl w gibt nur das durchschnittliche Resultat aller dieser Vorgänge an. Somit ist die ganze bei einem Elementarprozeß ausgesandte Elektronenenergie

$$h(\nu - \nu_K) + (1 - w)h\nu_K = h(\nu - w\nu_K),$$

und da die absorbierte Primärenergie $h\nu$ ist, beträgt die Elektronenausbeute ϕ_K

$$\phi_K = 1 - w \frac{\nu_K}{\nu} = 1 - w \frac{\lambda}{\lambda_K}. \quad (42)$$

Zur direkten Prüfung dieser Gleichung liegt bisher nur die von BARKLA angestellte Meßreihe für Brom vor. In Abb. 26 ist die theoretische Gerade mit einem Wert $w = 0,6$ eingetragen; sie geht innerhalb der Meßfehlergrenze durch die Meßpunkte hindurch. Wir entnehmen hieraus als Betrag der inneren Absorption 40%.

Daß überhaupt die K -Elektronenausbeute sich in der Nähe der K -Kante nicht dem Wert 0 nähert, ist ein weiterer Beweis für die Existenz der inneren Absorption der Fluoreszenzstrahlung¹⁾. Bevor dieser Effekt bekannt war, konnte der Verlauf der Elektronenemission in der Nähe einer Kante nicht mit der photoelektrischen Gleichung in Einklang gebracht werden, denn bei verschwindender innerer Absorption ($w = 1$) müßte die totale Photoemission beim Unterschreiten der Absorptionswellenlänge stetig anwachsen (vgl. die gestrichelte Gerade in Abb. 26), da die K -Photoelektronen erster Art zunächst eine verschwindend kleine Energie $h(\nu - \nu_K)$ haben. Die Versuche zeigten dagegen übereinstimmend, daß an der K -Kante die Photoemission einen Sprung erleidet (Ziff. 22 und 24); dieser Sprung rührt her von den Photoelektronen zweiter Art. Den Hauptanteil liefert hierbei die stärkste Linie der Fluoreszenzstrahlung, d. i. die $K\alpha$ -Linie; diese erzeugt Elektronen von der Energie $h(\nu_{K\alpha} - \nu_L)$, $h(\nu_{K\alpha} - \nu_M)$ usw., während die L -, M -, ... Photoelektronen erster Art, welche unmittelbar auf der langwelligen Seite der Kante allein auftreten, die Energien $h(\nu_K - \nu_L)$... haben. Der Geschwindigkeitsunterschied der Elektronen auf beiden Seiten der Kanten ist also nicht groß, er entspricht dem „STOKESSchen Sprung“ (Ziff. 38), und daraus erklärt sich weiter, daß beim Überschreiten der K -Kante meist

¹⁾ W. KOSSEL, ZS. f. Phys. Bd. 19, S. 333. 1923; W. BOTHE, Phys. ZS. Bd. 26, S. 410 u. 473. 1925.

keine merkliche Änderung im Durchdringungsvermögen der Photoelektronen beobachtet wurde und daß überhaupt die Absorbierbarkeit der Photoelektronen vielfach nur von der Primärwellenlänge abhängig gefunden wurde (Ziff. 15).

Die weiteren bisher vorliegenden Daten über den Sprung der Photoemission dürften kaum zu einer einigermaßen genauen Berechnung von w ausreichen. Aus BEATTYS Messungen in Selenwasserstoff ergibt sich, auf die Absorptionswellenlänge extrapoliert, ein Ionisationssprung um 170% (Abb. 16), während gleichzeitig die Absorption um etwa 580% springt [nach der GLOCKERSCHEN Gleichung (7) berechnet]. Nimmt man also die Ausbeute an $L + M + \dots$ -Elektronen = 1 an (in Wirklichkeit wird sie wegen der $L + M + \dots$ -Fluoreszenzstrahlung etwas kleiner sein), so ist die K -Elektronenausbeute unmittelbar an der Kante $170/580 = 0,30$; dies bedeutet eine innere Absorption von 30% für Selen. Der in Ziff. 22 nach Angaben von BRAGG und PORTER geschätzte Sprung beim Zink um 220 (bzw. 280)% bezieht sich auf $\lambda/\lambda_K = 0,9$; nimmt man einen Absorptionssprung um 630% an, so berechnet sich aus Gleichung (42) $w = 0,7$ (bzw. 0,6), die innere Absorption für Zink beträgt also 30 bis 40%.

Eine eingehendere Abschätzung des Photoemissionssprunges an Silber wurde von BARKLA und DALLAS ausgeführt (Ziff. 22). Nachdem die durch gewöhnliche (äußere) Absorption der Fluoreszenzstrahlung ausgelösten Elektronen in Abzug gebracht waren, ergab sich ein Sprung um etwa 50%. Nimmt man diesen Wert an und dividiert durch den Absorptionssprung von etwa 500%, so ergeben sich für Silber rund 10% wirkliche innere Absorption. Mit Ausnahme dieses letzten Wertes dürften die angegebenen Werte für den Betrag der inneren Absorption eher zu groß als zu klein sein, weil die Elektronenausbeuten wegen Mitmessens von Fluoreszenzstrahlung bzw. der von ihr durch äußere Absorption ausgelösten Photoelektronen wahrscheinlich zu groß gefunden wurden¹⁾.

43. Fluoreszenzausbeute und innere Absorption.

Tabelle 19. Innere Absorption der K -Fluoreszenzstrahlung, berechnet aus Fluoreszenzausbeuten.

Fluoreszenzstrahler	100(1-w)	
	SADLER	BRAGG und PORTER
Cr	70	—
Fe	57	74
Co	51	—
Ni	48	66
Cu	45	59
Zn	43	56
Br	(36)	—

Die K -Fluoreszenzausbeute beträgt

$$p'_K = 1 - p_K = w \frac{\lambda}{\lambda_K}, \quad (43)$$

sie müßte also proportional λ sein. Daß dies angenähert der Fall ist, geht daraus hervor, daß ungefähr $k' \propto \lambda^4$ und $\tau \propto \lambda^3$ ist (Ziff. 5 und 39)²⁾. Nach SADLER (Ziff. 39, Abb. 25) geht p'_K zwar in gewissen Bereichen etwa linear, aber nicht genau proportional mit λ . Dies hängt zweifellos mit der Anwendung der Ionisationsmethode zur Energiemessung zusammen. KOSSEL hat mit Erfolg versucht, SADLERS Resultate zu korrigieren für die Abhängigkeit des Ionisationsvermögens der Photoelektronen von ihrer Geschwindigkeit, wobei Angaben von LENARD benutzt wurden; auf diese Weise ließen sich in der Tat die systematischen Abweichungen von dem durch (43) gegebenen Verlauf beseitigen³⁾. Um w zu berechnen,

¹⁾ L. MEITNER (ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 816. 1925) schließt neuerdings aus den photographischen Intensitätsverhältnissen zwischen den homogenen β -Strahlengruppen radioaktiver Elemente, daß für die Elemente $Z = 83$ bis 88 die innere Absorption der $K\alpha$ -Fluoreszenzstrahlung von der Größenordnung von etwa 10% ist (Anm. b. d. Korr.).

²⁾ W. SCHOTTKY, Phys. ZS. Bd. 17, S. 581. 1916.

³⁾ W. KOSSEL, ZS. f. Phys. Bd. 19, S. 333. 1923. Allerdings sind LENARDS Berechnungen schweren Einwänden ausgesetzt; vgl. Bd. XXIV ds. Handb.

wird man am einfachsten aus SADLERS Werten auf die Wellenlänge der K -Kante extrapolieren (Abb. 25), denn für $\lambda = \lambda_K$ wird direkt $\rho'_K = w^1$). Wir geben in Tabelle 19 die Werte von $(1 - w)$, d. h. die innere Absorption in Prozenten; der Wert für Brom ist nach der von BARKLA vorgenommenen Extrapolation bestimmt worden. Der an SADLERS Zahlen anzubringende Faktor 1,5 (Ziff. 39) ist schon berücksichtigt. Die allerdings recht lückenhaften Angaben von BRAGG und PORTER können in derselben Weise verwertet werden. Die Ergebnisse sind der Vollständigkeit halber mit aufgenommen²). Da wahrscheinlich die Fluoreszenzausbeuten etwas zu klein angesetzt sind (infolge Verlust durch Absorption; Ziff. 39), so sind vielleicht auch diese Werte für die innere Absorption zu groß.

Schließlich sind in Abb. 27 alle in Ziff. 42 und 43 gewonnenen Werte für $(1 - w)$ aufgetragen. Bei aller Unsicherheit, welche den Einzelwerten anhaftet, erkennt man doch deutlich, daß mit zunehmendem Atomgewicht des Strahlers die inneren Absorptionsprozesse immer mehr an Bedeutung zurücktreten. Dies liegt ganz in der Richtung der auch von AUGER gemachten Beobachtungen.

Der schematische Verlauf des Fluoreszenzkoeffizienten k' und der Fluoreszenzausbeute ρ' ist in die Abb. 17 aufgenommen.

44. Fehlen einer Röntgenphosphoreszenz. Es sind Versuche gemacht worden, um festzustellen, ob die Fluoreszenzstrahlung eine meßbare Zeit nach der Anregung des Atoms nachweisbar ist. Hierzu wurde der Fluoreszenzstrahler in rascher Bewegung durch das erregende Primärbündel und dann an einem Elektroskop vorbeigeführt. Die Resultate dieser Versuche waren negativ. Nach CHAPMAN und PIPER³) dauert die Nachwirkung, sofern sie überhaupt vorhanden, weniger als $\frac{1}{3000}$ sec, nach J. A. BEARDEN⁴) weniger als 10^{-5} sec. In der Tat ist nach allen Vorstellungen, die sich bisher bewährt haben, kein meßbares Nachleuchten zu erwarten, denn die Verweilzeiten eines in den inneren Schalen angeregten Atoms sind aller Wahrscheinlichkeit nach noch wesentlich kleiner als die optischen, d. h. kleiner als 10^{-8} sec; eine dem „Wiedervereinigungsleuchten“ der optischen Phosphore entsprechende Erscheinung ist im Innern der Atome überhaupt nicht vorstellbar.

Ebensowenig sind Ermüdungserscheinungen bei der Fluoreszenz beobachtet worden oder zu erwarten⁵).

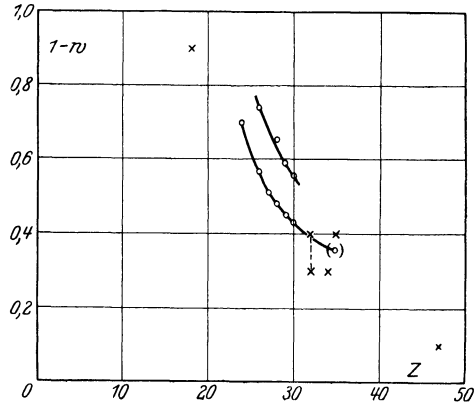


Abb. 27. Innere Absorption der K -Fluoreszenzstrahlung: \times aus der Photoemission, \circ aus der Fluoreszenzemission.

¹) BARKLA (und ebenso KOSSEL, a. a. O.) extrapoliert auf die Wellenlänge der $K\alpha$ -Linie; obwohl dieses Verfahren nicht ganz korrekt scheint, erhält es eine gewisse Berechtigung dadurch, daß die weicheren Linien, welche nach dem Obigen die Fluoreszenzenergie von $h\nu_{K\alpha}$ auf $h\nu_K$ auffüllen, wahrscheinlich bei den Messungen unterdrückt waren.

²) Die K -Fluoreszenzausbeuten wurden einer Tabelle von BARKLA entnommen (Phil. Trans. Bd. 217, S. 330. 1918).

³) J. C. CHAPMAN u. S. H. PIPER, Phil. Mag. Bd. 19, S. 901. 1910.

⁴) J. A. BEARDEN, Nature Bd. 113, S. 857. 1924.

⁵) J. C. CHAPMAN, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 16, S. 142. 1911.

III. Die Zerstreuung der Röntgenstrahlen.

a) Die klassische Streuung.

45. Vorbemerkungen. Bei der theoretischen Behandlung der Absorptionserscheinungen stellt man sich bisher ausschließlich auf den Boden der Quantentheorie und des BOHRschen Atommodells, eine auch nur qualitative Deutung des Grundphänomens der Absorption, nämlich der Photoemission, unter Zurechtlegung klassischer Vorstellungen, ist bisher nicht gelungen. Ganz im Gegensatz hierzu hat sich auf dem Gebiet der Zerstreuungerscheinungen die klassische Theorie als geeignet erwiesen, von den wesentlichsten Zügen Rechenschaft zu geben. Erst die letzten Jahre, welche die Entdeckung des Compton-effektes und der damit zusammenhängenden Phänomene brachten, haben gezeigt, daß auch hier Quantenbeziehungen eingreifen; es handelt sich hierbei gewissermaßen um eine quantentheoretische Verfeinerung des Bildes, welches die klassische Theorie jedenfalls in großen Zügen, teilweise sogar exakt richtig gegeben hatte. Die folgende Darstellung soll deshalb so gehalten werden, daß zunächst die klassische Zerstreuungstheorie als Plattform für die Diskussion der experimentellen Resultate dient, soweit dies möglich ist. Sie wurde begründet durch J. J. THOMSON, während auf experimentellem Gebiet wieder das umfangreiche Werk von BARKLA und seinen Mitarbeitern richtunggebend war. Erst später werden dann diejenigen Beobachtungen berücksichtigt werden, welche zur quantentheoretischen Modifikation der Theorie zwingen.

Wir werden uns hier nur mit der diffusen Streuung befassen, welcher im optischen Gebiet der Tyndalleffekt einigermaßen entspricht. Die Erscheinungen, welche als eine gerichtete Streuung aufzufassen sind, wie Kristallreflexion, Brechung und Totalreflexion, werden an anderer Stelle dieses Handbuchs behandelt.

46. Die klassische Theorie der Zerstreuung an ungeordneten Zentren. Die Zerstreuung der Röntgenstrahlen kann nach THOMSON¹⁾ in folgender Weise gedeutet werden: die in dem streuenden Körper verteilten elektrischen Ladungen werden durch das elektrische Wechselfeld der Primärwelle in erzwungene Schwingungen versetzt und werden dadurch selbst zu Ausgangszentren elektromagnetischer Kugelwellen, welche eben die Streustrahlung darstellen. Hierbei können im wesentlichen nur die Elektronen wirksam sein, die positiven Ladungen, welche ja an die Hauptmasse des Atoms gebunden sind, erreichen im Vergleich zu den Elektronen nur verschwindend kleine Amplituden. THOMSON rechnete so, als ob die streuenden Elektronen vollkommen frei wären, d. h. er nahm die Bindungskräfte der Elektronen so klein an, daß ihre Eigenperiode sehr groß gegenüber der Periode der Primärwelle ist. Neuerdings haben zwar gewisse Erscheinungen bei der Kristallreflexion gelehrt, daß man, um klassisch rechnen zu können, den Atomelektronen ebenso wie im optischen Wellenlängenbereich auch im Röntgengebiet Eigenfrequenzen zuschreiben muß, und zwar scheinen die Frequenzen der Absorptionskanten ungefähr die Rolle der klassischen Eigenfrequenzen zu spielen²⁾. Hiernach wären gewisse Abweichungen von der THOMSONschen Theorie der Streuung zu erwarten, wenn die Primärwellenlänge nahe bei einer Absorptionskante liegt. Bisher liegen jedoch noch keine experimentellen Anhaltspunkte dafür vor, ob solche Besonderheiten bei der diffusen Streuung wirklich auftreten. Wir rechnen daher der Einfachheit halber mit der THOMSONschen Voraussetzung freier Elektronen.

¹⁾ J. J. THOMSON, Conduction of Electricity through Gases, 2. Aufl.

²⁾ Genauer muß man wohl ein kontinuierliches Band von Eigenfrequenzen, entsprechend dem Absorptionsband, annehmen.

Die ebene polarisierte Primärwelle schreite in der Richtung z fort (Abb. 28), ihr elektrischer Vektor schwinde parallel x und sei gegeben durch

$$E = E_0 \sin \omega t, \quad (44)$$

wo E_0 die Amplitude, ω die Kreisfrequenz und t die Zeit ist. Die Intensität I_0 der Primärstrahlung ist dann

$$I_0 = \frac{c}{8\pi} E_0^2. \quad (44a)$$

Ein von dieser Welle getroffenes Elektron (Ladung e , Masse m) schwingt gemäß der Gleichung

$$m \ddot{x} = E e. \quad (44b)$$

Die Dämpfung, welche wegen der Energieausstrahlung eintritt, und welche ein mit \ddot{x} proportionales Glied in der Schwingungsgleichung bedingen würde, ist bei den in Betracht kommenden Frequenzen sehr klein und kann in erster Näherung unterdrückt werden (vgl. jedoch Ziff. 72). Mit (44) lautet die Lösung der Gleichung (44b)

$$\dot{x} = x_0 \sin \omega t; \quad x_0 = -\frac{e}{m \omega^2} E_0. \quad (45)$$

Die Amplitude x_0 des Elektrons sei klein gegen die Primärwellenlänge; dies ist eine auch in der Optik gebräuchliche Einschränkung, die praktisch belanglos ist. Wir fragen jetzt nach der Intensität der von dem Elektron ausgesandten Streustrahlung. Zunächst ist klar, daß die Intensität und Polarisation der Streustrahlung symmetrisch um die x -Achse ist, so daß wir unsere Betrachtungen auf die xz -Ebene beschränken können. Ist r die Entfernung des Aufpunktes A vom Elektron E , φ der Winkel, welchen EA mit der x -Achse bildet, so ist die Intensität in A :

$$I = \frac{c}{4\pi} \frac{\sin^2 \varphi}{c^4 r^2} e^2 \ddot{x}^2 = \frac{e^2 \omega^4}{8\pi c^3 r^2} x_0^2 \sin^2 \varphi$$

oder mit Benutzung von (44a) und (45)

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} \sin^2 \varphi. \quad (46)$$

Diese Intensitätsverteilung ist durch das Polardiagramm I der Abb. 28 wiedergegeben; die räumliche Verteilung erhält man durch Rotation dieser Figur um die x -Achse. In der Richtung der x -Achse selbst verschwindet also die Streuintensität. Die Streustrahlung ist linear polarisiert, der elektrische Vektor schwingt in der durch Streurichtung und x -Achse bestimmten Ebene. Ist das Primärbündel unpolarisiert, so muß offenbar die Intensität und Polarisation der Streustrahlung symmetrisch um die z -Achse sein. Wir verlegen den Aufpunkt wieder in die xz -Ebene und zerlegen das Primärbündel von der Intensität I_0 in zwei gleich starke polarisierte Komponenten, von denen eine mit dem elektrischen Vektor parallel x , die andere parallel y schwingt. Jede der Komponenten hat die Intensität $I_0/2$, und sie sind inkohärent, so daß die von beiden herührenden Streuwellen sich nach Intensität und Polarisation addieren. Die erste

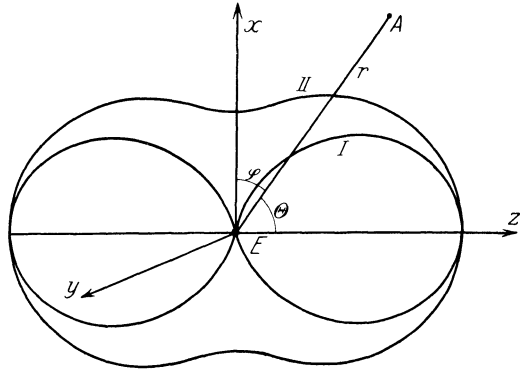


Abb. 28. THOMSONSche Richtungsverteilung der Streustrahlung.

(x -)Komponente liefert nach Gleichung (46) in A eine in der Meridian- (xz -) Ebene schwingende Streustrahlung von der Intensität

$$I_{\parallel} = \frac{I_0}{2} \frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} \cos^2 \Theta, \quad (47)$$

wo $\Theta = \pi/2 - \varphi$ den Streuwinkel bezeichnet. Die zweite (y -)Primärkomponente liefert eine senkrecht zu (xz) schwingende Streustrahlung von der Intensität I_{\perp} , welche sich von I_{\parallel} nur durch das Fehlen des Faktors $\cos^2 \Theta$ unterscheidet, denn I_{\perp} ist die gleiche Intensität, welche die x -Komponente in der yz -Ebene liefert. Somit wird die gesamte Intensität I

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2} \quad (48)$$

(Abb. 28, Kurve II) und das Polarisationsverhältnis

$$\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = \cos^2 \Theta. \quad (49)$$

In der Äquatorebene ist also die Streustrahlung vollkommen polarisiert; mit zunehmender Entfernung von der Äquatorebene nimmt die Polarisation ab, um an den Polen zu verschwinden.

Wir haben jetzt die gesamte Energie s zu berechnen, welche das Elektron pro sec nach allen Richtungen aussendet. Dies geschieht durch Integration von I über die Oberfläche der Kugel vom Radius r . Hierzu können wir mit dem gleichen Resultat die Ausdrücke (46) oder (48) benutzen. Mit (48) erhalten wir

$$s = \int_0^{\pi} I \cdot 2\pi r^2 \sin \Theta d\Theta = I_0 \frac{8\pi}{3} \frac{e^4}{m^2 c^4}. \quad (49a)$$

Vom einzelnen Elektron gehen wir zum materiellen Körper über. Wir denken uns eine Platte von der Dicke z senkrecht in den Weg der Primärstrahlen gesetzt; das Material der Platte enthalte n Elektronen pro cm^3 . Fürs erste nehmen wir an, daß die elementaren Streuwellen inkohärent sind. Die von 1 cm^2 der Platte pro sec ausgesandte Energie S ist dann

$$S = nzs.$$

Die Primärenergie, welche pro sec auf 1 cm^2 der Platte auffällt, ist I_0 ; hiervon wird der Teil S in Streustrahlung umgesetzt, daher ist der Streukoeffizient des Materials

$$\sigma = \frac{S}{I_0 z} = \frac{ns}{I_0} = \frac{8\pi}{3} \frac{e^4}{m^2 c^4} n = 6,60 \cdot 10^{-25} n. \quad (50)$$

Die Platte bestehe aus Atomen von der Ordnungszahl Z und dem Atomgewicht A . Z ist gleichzeitig die Zahl der Elektronen in einem Atom, daher ist der „atomare Streukoeffizient“

$$\sigma_a = \frac{8\pi}{3} \frac{e^4}{m^2 c^4} Z = 6,60 \cdot 10^{-25} Z. \quad (51)$$

Da ferner 1 g des streuenden Materials $\frac{L}{A}$ Atome enthält ($L = \text{LOSCHMIDTSCHE}$ Zahl pro Mol), so wird der Massenstreukoeffizient

$$\frac{\sigma}{\rho} = \frac{8\pi}{3} \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{LZ}{A} = 0,400 \frac{Z}{A}. \quad (52)$$

Sieht man vom Wasserstoff ab, so kann in grober Näherung $Z = \frac{A}{2}$ gesetzt werden, so daß

$$\frac{\sigma}{\varrho} \simeq 0,2 \quad (53)$$

wird. Für Wasserstoff dagegen ist $Z = A$, mithin

$$\left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_H = 0,400. \quad (54)$$

Für eine chemische Verbindung gilt in Erweiterung der Gleichung (52)

$$\frac{\sigma}{\varrho} = 0,400 \frac{\sum Z}{M}, \quad (55)$$

wo die Summe über alle Atome der Molekel zu erstrecken ist und M das Molekulargewicht bedeutet. Hiernach müßte der Massenstreuoeffizient unabhängig von der Wellenlänge und fast unabhängig von der chemischen Natur des Streustrahlers sein. Hierbei ist jedoch daran zu erinnern, daß die streuenden Elektronen als vollkommen frei angesehen wurden. Spielen etwa die Absorptionsfrequenzen hier ähnlich wie bei der Brechung der Röntgenstrahlen die Rolle von Eigenfrequenzen, so sind kompliziertere Verhältnisse zu erwarten; insbesondere würden diejenigen Elektronen, deren Absorptionsfrequenzen beträchtlich größer als die Primärfrequenz sind, keinen merklichen Beitrag zur Streuung liefern, also in den obigen Formeln von der Zahl Z in Abzug zu bringen sein.

Da nach dieser klassischen Vorstellung die dem Primärbündel entzogene Energie vollständig in der Streustrahlung enthalten ist, hat die Unterscheidung zwischen Streukoeffizient σ und Streustrahlungskoeffizient σ_s (Ziff. 2) hier keinen Sinn, beide sind identisch. Bei der Besprechung der experimentellen Ergebnisse müssen jedoch diese beiden Größen auseinandergelassen werden, da sie sich nicht unwesentlich voneinander unterscheiden können (Ziff. 62).

47. Die Polarisation der Streustrahlung. Der experimentelle Nachweis, daß Röntgenstrahlen sich in ähnlicher Weise wie sichtbares Licht polarisieren lassen, bildete schon frühzeitig ein sehr gewichtiges Argument für die Äthertheorie der Röntgenstrahlen. Die Polarisation der gestreuten Röntgenstrahlen wurde von BARKLA¹⁾ mittels einer Anordnung nachgewiesen, welche große Ähnlichkeit mit dem NÖRRENBURG'Schen Polarisationsapparat besitzt. Die aus einem Röntgenrohr austretenden Strahlen S_1 (Abb. 29) treffen auf eine Platte R_1 aus leichtatomigem Material (Kohle, Paraffin), welche als Polarisator dient. Die unter 90° gegen S_1 in der Richtung S_2 gestreuten Strahlen treffen auf eine zweite Platte R_2 , den Analysator, und werden hier abermals gestreut. Auch diese Platte muß aus leichten Elementen bestehen, damit in ihr keine Fluoreszenzstrahlung erregt wird, welche ja unpolarisiert ist. In der durch die Mitte von R_2 senkrecht zu S_2 verlaufenden Ebene ist nun ein sehr empfindliches Elektroskop E auf-

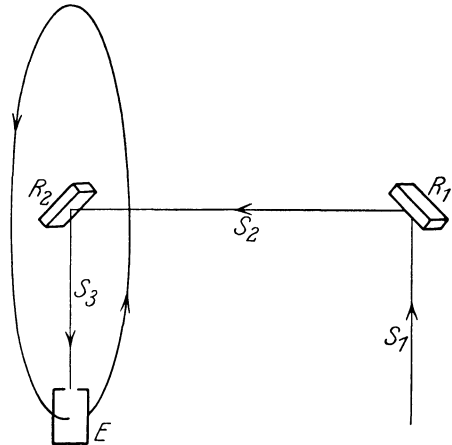


Abb. 29. Anordnung zur Untersuchung der Polarisation der Streustrahlung.

¹⁾ C. G. BARKLA, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 77, S. 247. 1906.

gestellt, welches gemeinsam mit R_2 um S_2 als Achse geschwenkt werden kann. Der ganze Strahlengang muß sorgfältig gegen ungewollte Streustrahlung geschützt werden, da die Intensität der zweimal gestreuten Strahlung notwendig sehr klein gegen die Intensität in S_1 ist. Es zeigt sich, daß die Intensität in S_3 ein Maximum erreicht, wenn S_3 und S_1 parallel sind, ein Minimum, wenn S_3 senkrecht zu S_1 gerichtet ist. Dies ist genau das auf Grund der Wellentheorie zu erwartende Ergebnis: ist S_1 unpolarisiert, so ist S_2 polarisiert mit dem elektrischen Vektor senkrecht zu S_1 (senkrecht zur Zeichnungsebene), in derselben Richtung muß daher die an R_2 gestreute Intensität verschwinden. Dies war bei BARKLAS Versuchen nicht ganz der Fall, das Verhältnis der Intensitäten in der Maximum- und Minimumstellung von E betrug im günstigsten Falle 6,3:1,9. Hieran tragen zwei verschiedene Umstände die Schuld; erstens mußten Strahlenbündel von verhältnismäßig großem Öffnungswinkel benutzt werden, um genügende Intensität in S_3 zu erhalten, daher kamen Streuwinkel vor, welche erheblich von $\pi/2$ abwichen, so daß die Polarisation nicht vollkommen sein konnte. Ebenso mußten zweitens die Streustrahler ziemlich dick gewählt werden (8 mm), damit sie einen merklichen Bruchteil der auffallenden Strahlung in Streustrahlung umsetzen konnten; dies bedingt aber gleichzeitig, daß ein Teil der den Strahler verlassenden Strahlung mehrmals in diesem hin und her gestreut wird, und da-

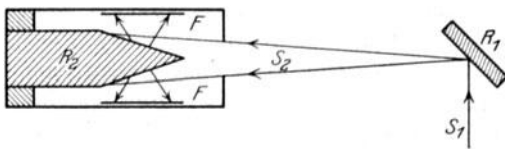


Abb. 30. Photographischer Nachweis der Polarisation der Streustrahlung (H. HAGA).

durch wird, wie sich leicht einsehen läßt, die Polarisation verwischt. Unter Berücksichtigung dieser beiden Umstände konnten COMPTON und HAGENOW¹⁾ mit der BARKLASchen Versuchsanordnung zeigen, daß unter idealen Bedingungen die Polarisation unter dem Streuwinkel $\pi/2$ tatsächlich vollkommen wäre; es ergab sich nämlich, daß der Polarisationsgrad mit abnehmender Dicke des Streustrahlers (Papier, Al, S) wächst und daß man bei Extrapolation auf die Schichtdicke 0 unter den Versuchsbedingungen von COMPTON und HAGENOW zu einem Polarisationsmangel von nur 4 bis 5% gelangte. Dies war aber sehr nahe der Wert, welcher theoretisch aus den endlichen Öffnungswinkeln der Strahlenbündel zu errechnen war.

HAGA²⁾ benutzte als Analysator einen Kegel aus Kohle, welcher mit der Spitze gegen die Richtung S_2 gestellt wurde (Abb. 30). Ein zylindrisch gebogener photographischer Film FF umgab den Kegel koaxial, wobei durch Blenden Vorsorge getroffen war, daß der Film nicht von den Strahlen S_2 , sondern nur von der vom Kohlekegel ausgehenden Streustrahlung getroffen werden konnte. Der Film zeigte nach dem Entwickeln ausgeprägte Schwärzungsmaxima und -minima an den zu erwartenden Stellen.

Diese Ergebnisse sind im Einklang mit der klassischen Theorie der Streuung³⁾. In Ziff. 67 wird jedoch gezeigt werden, daß die Quantentheorie kleine Abweichungen von den klassischen Polarisationsverhältnissen vermuten läßt, die durch sehr genaue Versuche nachweisbar sein müßten.

48. Richtungsverteilung der Streuintensität. Um die Abhängigkeit der Streuintensität vom Streuwinkel zu untersuchen, wurde meist der Streustrahler in der Mitte eines Teilkreises angebracht, dessen Ebene die Primärrichtung enthält, und

¹⁾ A. H. COMPTON u. C. F. HAGENOW, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 8, S. 487. 1924.

²⁾ H. HAGA, Ann. d. Phys. Bd. 23, S. 439. 1907.

³⁾ Auch bei der Kristallreflexion tritt die klassisch zu erwartende Polarisation ein (H. MARK u. L. SZILLARD, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 743. 1926; Anm. b. d. Korr.).

auf welchem die Ionisationskammer, die zur Messung der Streuintensität diente, herumgeführt werden konnte. Die Hauptfehlerquelle bildet bei solchen Messungen die Absorption der Primär- und Streustrahlung im Strahler. Um sie zu eliminieren, wurden verschiedene Wege eingeschlagen. BARKLA und AYRES¹⁾ verglichen die jeweilige Intensität I_{θ} unter dem Streuwinkel θ mit derjenigen, welche senkrecht zur Primärstrahlung besteht ($I_{\frac{\pi}{2}}$); damit die Absorption der Streustrahlung unter

diesen beiden Winkeln die gleiche ist, wurde die als Strahler dienende Platte jedesmal so gedreht, daß ihre Normale den Winkel zwischen den beiden Richtungen halbierte (Abb. 31 a). Dagegen stellten CROWTHER²⁾ und OWEN³⁾ die Platte senkrecht zur Primärstrahlung (Abb. 31 b) und korrigierten für die Absorption im Strahler nach einer leicht abzuleitenden Formel. Ein anderes, ebenfalls von CROWTHER⁴⁾ angewandtes Verfahren bestand darin, die Platte bei jeder Ablesung so einzustellen, daß ihre Normale den Winkel zwischen Primär- und Streurichtung halbiert (Abb. 31 c). Hierbei ist der Gesamtweg, welchen ein gegebener Strahl in der Primär- + Sekundärstrahlung im Strahler zurücklegt, unabhängig davon, in welcher Tiefe der Platte der Strahl gestreut wird; da außerdem die Streustrahlung praktisch ebenso absorbierbar ist wie der Primärstrahl, so fällt der Einfluß der Absorption heraus, wenn man das Verhältnis von Primär- zu Streuintensität bildet. Diese älteren Versuche wurden noch mit inhomogener Bremsstrahlung ausgeführt. Dies war insofern ungünstig, als in dem Strahler Filtereffekte auftreten konnten; so waren bei den Messungen von BARKLA und AYRES, welche nicht auf Absorption korrigiert wurden, für Streuwinkel

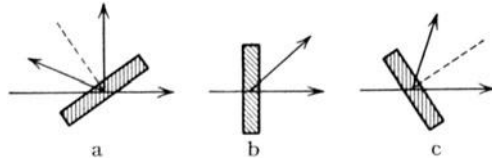


Abb. 31. Anordnungen zur Messung der Streuintensität.

$\theta < \pi/2$ die durch den Strahler ausgefilterten härteren Anteile der Primärstrahlung stärker bevorzugt als für $\theta > \pi/2$, wie die Betrachtung der Abb. 31 a ohne weiteres lehrt. Annähernd homogene Primärstrahlen benutzen erst später JAUNCEY⁵⁾ und HEWLETT⁶⁾ ($MoK\alpha$) sowie FRIEDRICH und BENDER⁷⁾ ($PtK\alpha$). Hierbei hatte der Strahler die Form eines Zylinders, welcher in der Drehachse aufgestellt wurde; die für die Absorption anzubringende Korrektur wurde errechnet.

Die Verteilung der Streuintensität im Innern eines sehr ausgedehnten Körpers (Wasserphantom) wurde vielfach experimentell untersucht; diese Untersuchungen haben vorwiegend praktisches (medizinisches) Interesse⁸⁾. Berechnungen der Streuintensität für ausgedehnte Körper bei gegebenem Streukoeffizienten und gegebener Richtungsverteilung der Streustrahlung führten u. a. GLOCKER und KAUPP⁹⁾ aus; derartige Berechnungen, welche kein direktes physikalisches Interesse bieten, sind meist recht verwickelt, insbesondere wenn man berücksichtigen wollte, daß in ausgedehnten Körpern ein Strahl mehrmals gestreut werden kann; letzterer Punkt ist bisher wenig beachtet worden.

¹⁾ C. G. BARKLA u. T. AYRES, Phil. Mag. Bd. 21, S. 270. 1911.

²⁾ J. A. CROWTHER, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 16, S. 112 u. 177. 1911; Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 86, S. 478. 1912.

³⁾ E. A. OWEN, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 16, S. 161. 1911.

⁴⁾ J. A. CROWTHER, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 16, S. 365. 1911.

⁵⁾ G. E. M. JAUNCEY, Phys. Rev. Bd. 20, S. 405. 1922.

⁶⁾ C. W. HEWLETT, Phys. Rev. Bd. 20, S. 688. 1922.

⁷⁾ W. FRIEDRICH u. M. BENDER, Ann. d. Phys. Bd. 73, S. 505. 1924.

⁸⁾ Ausführliche Literatur bei E. LORENZ u. B. RAJEWSKY, Strahlentherapie Bd. 20, S. 581. 1925.

⁹⁾ R. GLOCKER u. M. KAUPP, Phys. ZS. Bd. 22, S. 200. 1921.

Schon die ersten Versuche zeigten, daß die räumliche Verteilung der Streuintensität insofern erheblich von der theoretischen (Abb. 28) abweicht, als sie nicht symmetrisch in bezug auf die Äquatorebene ist. Insgesamt wird mehr Intensität nach vorn ($\theta < \pi/2$) als nach hinten ($\theta > \pi/2$) gestreut. Für die nach hinten gerichtete Streustrahlung scheinen die Abweichungen von der theoretischen Verteilung nicht groß zu sein, insbesondere hat $I_{\pi}/I_{\frac{\pi}{2}}$ nahe den

theoretischen Wert ²¹⁾. Für $\theta < \pi/2$ ist jedoch die Streuintensität größer, als sie nach dem Betrage der rückwärtigen Intensität sein sollte, und zwar im allgemeinen um so mehr, je kleiner der Streuwinkel ist. Abb. 32 zeigt die von OWEN erhaltenen Verteilungskurven für Papierstrahler. Diese Abbildung zeigt auch, daß die Asymmetrie der Streustrahlung von der Strahlenhärte abhängt; sie ist um so größer, je langwelliger die Strahlung ist. Die früheren Messungen von BARKLA und AYRES schienen zwar die umgekehrte Abhängigkeit anzudeuten; man kann wohl annehmen, daß hierbei der oben erwähnte Filtereffekt störend

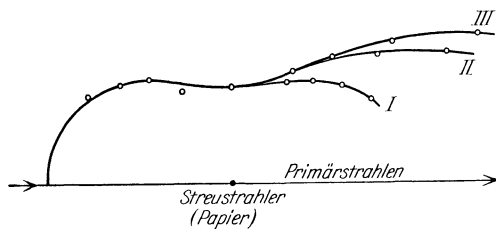


Abb. 32. Richtungsverteilung der Streuintensität (E. A. OWEN).

- I 7 cm Parallelfunkstrecke primär
- II 4,5 „ „ „
- III 2,5 „ „ „

mitgewirkt hat²⁾. Nach OWEN hängt die Asymmetrie auch von der Dicke des Strahlers ab, indem sie mit zunehmender Dicke erst etwas ansteigt, dann wieder abnimmt. Nach CROWTHER³⁾ nimmt dagegen die Asymmetrie mit wachsender Dicke des Strahlers beständig ab. In der Tat ist für einen anfänglichen Anstieg kein einfacher Grund einzusehen. Der Abfall erklärt sich dagegen zwanglos aus dem Auftreten von mehrfach hin und her gestreuten Strahlen, welche naturgemäß die

Asymmetrie ebenso wie die Polarisation verwischen. Schließlich hängt die Asymmetrie auch stark von der Natur des Streustrahlers ab⁴⁾. In Tabelle 20 ist das Intensitätsverhältnis für zwei symmetrisch zur Äquatorebene gelegene Richtungen und für verschiedene streuende Substanzen nach CROWTHER zusammengestellt. Bei den höheratomigen Elementen wurden hierbei sowohl die

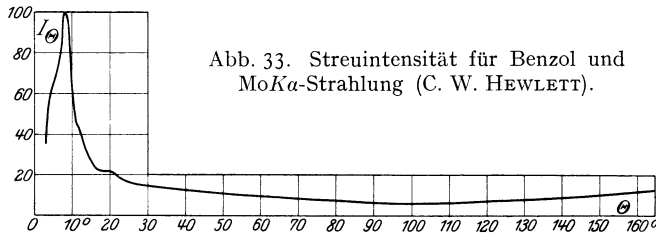
Tabelle 20. Asymmetrie der Streustrahlung und relative Massen-Streustrahlungskoeffizienten (CROWTHER).

Streustrahler	Papier	Al	Ni	Cu	Sn
$\frac{I_{30^\circ}}{I_{150^\circ}}$	1,3	2,8	1,6	1,7	1,7
$\frac{\sigma_s}{\rho}$	0,40	0,42	1,4	1,4	2,2

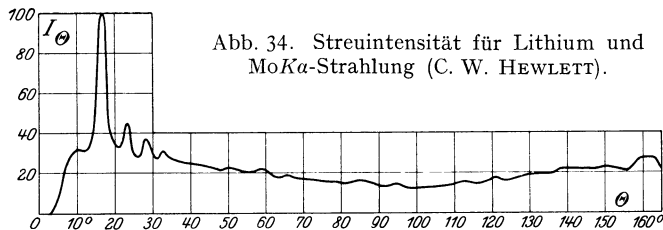
Primär- wie Streustrahlung durch gleichstarke Filter gemessen, so daß die von dem Strahler ausgehende Fluoreszenzstrahlung unterdrückt wurde. Ungeändert bleibt die Intensitätsverteilung, wenn man den Strahler in ein starkes magnetisches oder elektrisches Feld bringt⁴⁾.

1) C. G. BARKLA u. T. AYRES, Phil. Mag. Bd. 21, S. 270. 1911.
 2) Eingehendere Diskussion des Widerspruchs zwischen BARKLA und OWEN bei R. GLOCKER u. M. KAUPP, Ann. d. Phys. Bd. 64, S. 541. 1921.
 3) J. A. CROWTHER, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 16, S. 365. 1911.
 4) J. A. CROWTHER, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 16, S. 188. 1911.

Von den neueren sehr sorgfältigen Messungen von HEWLETT¹⁾, welche noch den Vorzug haben, sich auch über sehr kleine und sehr große Streuwinkel zu erstrecken, zeigen Abb. 33 und 34 Beispiele. Die Kurve für Lithium weist eine



Reihe von Maxima auf; diese sind in Wirklichkeit scharfe Linien, welche nur durch die relativ große Öffnung der Ionisationskammer und die Ausdehnung des Strahlers verbreitert erscheinen; dies sind die durch Kristallreflexion ent-



stehenden Spektrallinien, welche aus den photographischen Aufnahmen nach der Methode DEBYE-SCHERRER bekannt sind. Die kleinen Unregelmäßigkeiten zwischen 10 und 25° in der Benzolkurve führt HEWLETT auf etwas inhomogene Bremsstrahlung zurück, welche der primären MoK α -Strahlung beigemischt war. Entsprechende Resultate erhielten FRIEDRICH und BENDER mit der härteren PtK α -Strahlung.

49. Die Extrastreuung. Die Benzolkurve Abb. 33 zeigt, daß für kleine Streuwinkel der Verlauf der Intensität ein gänzlich anderer ist, als die einfache Theorie (Ziff. 46) erwarten läßt: bei $\Theta = 8,5^\circ$ erreicht sie ein sehr ausgeprägtes Maximum, welches auch nach den kleineren Streuwinkeln hin steil abfällt; für $\Theta = 0$ strebt die Intensität dem Wert 0 zu. Die Erscheinung wurde zuerst am Wachs von FRIEDRICH²⁾ beobachtet, und zwar nach der photographischen Methode. Diese Methode, welche gegenüber der Ionisationsmethode den Vorteil großer Einfachheit hat und auch später vielfach angewandt worden ist, besteht darin, daß man hinter dem Streustrahler und senkrecht zur Primärriichtung eine photographische Platte aufstellt. Man erhält dann um den Durchstoßpunkt herum eine verwaschene, ringförmige Schwärzung. Es scheint, daß mit wenigen Ausnahmen alle sog. amorphen Substanzen diese Erscheinung hervorbringen. Viele Substanzen zeigen auch zwei konzentrische Ringe, von welchen der innere stets bei weitem am deutlichsten hervortritt. Am Benzol (neben anderen Flüssigkeiten) wurden diese Ringe zuerst von DEBYE und SCHERRER³⁾ beobachtet. HÜCKEL, DEBIERNE und WYCKOFF⁴⁾ fanden sie an einer Reihe

¹⁾ C. W. HEWLETT, Phys. Rev. Bd. 20, S. 688. 1922.

²⁾ W. FRIEDRICH, Phys. ZS. Bd. 14, S. 317. 1913.

³⁾ P. DEBYE u. P. SCHERRER, Göttinger Nachr. 1916.

⁴⁾ E. HÜCKEL, Phys. ZS. Bd. 22, S. 561. 1921; A. DEBIERNE, C. R. Bd. 173, S. 140. 1921; R. W. G. WYCKOFF, Sill. Journ. Bd. 5, S. 455. 1923.

weiterer organischer Flüssigkeiten, KYROPOULOS¹⁾ an Quarzglas und gefällter Kieselsäure, KEESOM und DE SMEDT²⁾ u. a. am flüssigen Stickstoff, Sauerstoff und Argon. Nach WYKOFF sind bisher nur zwei amorphe Substanzen bekannt, welche keine Ringe geben, nämlich Quecksilber und Kalium. Der Radius der Ringe hängt nicht nur von der Natur des Streustrahlers, sondern auch von der Strahlenhärte ab. Einige neuere Messungen für den Streuwinkel maximaler Intensität sind in Tabelle 21 und 22 zusammengestellt. Die Ausdehnung der

Tabelle 21. Interferenzringe an Benzol.

$\lambda \text{ \AA}$	θ	$\frac{1}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$	Autor
1,93 (Fe $K\alpha$)	23°39'	0,106	} J. K. MORSE, Phys. Rev. Bd. 22, S. 525. 1923. KEESOM u. DE SMEDT; DEBYE u. SCHERRER HEWLETT
1,75 (Fe $K\beta$)	21°21'	0,106	
1,54 (Cu $K\alpha$)	18°	0,102	
0,71 (Mo $K\alpha$)	8,°5'	0,104	

Ringerscheinung nach der Seite größerer Streuwinkel ist offenbar beträchtlich, denn die Asymmetrie der Intensitätsverteilung ist meist schon in der Nähe der Äquatorebene sehr merklich. Es ist daher vielfach die Sachlage so aufgefaßt

Tabelle 22. Interferenzringe nach KEESOM u. DE SMEDT.

Flüssigkeit	$\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ (Cu $K\alpha$)		$\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ (Mo $K\alpha$)		$2 a_{\text{theor.}} = 1,33 \sqrt[3]{\frac{M}{e}}$
	θ	$2 a (\text{ \AA})$	θ	$2 a (\text{ \AA})$	
Sauerstoff	27°	4,0	12,°5	4,0	4,0
Argon	27	4,0	13,0	3,85	4,1
Benzol	18	6,0 ₅	—	—	5,9
Wasser	29	3,7 ₅	13,44	3,73	3,6
Stickstoff	—	—	11,34	4,42	4,4
Äthylalkohol	22	4,9	—	—	5,2
Äthyläther	19	5,7	—	—	6,2
Ameisensäure	24	4,5	—	—	4,5
Schwefelkohlenstoff	—	—	13,23	3,8	5,2

worden, daß über die normale Streustrahlung, welche die symmetrische Verteilung Abb. 28 aufweist, eine Extrastreuung (excess scattering) gelagert ist, welche praktisch auf Streuwinkel $\theta < \pi/2$ beschränkt ist³⁾. Für gewisse Zwecke ist diese Einteilung nützlich, ein physikalischer Sinn kommt ihr jedoch kaum zu.

50. Die Intensität der Streustrahlung. Relative Streustrahlungskoeffizienten. Kennt man die Form der Richtungsverteilung der Intensität, so genügt es, die Intensität der Streustrahlung für eine einzige Richtung zu messen, um durch Integration der Verteilungskurve die gesamte nach allen Richtungen gestreute Energie S ermitteln zu können. Mißt man dann noch die Primärintensität I_0 in dem gleichen Maß und bestimmt das streuende Volumen V , bzw. dessen Gewicht G , so berechnet sich der Streustrahlungskoeffizient σ_s und der Massen-Streustrahlungskoeffizient σ_s/ρ zu

$$\sigma_s = \frac{S}{I_0 V}; \quad \frac{\sigma_s}{\rho} = \frac{S}{I_0 G}. \tag{56}$$

¹⁾ S. KYROPOULOS, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 99, S. 197. 1917.
²⁾ W. H. KEESOM u. J. DE SMEDT, Amst. Proc. Bd. 25, S. 118. 1922; Bd. 26, S. 112. 1923; Versl. Amst. Bd. 31, S. 87 u. Bd. 32, S. 72. 1923.
³⁾ J. A. CROWTHER, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 16, S. 177. 1911; Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 86, S. 478. 1912.

Der Streukoeffizient σ , welcher die gesamte aus dem Primärbündel durch Streuprozesse ausscheidende Energie angibt, kann nur für längere Wellen mit σ_s identifiziert werden, im allgemeinen ist er größer als σ_s , um so mehr, je stärker der „Comptoneffekt“ in Erscheinung tritt (Ziff. 62).

Die ersten vergleichenden Intensitätsmessungen wurden an leichtatomigen Gasen ausgeführt¹⁾. Das Gas war dabei in einen Kasten eingeschlossen, welchen das Primärbündel durchsetzte; die Streustrahlung wurde mit verhältnismäßig großem Öffnungswinkel ungefähr senkrecht zu Primärrichtung gemessen. Durch passend angeordnete Blenden war falsches Licht von den Kastenwänden usw. ausgeschlossen. CROWTHER wandte eine Kompensationsmethode an, indem er zwei gleiche Vorrichtungen dieser Art benutzte. Der eine Kasten war mit Luft, der andere mit dem jeweils zu untersuchenden Gas gefüllt. Die beiden Ionisationskammern waren auf entgegengesetztes Potential geladen und die Drucke in den Kammern wurden nun so einreguliert, daß das mit beiden Innenelektroden verbundene Elektrometer in Ruhe blieb.

Durch Umrechnung auf gleichen Druck ergab sich dann das relative Streuvermögen des Gases bezogen auf Luft. BARKLAS und CROWTHERS Resultate sind in Tabelle 23 zusammengestellt. Innerhalb der Meßfehlergrenze ergibt sich für die untersuchten Gase das Streuvermögen proportional der Dichte. Nimmt man gleiche Richtungsverteilung der Streuintensität für alle Gase an, so besagt dies, daß der Massen-Streustrahlungskoeffizient von der Natur des Gases unabhängig ist, wie es die THOMSONSche Theorie fordert. Eine deutliche Ausnahme

Tabelle 23. Relatives Streuvermögen der Gase.

Streuendes Gas	$\frac{I_{\pi}}{2}$	$\frac{I_{\pi}}{2}$	Dichte
	CROWTHER	BARKLA	
Luft	1,00	1,00	1,00
H ₂	0,12	0,17	0,07
He	0,16	—	0,14
NH ₃	0,66	—	0,59
N ₂	0,97	—	0,97
O ₂	1,12	—	1,11
N ₂ O	1,53	—	1,53
CO ₂	1,54	1,45	1,53
SO ₂	2,80	2,11	2,2
H ₂ S	—	1,08	1,18
CH ₃ CO ₂ CH ₃ .	2,72	—	2,57

bildet nur Wasserstoff, welcher etwa doppelt so stark streut, als seiner Dichte entsprechen würde. Aber auch diese Abweichung ist ganz im Sinne der Theorie (Ziff. 46). Dies gilt in gewissen Grenzen unabhängig von der Strahlenhärte.

Wie sich aber bald herausstellte, gelten diese einfachen Verhältnisse nur, solange der Strahler aus leichten Elementen besteht. Für höheratomige Strahler wächst das Streuvermögen mit dem Atomgewicht an, und zwar um so stärker, je weicher die Primärstrahlung ist. Dies zeigt Tabelle 24, welche die Messungsergebnisse von BARKLA und DUNLOP²⁾ darstellt. Als Primärstrahlung diente gefilterte Bremsstrahlung, deren mittlere Wellenlänge aus dem Absorptionskoeffizienten berechnet wurde. Auch hier wurde nur $\frac{I_{\pi}}{2}$, die senkrecht zur Primärrichtung gestreute Intensität gemessen. Als Vergleichssubstanz diente Aluminium, dessen Streukoeffizient in dem benutzten Wellenlängenbereich nur schwach von der Primärwellenlänge abhängt. Allerdings ist nach neueren Messungen von BARKLA und SALE³⁾ nicht nur beim Aluminium, sondern selbst beim Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff noch ein sehr leichter Anstieg des Streuvermögens mit der Wellenlänge vorhanden. Die Zahlen der Tabelle 24 deuten darauf hin, daß bei sehr kurzen Wellen der Massen-Streustrahlungs-

¹⁾ C. G. BARKLA, Phil. Mag. Bd. 5, S. 685. 1903; J. A. CROWTHER, Phil. Mag. Bd. 14, S. 653. 1907.

²⁾ C. G. BARKLA u. G. DUNLOP, Phil. Mag. Bd. 31, S. 222. 1916.

³⁾ C. G. BARKLA u. R. SALE, Phil. Mag. Bd. 45, S. 737. 1923.

koeffizient auch für hochatomige Streustrahler von deren Natur unabhängig ist. Dies findet sich bei sehr harten γ -Strahlen bestätigt (Ziff. 74 und 75).

Tabelle 24. Relative Massen-Streustrahlungskoeffizienten, gemessen senkrecht zur Primärri-
chtung (BARKLA u. DUNLOP).

$\lambda_{\text{eff.}}$ Å	$\left(\frac{\sigma_s}{\rho}\right)_{\text{Cu}}$	$\left(\frac{\sigma_s}{\rho}\right)_{\text{Ag}}$	$\left(\frac{\sigma_s}{\rho}\right)_{\text{Sn}}$	$\left(\frac{\sigma_s}{\rho}\right)_{\text{Pb}}$
	$\left(\frac{\sigma_s}{\rho}\right)_{\text{Al}}$	$\left(\frac{\sigma_s}{\rho}\right)_{\text{Al}}$	$\left(\frac{\sigma_s}{\rho}\right)_{\text{Al}}$	$\left(\frac{\sigma_s}{\rho}\right)_{\text{Al}}$
0,96	—	—	5,6	—
0,91	—	3,66	—	—
0,63	2,5	—	—	11,2
0,59	—	—	—	11,5
0,585	2,3	—	—	—
0,52	2,1	—	—	9,0
0,47	1,9	—	—	5,8
0,43	1,5	—	—	4,4
0,38	1,05 ²⁾	—	—	2,85
0,316	1,12	—	—	2,65
0,314	1,07	1,37	—	2,1
0,311	—	—	1,47	—
0,306	—	1,25	—	1,9
0,305	1,05	—	—	1,7

Diese Messungen wurden sämtlich nur bei einem bestimmten Streuwinkel vorgenommen, bei welchem sich die Extrastreuung noch nicht bemerkbar macht; man kann also sagen, daß diese Messungen sich nur auf die normale Streuung beziehen. Dagegen ermittelte CROWTHER¹⁾ die gesamte nach allen Richtungen gestreute Energie in ihrer Abhängigkeit von der Natur des Strahlers mit Benutzung der experimentell bestimmten Verteilungskurven. Seine Resultate zeigt Tabelle 20, welche die Werte von σ_s/ρ in willkürlichen Einheiten darstellt. Auch hier zeigt sich also bei den höheren Ele-

menten ein starker Anstieg des Streustrahlungskoeffizienten mit dem Atomgewicht.

51. Absolutwerte des Streustrahlungskoeffizienten. Nach der oben bereits angeführten Gleichung (56) bestimmten BARKLA und SADLER²⁾ erstmalig Absolutwerte des Massen-Streustrahlungskoeffizienten durch Vergleich der Streuintensität mit der Primärintensität bei 90° Streuwinkel. Für leichte Atome hat hier nach σ_s/ρ den Wert 0,2, und hieraus errechnete BARKLA³⁾ für diese Elemente Elektronenzahlen, welche etwa die Hälfte des Atomgewichts betragen. In der Tat führt diese Annahme ja auf die Näherungsgleichung (53). So lieferten also die Zerstreuungsmessungen an Röntgenstrahlen bereits wichtige Aufschlüsse über den Atombau, als die neueren exakten Methoden zu dessen Erforschung noch nicht bekannt waren. Mit zunehmendem Atomgewicht zeigte sich wieder der Anstieg von σ_s/ρ , für Cu und Ag wurden die Werte 0,4 bzw. 1,5 gemessen.

HEWLETT bestimmte in seiner oben bereits angeführten Arbeit den Massen-Streustrahlungskoeffizienten durch Integration der genau aufgenommenen Verteilungskurve (Abb. 33 und 34) und sehr sorgfältige Messung der auf den Strahler auffallenden Primärenergie. Letzterer Teil der Messung ist insofern schwierig, als die auffallende Primärenergie außerordentlich viel größer ist als die Streuenergie, welche durch den kleinen, der Öffnung der Ionisationskammer entsprechenden Raumwinkel gesandt wird. Um daher die beiden Energiebeträge vergleichen zu können, muß die Primärenergie durch Blenden, rotierende Sektoren od. dgl. in meßbarer Weise reduziert werden. HEWLETTS Ergebnisse zeigt Tabelle 25. Diamantsplitter und Graphit gaben in guter Übereinstimmung miteinander den theoretischen Wert für Kohlenstoff, was besonders insofern bemerkenswert ist, als die Verteilungskurven deutliche Linieninterferenzen auf-

¹⁾ J. A. CROWTHER, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 16, S. 365. 1911.

²⁾ C. G. BARKLA, Phil. Mag. Bd. 7, S. 543. 1904; C. G. BARKLA u. C. A. SADLER, Phil. Mag. Bd. 17, S. 739. 1909.

³⁾ C. G. BARKLA, Phil. Mag. Bd. 21, S. 648. 1911.

wiesen (ähnlich Abb. 34); diese „reflektierte“ Intensität ist also in den gemessenen Koeffizienten eingerechnet; trotzdem ist dieser unabhängig von der Kristallform. Auch Lithium gibt trotz seiner erkennbar kristallinen Struktur nahe den theoretischen Wert. Die Werte für die drei Flüssigkeiten sind merklich zu groß, was möglicherweise in Verunreinigungen, welche Fluoreszenzstrahlung aussenden, seinen Grund hat.

Ein anderes Meßprinzip, welches die Aufnahme der Verteilungskurve für die Streuintensität entbehrlich macht, benutzte STATZ¹⁾. Bringt man eine Hohlkugel aus dem zu untersuchenden Material und von der kleinen Dicke D in ein homogenes Strahlungsfeld von der Intensität I_0 , so besteht im Zentrum die Streuintensität $I_0 \sigma_s D$, unabhängig von der Form der Richtungsverteilung der Streuintensität. Andererseits wird die Primärintensität um den Betrag μD geschwächt, so daß insgesamt die Intensität $I_0 (1 - \mu D + \sigma_s D)$ herrscht. Mißt man also mittels einer kleinen Ionisationskammer, deren Empfindlichkeit nicht von der Strahlenrichtung abhängen darf, die Intensität einmal ohne, dann mit umgebender Kugelhülle, so läßt sich aus dem Verhältnis beider der Ausdruck $\mu - \sigma_s$ ableiten. Bei längeren Wellen, wo $\sigma_s = \sigma$ ist, ist dies der reine Absorptionskoeffizient τ , im allgemeinen ist jedoch

$$\mu - \sigma_s = \tau + \sigma_r, \tag{57}$$

wo σ_r der „Rückstoßkoeffizient“ ist (vgl. Ziff. 1 und 62). Bestimmt man μ gesondert mit einer Anordnung, bei welcher keine Streustrahlung mitgemessen wird (Ziff. 3), so kann man σ_s berechnen. In der Praxis muß man Messungen bei verschiedenen Dicken ausführen und auf unendlich kleine Dicke interpolieren. STATZ' Resultate zeigt Tabelle 26. Die benutzten Strahlen sind schon von solcher Härte, daß der Unterschied zwischen σ und σ_s von Bedeutung ist.

Tabelle 26. Schwächungs- und Streustrahlungskoeffizienten (STATZ).

Aluminium			Wasser		
$\lambda_{\text{eff.}} \text{ \AA}$	$\frac{\mu}{\rho}$	$\frac{\sigma_s}{\rho}$	$\lambda_{\text{eff.}} \text{ \AA}$	$\frac{\mu}{\rho}$	$\frac{\sigma_s}{\rho}$
0,082	0,137	0,130	0,161	0,188	0,185
0,173	0,227	0,161	0,240	0,215	0,206
0,225	0,309	0,147	0,285	0,237	0,170
0,373	0,820	0,156	0,501	0,491	0,201
0,458	1,44	0,26			

Eine andere Meßanordnung, die zuerst von ISHINO für γ -Strahlen benutzt wurde (Ziffer 75), besteht darin, daß man Platten aus dem zu untersuchenden Material vor und hinter die Ionisationskammer stellt und so getrennt die gesamte nach vorne und hinten ausgesandte Streustrahlung mißt²⁾.

52. Der Streukoeffizient. Ein Mittel, um den Streukoeffizienten σ zu bestimmen, besteht darin, daß man aus dem Schwächungskoeffizienten μ die einzelnen Summanden $\tau + \sigma$ unter gewissen Annahmen über deren Abhängigkeit von der Wellenlänge ableitet. Vielfach ist die Gleichung (2) oder (3) dahin ausgedeutet worden, daß der erste Summand den Absorptionskoeffizienten, der

¹⁾ W. STATZ, ZS. f. Phys. Bd. 11, S. 304. 1922.

²⁾ M. BLAU u. K. ALTENBURGER, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 200. 1924.

zweite, von λ unabhängige, den Streukoeffizienten darstellt. In dieser allgemeinen Form ist dies sicher nicht zulässig, denn der Streukoeffizient hängt ja im allgemeinen nicht unbeträchtlich von der Wellenlänge ab. Wohl aber kann man aus dem ersten Glied der Schwächungsformel den Absorptionskoeffizienten τ ungefähr abschätzen und entscheiden, ob dieser überhaupt einen merklichen Beitrag zur Gesamtschwächung liefert, ob also nicht μ mit σ praktisch identisch ist. Allenfalls kann man auch τ in Gestalt einer kleinen Korrektur in Abzug bringen. Auf diese Weise kann man also den Streukoeffizienten für kurze Wellen und leichtatomige Substanzen ermitteln. Dies ist bisher das einzige Mittel, für kurze Wellen, wo man mit einem Unterschied zwischen σ und σ_s rechnen muß, σ zu bestimmen, während man ja für längere Wellen beide Größen identifizieren kann. Auf diesem Wege kommt man nun zu dem wichtigen Resultat, daß mit abnehmender Wellenlänge der Streukoeffizient mehr und mehr unter den klassischen Wert σ_0 sinkt (vgl. Abb. 43); bei harten γ -Strahlen beträgt er nur noch $\frac{1}{4} \sigma_0$. Andererseits kann man für Wasserstoff für das ganze eigentliche Röntgengebiet unbedenklich $\sigma = \mu$ annehmen, da ja die Ionisationsmessungen gezeigt haben, daß die Absorption in Wasserstoff äußerst gering ist (Ziff. 25). Nach OLSON, DERSHEM und STORCH¹⁾ nimmt zwischen 1 und 0,2 Å der Massenschwächungskoeffizient für Wasserstoff von etwa 0,5 auf etwa 0,35 ab. Eine genauere Zusammenstellung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse für H_2 findet sich bei G. A. SCHOTT²⁾.

Zusammenfassend läßt sich über den Streukoeffizienten folgendes sagen. Den klassischen Wert besitzt er für die ersten Elemente des periodischen Systems nur in einem Bereich von einigen 0,1 Å. Für die schwereren Elemente ist in der Gegend von 0,5 Å der Streukoeffizient wahrscheinlich ebenfalls nicht sehr weit von dem klassischen Wert entfernt. Mit wachsender Wellenlänge nimmt er zu, und zwar um so stärker, je höher das Atomgewicht ist. Für sehr kurze Wellen endlich wird der Streukoeffizient für alle Elemente mit abnehmender Wellenlänge immer kleiner und strebt wahrscheinlich für $\lambda = 0$ dem Werte 0 zu.

53. Erweiterung der klassischen Streuungstheorie durch Berücksichtigung von Interferenzen. Die in Ziff. 46 gegebene Theorie der Zerstreuung hat als eine der Grundvoraussetzungen, daß die Phasen der von den einzelnen Zerstreuungszentren ausgehenden Streuwellen ungeordnet sind, denn nur dann addieren sich im Mittel die Intensitäten der Elementarwellen nach allen Richtungen hin. Dies ist aber nur möglich, wenn die Zentren nach Zufall im Raume verteilt sind. In der Natur gibt es nun kaum einen Fall, wo dies verwirklicht wäre (außer etwa beim atomaren Wasserstoff), jeder reale Körper stellt in unserem Sinne eine Zwischenstufe zwischen dem idealen amorphen Körper und dem idealen Kristall dar; hierauf lassen sich zwei erfahrungsmäßige Abweichungen von der einfachen Theorie zurückführen, nämlich die Asymmetrie der Streustrahlung [die „Extrastreuung“³⁾] und die Zunahme des Streukoeffizienten über den THOMSONSchen Wert bei langen Wellen. Wegen der räumlichen Abhängigkeit der Zentren voneinander treten nämlich Phasenbeziehungen zwischen den Elementarwellen auf, d. h. es entstehen Interferenzen, und dadurch wird sowohl die Richtungsverteilung, als auch die gestreute Energie beeinflusst. Der Interferenzgedanke wurde in mehr oder weniger bestimmter Form von WEBSTER

¹⁾ A. R. OLSON, E. DERSHEM u. H. H. STORCH, Phys. Rev. Bd. 21, S. 30. 1923.

²⁾ G. A. SCHOTT, Phys. Rev. Bd. 23, S. 119. 1924.

³⁾ Über eine weitere Ursache der Asymmetrie, welche bei kurzen Wellen in Kraft tritt, vgl. Ziff. 62.

und DARWIN¹⁾ ausgesprochen, rechnerisch durchgeführt haben ihn zuerst DEBYE²⁾ und EHRENFEST³⁾.

Die Lagenbeziehungen zwischen den Elektronen, etwa in einer Flüssigkeit, sind mehrfacher Art. Erstens weisen die Elektronen eines einzelnen Atoms schon einen gewissen Grad von Ordnung auf, zum mindesten ist ihre Zahl ganz bestimmt, unterliegt also keinen statistischen Schwankungen. Zweitens haben die Atome einer Molekel gegeneinander bestimmte Lagen. Schließlich sind die Molekeln wieder wegen ihrer endlichen Dimensionen und dichten Packung weit von der Zufallsverteilung entfernt; der Abstand der Schwerpunkte benachbarter Molekeln schwankt in viel engeren Grenzen, als der Zufallsverteilung entsprechen würde. Dieser letztere Punkt, die Lagenbeziehungen zwischen den Molekeln, scheint praktisch meist der ausschlaggebende zu sein. Das allgemeine Problem ist also ein außerordentlich kompliziertes und bisher nicht gelöst.

DEBYE²⁾ hat eine sehr eingehende Theorie entwickelt, welche den Einfluß der Lagenbeziehungen der ersten und zweiten Art zum Gegenstand hat. Das von DEBYE behandelte Problem ist folgendes. Gegeben ist ein aus gleichartigen Atomen zusammengesetzter Körper; jedes Atom soll aus einer gegebenen Zahl p von Elektronen bestehen, welche als starr miteinander verbunden anzusehen sind; die räumliche Lage und Orientierung der Atome soll zufallsmäßig sein. Der Körper wird von einer unpolarisierten Röntgenwelle durchlaufen, und es wird nach der Streuintensität in Abhängigkeit von der Richtung gefragt. Die Grundannahme ist, daß wirklich die Elektronen und nicht etwa die Atomschwerpunkte od. dgl. als Streuzentrum fungieren; diese Annahme scheint durch Beobachtungen über das Reflexionsvermögen der Kristalle einigermaßen gestützt⁴⁾. Da nun die Atome unseres Körpers ungeordnet sind, ihre Beiträge zur Intensität sich also ohne Interferenzen addieren, genügt es, ein einzelnes Atom zu betrachten. Für jedes Elektron wird die klassische (THOMSONSche) Streuwelle nach Amplitude und Phase angesetzt. Ähnlich wie in der Theorie der optischen Beugungsphänomene ergibt sich dann durch Superposition aller Elementarwellen die Amplitude und Intensität der Streuwellen eines Atoms. Weiter ist dann noch über alle möglichen Orientierungen des Atoms zu mitteln. Das Ergebnis dieser ganz allgemein durchzuführenden Rechnung lautet, wenn I die wirkliche Streuintensität eines Atoms, I_{Th} den THOMSONSchen Wert, also das p fache des Ausdruckes (48) bedeutet:

$$I = I_{\text{Th}} \frac{1}{p} \sum_m \sum_n \frac{\sin\left(2ks_{mn} \sin \frac{\Theta}{2}\right)}{2ks_{mn} \sin \frac{\Theta}{2}}.$$

Darin bedeutet Θ wieder den Streuwinkel, s_{mn} den Abstand des n ten vom m ten Elektron, $k = 2\pi/\lambda$ ($\lambda =$ Primärwellenlänge). Beide Summationen sind über alle p Elektronen zu erstrecken. DEBYE spezialisiert das Ergebnis noch für ein einfaches Atommodell, bei welchem die p Elektronen äquidistant auf einem Kreise vom Radius a angeordnet sind. Dann läßt sich eine der beiden Summa-

¹⁾ D. L. WEBSTER, Phil. Mag. Bd. 25, S. 234. 1913; C. G. DARWIN, ebenda Bd. 27, S. 325. 1914.

²⁾ P. DEBYE, Ann. d. Phys. Bd. 46, S. 809. 1915.

³⁾ P. EHRENFEST, Versl. Amst. Bd. 23, S. 1132. 1914.

⁴⁾ P. DEBYE u. P. SCHERRER, Phys. ZS. Bd. 19, S. 474. 1918.

tionen ausführen und es wird

$$I = I_{Th} \sum_{n=0}^{p-1} \frac{\sin\left(4ka \sin \frac{n\pi}{p} \sin \frac{\Theta}{2}\right)}{4ka \sin \frac{n\pi}{p} \sin \frac{\Theta}{2}}. \quad (58)$$

Die \sum stellt den Einfluß der Interferenzen dar. Ihren Verlauf in Abhängigkeit von λ und Θ übersieht man am besten, wenn man die beiden Grenzfälle langer und kurzer Wellen betrachtet.

a) $\lambda \gg a$. In diesem Falle hat jedes Summenglied praktisch den Wert 1, die ganze Summe wird p und

$$I = I_{Th} p, \quad (58a)$$

d. h. die Streuintensität hat zwar die THOMSONSche Richtungsverteilung, ist aber p mal so groß, als sie etwa für ein System von p ungeordneten Elektronen wäre; dies ist ohne weiteres plausibel, für lange Wellen verhält sich ein Atom eben wie ein einziges Streuzentrum mit der Ladung pe und der Masse pm . [Die Ladung geht mit der 4. Potenz, die Masse mit der -2 . Potenz ein; Gleichung (48).]

b) $\lambda \ll a$. Das erste Summenglied ($n = 0$) ist 1 für alle Streuwinkel. Die übrigen Glieder haben für sehr kleine Streuwinkel ebenfalls den Wert 1; mit wachsendem Streuwinkel nimmt ihr Wert jedoch rasch gegen 0 ab, um so schneller, je kleiner λ ist. Daher gilt für nicht zu kleine Streuwinkel

$$I = I_{Th},$$

d. h. der Einfluß der Interferenzen verschwindet. Nur in einem engen Kegel um die Primärrichtung herum treten noch Interferenzen auf. Dieser Kegel ist um so spitzer, je kürzer die Wellenlänge ist. In der Primärrichtung selbst gilt in jedem Falle Gleichung (58a).

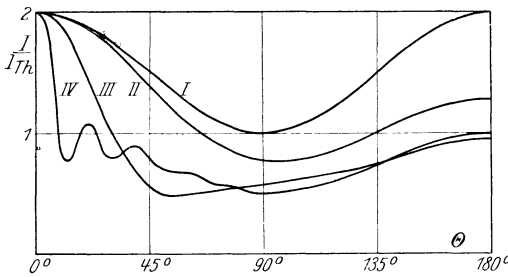


Abb. 35. Theoretische Streuintensität für H_2 (P. DEBYE).

I: $4ka = 0$; II: $4ka = 2,5$; III: $4ka = 10$; IV: $4ka = 40$.

Für den Streukoeffizienten ergibt sich hieraus folgendes. Für sehr kurzwellige Strahlen hat er den klassischen Wert, da die Energie in dem kleinen Interferenzkegel keinen wesentlichen Beitrag liefert. Mit zunehmender Wellenlänge wird der Streukoeffizient im ganzen zunehmen, um bei sehr langen Wellen den p -fachen Wert anzunehmen. Dies ist in der Tat ungefähr das Verhalten, welches der Streukoeffizient experimentell zeigt.

Wie die Richtungsverteilung der Streuintensität sich mit der Wellenlänge ändert, erkennt man aus der Abb. 35, welche den Fall $p = 2$ darstellt; hierfür wird¹⁾

$$I = I_{Th} \left[1 + \frac{\sin\left(4ka \sin \frac{\Theta}{2}\right)}{4ka \sin \frac{\Theta}{2}} \right]. \quad (59)$$

Man sieht, daß unterhalb einer gewissen Wellenlänge die Streuintensität Maxima und Minima aufweist, dabei ist die Intensitätsverteilung unsymmetrisch zur Äquatorebene, und zwar wird in den vorderen Halbraum ($\Theta < \pi/2$) stets mehr

¹⁾ Vgl. auch P. EHRENFEST, Versl. Amst. Bd. 23, S. 1132. 1914.

Energie gestreut als in den hinteren Halbraum ($\Theta > \pi/2$). Auch diese Asymmetrie ist in dem Sinne, wie sie wirklich beobachtet wurde. Jedes Maximum der Verteilungskurven Abb. 35 würde einen Interferenzring bedeuten, dessen Winkelradius mit der Wellenlänge wächst. Läßt man für eine rohe Annäherung die Winkelabhängigkeit von I_{Th} außer Betracht, so tritt jedes Maximum der Streuintensität für einen bestimmten Wert von $k \sin \frac{\Theta}{2}$ ein, daher muß der Radius Θ des Ringes sich mit der Wellenlänge λ ungefähr nach einer Gleichung ändern:

$$\frac{1}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2} = \text{konst.}$$

In Tabelle 21 sind für Benzol die Werte dieses Ausdrucks eingetragen, und es zeigt sich in der Tat angenäherte Konstanz. Die innersten Maxima der Streuintensität glaubte DEBYE anfangs mit den FRIEDRICHschen Ringen identifizieren zu können. Später hat DEBYE seine Theorie angewandt auf die Ringscheinung am Benzol, wobei nunmehr der KEKULÉsche Sechsering die Stelle des Atoms und die sechs Kohlenstoffatome die Stelle der Elektronen als Zerstreuungszentren einnehmen sollten. Auch diese Deutung der Interferenzringe ließ DEBYE später wieder fallen¹⁾.

Kompliziertere Elektronenkonfigurationen wurden in ganz entsprechender Weise behandelt von G. A. SCHOTT²⁾ (ringförmiges Elektron von großem Durchmesser), GLOCKER und KAUPP³⁾ (mehrere gegeneinander bewegte komplanare Elektronenringe), GLOCKER⁴⁾ (Tetraedermodell des Kohlenstoffs), BRAGG, JAMES und BOSANQUET und GLOCKER⁵⁾ (Na- und Cl-Atom), A. H. COMPTON⁶⁾ (konzentrische Elektronenschalen). COMPTON erreichte durch passend gewählte Radien und Besetzungszahlen eine quantitative Darstellung der Ergebnisse von OWEN, sowie BARKLA und DUNLOP, doch weichen diese Elektronenanordnungen erheblich von den auf direkterem Wege ermittelten ab.

Die Aussagen der DEBYEschen Theorie sind in so vieler Beziehung mit dem Experiment in qualitativer Übereinstimmung, daß an der Richtigkeit und Fruchtbarkeit des Interferenzprinzips kein Zweifel bestehen kann. Von dem praktischen Ziel allerdings, welches DEBYE anstrebte, nämlich aus diesen Interferenzerscheinungen den Bau der Atome und der Molekeln zu erschließen, ist man noch weit entfernt. Der Grund hierfür ist vor allem der, daß die Theorie streng nur auf Gase anwendbar ist, wie auch EHRENFEST betonte. Genaue Zerstreuungsversuche in Gasen nach der Methode von FRIEDRICH-DEBYE-SCHERRER bieten aber erhebliche Schwierigkeiten und sind bisher nicht ausgeführt worden. In festen und flüssigen, sog. amorphen Körpern treten weitere schwer exakt zu berechnende Interferenzen auf, welche von den Lagenbeziehungen der dritten Art (s. oben) herrühren, also nicht mehr intraatomar oder intramolekular, sondern intermolekular sind. Welcher Art nun die tatsächlich beobachteten Interferenzringe sind, diese Frage ist heute noch umstritten. KEESOM und DE SMEDT⁷⁾ wenden auf ihre Versuchsergebnisse die Gleichung (59) an und berechnen aus dem Hauptring den Abstand $2a$ zweier Zerstreuungszentren. Es ergibt sich dann meist

¹⁾ P. DEBYE, Nauheimer Vortr. 1920 (nicht veröffentlicht).

²⁾ G. A. SCHOTT, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 96, S. 395. 1920, und spätere Arbeiten.

³⁾ R. GLOCKER u. A. KAUPP, Ann. d. Phys. Bd. 64, S. 541. 1921.

⁴⁾ R. GLOCKER, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 54. 1921.

⁵⁾ W. L. BRAGG, R. W. JAMES u. C. H. BOSANQUET, Phil. Mag. Bd. 44, S. 433. 1922; R. GLOCKER, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 389. 1921.

⁶⁾ A. H. COMPTON, Bull. Nat. Res. Council. Bd. 4, Nr. 20, S. 6. 1922.

⁷⁾ W. H. KEESOM u. J. DE SMEDT, Fußnote 2, S. 384.

eine Strecke, welche mit dem mittleren Molekelabstand gut übereinstimmt, wenn man diesen berechnet nach der Gleichung

$$2 a_{\text{theor.}} = 1,33 \sqrt[3]{\frac{M}{\rho}}$$

(M = Molekulargewicht, ρ = Dichte; vgl. Tabelle 22). Hieraus schließen KEESOM und DE SMEDT, daß der Haupttring auf intermolekulare Interferenzen zurückzuführen ist. Eine deutliche Ausnahme bildet jedoch Schwefelkohlenstoff. Aus dem zweiten Ring berechnet sich ein Abstand, welcher mit dem gaskinetischen Molekeldurchmesser gut übereinstimmt. Abgesehen davon, daß die Anwendung der Gleichung (59) auf flüssige Körper bedenklich erscheint, ist KEESOMs Berechnungsweise auch insofern nicht ganz korrekt, als er die Winkelabhängigkeit von I_{Th} außer acht läßt und das Intensitätsmaximum mit demjenigen des Interferenzfaktors allein identifiziert. Im Gegensatz zu KEESOM vertritt WYCKOFF¹⁾ die Ansicht, daß intramolekulare Interferenzen die Hauptrolle spielen, und bringt hierfür gewichtige Argumente bei. WYCKOFF photographierte die Interferenzringe von einzelnen Flüssigkeiten sowie von Gemischen derselben Flüssigkeiten und zeigte durch Ausphotometrieren der Aufnahmen, daß die Interferenzfigur eines Gemisches sich als Superposition der Figuren der einzelnen Komponenten verstehen läßt. Dies scheint jedenfalls zu zeigen, daß intramolekulare Interferenzen auftreten, schließt aber nicht aus, daß außerdem auch intermolekulare Interferenzen möglich sind. Gelegentlich ist auch die Auffassung vertreten worden, daß die Flüssigkeitsmolekeln in kristallähnlichen Gruppen angeordnet sind, und daß ein gewisser Molekelabstand die Rolle einer Gitterkonstanten spielt²⁾; man kann dies als einen allgemeineren Ausdruck der KEESOMschen Auffassung betrachten, nach welcher ein solcher Flüssigkeitskristallit nur aus zwei Molekeln bestehen würde. Für die Vorstellung der kristallitartigen Molekelgruppen scheint zu sprechen, daß die Streuintensität ähnlich wie bei Kristallen für kleine Streuwinkel dem Werte 0 zustrebt (vgl. Ziff. 49 und 54)³⁾.

54. Zerstreuung durch Kristalle. Ein Kristall, welcher in einem monochromatischen, nahezu parallelen Röntgenbündel so orientiert ist, daß Interferenzen entstehen, zerstreut die Strahlen in zweifacher Weise: einmal in Form eines gerichteten („reflektierten“) Strahlenbündels und außerdem auch diffus. Entsprechendes gilt auch für einen aus Kristalliten von ungeordneter Orientierung zusammengesetzten Körper. Es ist von vornherein klar, daß die in Ziff. 46 skizzierte Theorie auf diese Fälle noch weniger direkt anwendbar ist, als auf Flüssigkeiten. Es ist daher von großem Interesse, experimentell zu entscheiden, ob ein Kristall sich in bezug auf das Zerstreuungsvermögen wesentlich anders verhält als ein amorpher Körper oder nicht, wobei man entweder die gesamte Streustrahlung einschließlich der gerichteten oder nur die diffuse betrachten kann. So einfach diese Fragestellung klingt, ist die Sachlage doch recht verwickelt, denn ein großer Teil der Substanzen, an welchen überhaupt bisher Zerstreuungsuntersuchungen angestellt wurden, besitzt kristallinische Struktur, vor allem die Metalle. Aus diesem Gesichtspunkt ist es schon interessant, daß ein Einfluß kristallinischer Struktur auf das Streuvermögen bisher nicht beobachtet wurde. So hat HEWLETT⁴⁾ für Diamantsplitter, Graphit und Lithium, lauter kristal-

¹⁾ R. W. G. WYCKOFF, Sill. Journ. Bd. 5, S. 455. 1923.

²⁾ E. HUPKA, Die Interferenz der Röntgenstrahlen, S. 18, Braunschweig 1914.

³⁾ Nachtrag bei der Korrektur: M. v. LAUE u. H. MARK (Berl. Ber. 1926, S. 58) zeigten, daß die gewöhnlichen Kristallinterferenzen ausreichen, um die asymmetrische Streuung bei kristallinischen Substanzen und inhomogenen Strahlen qualitativ zu erklären.

⁴⁾ C. W. HEWLETT, Phys. Rev. Bd. 20, S. 688. 1922; s. auch Ziff. 51.

linische Substanzen, in guter Näherung für den Streustrahlungskoeffizienten den Wert gefunden, welcher für die amorphen Substanzen zu erwarten wäre. Wie nun JAUNCEY gezeigt hat (s. weiter unten), ist unter gewöhnlichen Verhältnissen selbst für einen Kristall, welcher auf möglichst starke Reflexion eingestellt ist, die reflektierte Energie höchstens von derselben Größenordnung wie die gesamte diffuse gestreute Energie. Da aber in einem kristallinen Körper nur verhältnismäßig wenige Kristallite reflektieren (bzw. bei inhomogenen Strahlen jeder Kristallit nur einen sehr kleinen Wellenlängenbezirk reflektiert), so kann man annehmen, daß praktisch die ganze von einem solchen Körper gestreute Strahlung diffuser Art ist. Die bisherigen Beobachtungen scheinen hiernach darauf hinzuweisen, daß die diffuse Streuung durch kristalline Körper sich nicht wesentlich von derjenigen durch amorphe Körper unterscheidet.

An Einkristallen ist diese Frage von JAUNCEY¹⁾ geprüft worden. Ein dicker Steinsalz- oder Kalkspatkristall wurde so orientiert, daß er die monochromatische Primärstrahlung ($\text{MoK}\alpha$) in erster oder zweiter Ordnung reflektierte, und die Intensität der Streustrahlung unter verschiedenen Winkeln zum Primärstrahl gemessen. Macht man die vereinfachende Annahme, daß die Streustrahlung im Kristall ebenso absorbierbar ist wie die Primärstrahlung, so kann man daraus die Intensitätsverteilung für einen unendlich dünnen Kristall ableiten. Es zeigte sich, daß diese sich für Streuwinkel $> 50^\circ$ nicht merklich von derjenigen für Glas und Aluminium unterschied (vgl. etwa Abb. 33). Bei kleineren Streuwinkeln verläuft nach JAUNCEY die Kurve für Kalkspat und Steinsalz unter denjenigen für Glas und Aluminium; das hohe Maximum, welches die Kurven Abb. 33 und 34 zeigen, ist für Einkristalle weit flacher und liegt auch bei größeren Streuwinkeln (vgl. Abb. 36), seine Lage hängt jedoch in demselben Sinne von der Wellenlänge ab: je kurzwelliger die Strahlung, um so kleiner wird der Streuwinkel maximaler Intensität. Ob der Kristall in Reflexionsstellung war oder nicht, war ohne merklichen Einfluß auf die Intensität unter einem bestimmten Streuwinkel. Das Verhältnis der Streuintensität zur Primärintensität wurde bei 90° Streuwinkel gemessen; es zeigte sich, daß die Intensität der Streustrahlung nicht sehr verschieden sein kann von derjenigen, welche nach der klassischen Theorie für einen amorphen Körper zu erwarten ist. Somit sprechen auch diese Versuche im ganzen dafür, daß die diffuse Streustrahlung von Kalkspat und Steinsalz sich nicht stark von derjenigen von Körpern wie Glas, Flüssigkeiten usw. unterscheidet.

Bei dem Vergleich der diffusen Energie mit der regulär reflektierten ist zu beachten, daß das Verhältnis beider sehr stark von der Homogenität und Parallelität des Primärbündels und von der Einstellung des Kristalls abhängt. Mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, welche noch durch Kristallreflexion monochromatisiert wurde und einen Öffnungswinkel von etwa 1° hatte, betrug die Energie im reflektierten Strahl etwa das 1,4fache der gesamten diffusen Streuenergie, wenn der Kalkspatkristall auf Reflexion in erster Ordnung eingestellt wurde; hierbei ist jedoch die Verschiedenheit der Eindringungstiefen für die reflektierte und diffuse Strahlung noch nicht berücksichtigt, so daß diese Zahl nicht streng zu nehmen ist. Für die höheren Ordnungen war das Verhältnis kleiner, ebenso wenn die Primärstrahlung weniger homogen war. Diese Resultate zeigen jedenfalls, daß nicht etwa die reguläre Reflexion auf Kosten der diffusen Streustrahlung erfolgt, vielmehr scheint es, daß die Reflexion eine Erscheinung ist, welche unabhängig von der diffusen Streuung ist und sich dieser einfach überlagert. Hierfür spricht ja auch, daß das Schwächungsvermögen eines Kristalls für parallel auffallende monochromatische Strahlung größer ist, wenn der Kristall in Reflexionsstellung ist, als wenn er sonst beliebig orientiert ist (Ziff. 11).

¹⁾ G. E. M. JAUNCEY, Phys. Rev. Bd. 20, S. 405. 1922.

JAUNCEY versuchte noch zu entscheiden, ob die Streuung durch eine Kristallmolekel von deren Orientierung abhängt. Zu diesem Zweck hielt er die primäre Streurichtung fest und drehte den Kristall. Aus der Art der Änderung der Streuintensität schloß JAUNCEY, daß die Orientierung des Kristalls ohne Einfluß auf die Verteilung der Streuintensität von einer solchen Molekel ist, die Kristallmolekel bildet ein isotropes Streuzentrum.

Genauere Absolutmessungen der Streuintensität wurden am Steinsalz von JAUNCEY und MAY¹⁾ ausgeführt. Es wurden dünne Kristallplättchen in der CROWTHERSchen Anordnung Abb. 31 c benutzt. Da in dieser Kristallstellung Reflexion der inhomogenen Beimengung im Primärbündel erfolgt, treten natürlich in der Streurichtung Laue-Interferenzen auf; diese wurden eliminiert, indem

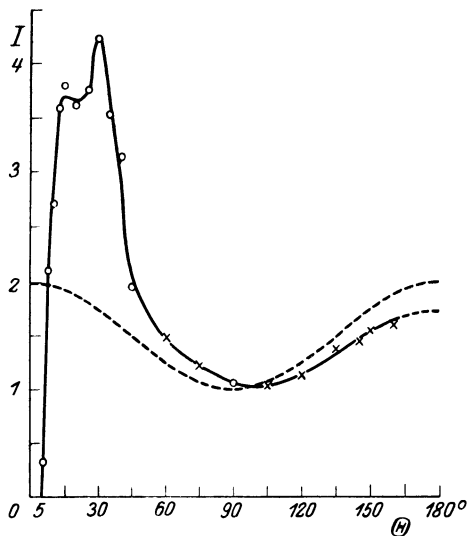


Abb. 36. Streuintensität von einem Steinsalzkristall ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung).

beiderseits der Reflexionsstellung gemessen und auf die Reflexionsstellung interpoliert wurde. Die Ergebnisse zeigt Abb. 36, wo die gestrichelte Kurve die THOMSONSche ist. Man sieht auch hier, daß die Streuintensität nicht sehr verschieden von derjenigen eines idealen amorphen Körpers ist. Der durch Integration gewonnene Massen-Streukoeffizient beträgt 0,23, während der THOMSONSche Wert 0,193 wäre. Die komplizierte Struktur des Maximums rührt von der Inhomogenität der Primärstrahlung her.

Als Besonderheiten, welche die diffuse Streustrahlung von Kristallen und kristallinen Substanzen zeigt, sind folgende zu verzeichnen. Die Streuintensität verschwindet für kleine Streuwinkel völlig, z. B. nach A. R. und W. DUANE²⁾ für Aluminium und 29,35 kV-Bremsstrahlung bei $9^\circ,7$, nach HEWLETT³⁾ für

Graphit und Diamant, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bei 5° bzw. 6° (vgl. auch Abb. 34 und 36). Daß das Intensitätsmaximum für Kristalle bei erheblich größeren Winkeln liegt und flacher ist als bei Flüssigkeiten, wurde bereits erwähnt. Schließlich scheint die diffuse Streuung für gewisse Kristalle einen Temperatureffekt zu zeigen. Ein Steinsalzkristall streut nach JAUNCEY⁴⁾ bei 295°C um etwa 20 bis 30% stärker als bei 17°C ; beim Kalkspat konnte keine Temperaturabhängigkeit des Streuvermögens gefunden werden.

55. Theorie der Zerstreuung in Kristallen. Ein idealer Kristall mit streng gitterförmig angeordneten Zerstreuungszentren würde Röntgenstrahlen ebenso wenig diffus zerstreuen wie sichtbares Licht, denn die elementaren Streuwellen würden sich in jeder Richtung außer derjenigen, welche den LAUESchen Bedingungen genügen, durch Interferenz völlig auslöschen. Es muß also ein Element der Unordnung vorhanden sein, wenn ein Kristall eine merkliche diffuse Streustrahlung liefert. Nach DEBYE⁵⁾ sind schon die Temperaturschwingungen im

¹⁾ G. E. M. JAUNCEY u. H. L. MAY, Phys. Rev. Bd. 23, S. 128. 1924.

²⁾ A. R. u. W. DUANE, Phys. Rev. Bd. 20, S. 86. 1922.

³⁾ C. W. HEWLETT, Phys. Rev. Bd. 20, S. 688. 1922.

⁴⁾ G. E. M. JAUNCEY, Phys. Rev. Bd. 20, S. 421. 1922.

⁵⁾ P. DEBYE, Ann. d. Phys. Bd. 43, S. 47. 1914.

Kristall hierzu ausreichend. Die sehr tiefgehende Theorie von DEBYE, welche an die Theorie der spezifischen Wärme anknüpft und gleichzeitig den Einfluß der Wärmebewegung auf den Charakter der gerichteten Streuung umfaßt, wird in ds. Handb. Bd. XXIV behandelt. Hier sei nur das Resultat für die diffuse Streuintensität I angegeben. Wir bezeichnen mit I_{Th} wieder die „normale“ Streuintensität, d. h. diejenige, welche unter einem bestimmten Streuwinkel Θ bestehen würde, wenn die Atome des Kristalls räumlich ungeordnet wären; dann ist nach DEBYE

$$I = I_{\text{Th}}(1 - e^{-M}),$$

wo M verschiedene Werte hat, je nachdem man eine Nullpunktenergie annimmt oder nicht, nämlich

$$M = \frac{C}{AT_0\lambda^2} (1 - \cos \Theta) \frac{1}{x^2} \int_0^x \frac{\xi}{e^{\xi} - 1} d\xi \quad \text{ohne Nullpunktenergie,}$$

$$M = \frac{C}{AT_0\lambda^2} (1 - \cos \Theta) \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{x^2} \int_0^x \frac{\xi}{e^{\xi} - 1} d\xi \right) \quad \text{mit Nullpunktenergie;}$$

hierin bedeutet:

A das Atomgewicht der Gitteratome,

T_0 die für den Verlauf der spezifischen Wärme des Kristalls „charakteristische Temperatur“,

$x = \frac{T_0}{T}$, wo T die wirkliche Temperatur des Kristalls ist,

$C = \frac{3h^2L}{k} = 0,569 \cdot 10^{-12}$ (h und k : Strahlungskonstanten; L : LOSCHMIDT'sche Zahl pro Mol).

Man sieht, daß für lange Wellen $M \rightarrow 0$ und $I \rightarrow 0$ geht. Ferner wird M um so größer, je höher die Temperatur ist; für sehr hohe Temperaturen wird $M \rightarrow \infty$ und $I \rightarrow I_{\text{Th}}$, der Kristall streut dann wie ein amorpher Körper. Nur in der Nähe der Primärrichtung, also für kleine Θ , ist stets M und damit I sehr klein. Die Versuche von JAUNCEY (Ziff. 54) haben in der Tat beim Steinsalz einen Temperatureffekt ergeben. Auch das Verschwinden der diffusen Streuung bei kleinen Streuwinkeln ist beobachtet worden. Von einer quantitativen Übereinstimmung kann man aber nicht sprechen, z. B. sollte beim Kalkspat mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlen die Streuintensität bei $\Theta = 90^\circ$ nur etwa 0,092 bzw. 0,227 (ohne und mit Nullpunktenergie) der normalen THOMSONSchen betragen, während JAUNCEY sie ungefähr ebenso groß wie diese fand. Auch scheint die Intensitätsabnahme in der Nähe der Primärrichtung erst bei wesentlich kleineren Streuwinkeln zu erfolgen als die DEBYESche Theorie verlangt. Im ganzen scheint es, daß die diffuse Streustrahlung der Kristalle der normalen näherkommt, als die Theorie erwarten läßt, was seinen Grund darin haben dürfte, daß die Temperaturbewegung nicht die einzige Quelle der diffusen Streustrahlung ist¹⁾.

b) Die Quantenstreuung.

56. Die Härteänderung bei der Streuung. Die THOMSONSche Theorie verlangt, daß die Streustrahlung und die Primärstrahlung exakt übereinstimmende Wellenlängen haben, wenigstens solange der Streustrahler ruht. Demgegenüber

¹⁾ L. BRILLOUIN (Ann. de phys. Bd. 17, S. 88. 1922) hat die Gültigkeit der DEBYESchen Theorie der Kristallzerstreuung in Zweifel gezogen.

zeigten schon Beobachtungen von BEATTY¹⁾ an inhomogenen Strahlen und von SADLER und MASHAM²⁾ an homogenen Strahlen, daß die Streustrahlung ein geringeres Durchdringungsvermögen besitzt als die Primärstrahlung. Dies wurde in der Weise festgestellt, daß eine bestimmte Absorptionsfolie nacheinander in den Gang der Primär- und Streustrahlen gestellt wurde; im zweiten Falle ergab sich eine stärkere Schwächung der Streustrahlung als im ersten. Dieser Effekt ist nach SADLER und MASHAM um so ausgeprägter, je härter die Primärstrahlung ist. Bei den harten γ -Strahlen des RaC, wo der Effekt sehr stark auftritt, war er schon vorher aus Untersuchungen von EVE, KLEEMAN, MADSEN und FLORANCE bekannt, und zwar ist nach Untersuchungen von FLORANCE, KOHLRAUSCH und COMPTON der Härteunterschied der gestreuten γ -Strahlen gegen die primären für große Streuwinkel größer als für kleine³⁾. Wird die von homogenen Röntgenstrahlen herrührende Streustrahlung gefiltert, so nähert sie sich in ihrer Härte mehr und mehr wieder der Primärstrahlung, die homogenen Strahlen werden also bei der Streuung inhomogen. KOHLRAUSCH hat durch Analyse der Absorptionskurven der gestreuten γ -Strahlen festgestellt, daß der Bruchteil der Streustrahlung, welcher die gleiche Härte wie die härteste Komponente der Primärstrahlung hat, mit zunehmendem Streuwinkel Θ rasch abnimmt und für $\Theta > \pi/2$ überhaupt nicht merklich ist, während der weichere Anteil der Streustrahlung sich bis $\Theta = \pi$ verfolgen läßt. COMPTON hat diesen Befund bestätigt und vervollständigt, wobei er durch Filterung die härteren Komponenten der primären γ -Strahlung absonderte und diese allein benutzte. Nach COMPTON ist ebenfalls für Streuwinkel $\Theta > \pi/2$ der in bezug auf seine Härte nicht veränderte Bruchteil der Streustrahlen verschwindend gering ($\frac{1}{100}$ und weniger), während er bei $\Theta = 45^\circ$ etwa 3% beträgt. Bei harten Röntgenstrahlen ($\lambda = 0,12 \text{ \AA}$) sind die Werte für 90° : 15%, für 30° : 70%. Bei weicheren Röntgenstrahlen (λ ungefähr $0,5 \text{ \AA}$) sind die Anteile der unveränderten Strahlung noch wesentlich größer. Die Streustrahlung wird also in ihrer Härte um so mehr verändert, je härter die Primärstrahlung und je größer der Streuwinkel ist; dagegen ist nach KOHLRAUSCH und COMPTON die Natur des Streustrahlers nur von geringem Einfluß.

57. Frühere Erklärungsversuche. Anfänglich wurde vermutet, daß das Weicherwerden der Röntgenstrahlen bei der Zerstreung auf sekundäre Einflüsse zurückzuführen ist, daß z. B. von einem inhomogenen Strahlengemisch die weichen Anteile stärker gestreut werden als die harten⁴⁾; dem widersprechen die Versuche von SADLER und MASHAM, welche mit einigermaßen homogenen Strahlen ausgeführt wurden, sowie COMPTONS γ -Strahlenversuche, bei welchen die Streustrahlung sicher weicher war als die weichste in der Primärstrahlung enthaltene Komponente. Auch die Möglichkeit einer neuen charakteristischen Strahlung, welche härter als die K -Strahlung sein sollte (J -Strahlung), ist diskutiert worden⁵⁾.

¹⁾ R. T. BEATTY, Phil. Mag. Bd. 6, S. 14 u. 604. 1907.

²⁾ C. A. SADLER u. P. MASHAM, Phil. Mag. Bd. 24, S. 138. 1912.

³⁾ A. S. EVE, Phil. Mag. Bd. 8, S. 669. 1904; R. D. KLEEMAN, ebenda Bd. 15, S. 638. 1908; J. P. V. MADSEN, ebenda Bd. 17, S. 423. 1909; D. C. H. FLORANCE, ebenda Bd. 20, S. 921. 1910; Bd. 27, S. 225. 1914; J. A. GRAY, ebenda Bd. 26, S. 611. 1913; K. W. F. KOHLRAUSCH, Wiener Ber. Bd. 126, S. 705. 1917; Bd. 128, S. 853. 1919; Phys. ZS. Bd. 21, S. 193. 1920; A. H. COMPTON, Phil. Mag. Bd. 41, S. 749. 1921.

⁴⁾ D. C. H. FLORANCE, a. a. O.; A. H. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 14, S. 20. 1919; K. W. F. KOHLRAUSCH, a. a. O.

⁵⁾ J. LAUB, Ann. d. Phys. Bd. 46, S. 785. 1915; J. A. CROWTHER, Phil. Mag. Bd. 42, S. 719. 1921; C. G. BARKLA, mehrere Arbeiten in Phil. Mag. — Das von BARKLA behauptete „J-Phänomen“ hat seinen Charakter im Laufe der Zeit gewandelt, ohne bestimmtere Formen anzunehmen. Auch heute noch muß BARKLA sagen, daß er die Bedingungen, unter denen das Phänomen auftreten soll, nicht in der Hand hat; eine Bestätigung von anderer Seite steht ebenfalls noch aus.

Diese Erklärung ist deshalb hinfällig, weil die Härte dieser Strahlung durchaus nicht für den Strahler charakteristisch, sondern durch die Primärhärte bestimmt ist¹⁾. Schließlich hat COMPTON²⁾ auch eine von CROWTHER³⁾ zur Erklärung der Asymmetrie der Streustrahlung bereits herangezogenen Hypothese vorgeschlagen, daß nämlich im Strahler Photoelektronen entstehen, welche Bremsstrahlung erzeugen. Daß eine solche „tertiäre“ Bremsstrahlung in der Tat notwendig weicher als die Primärstrahlung sein muß, zeigt eine einfache Überlegung. Ist ν_0 die Schwingungszahl in der Primärstrahlung, so ist die Energie eines im Strahler ausgelösten Photoelektrons nach der EINSTEINSchen Gleichung (17):

$$E = h(\nu_0 - \nu_s),$$

wenn ν_s die Schwingungszahl der Absorptionskante ist. Dieses Elektron erzeugt bei seiner Bremsung im Strahler selbst ein kontinuierliches Spektrum, dessen kurzwellige Grenze ν nach dem DUANE-HUNTSchen Gesetz (vgl. S. 439) gegeben ist durch:

$$E = h\nu,$$

woraus folgt:

$$\nu = \nu_0 - \nu_s$$

oder in Wellenlängen umgerechnet:

$$\lambda - \lambda_0 = \frac{\lambda_0^2}{\lambda_s - \lambda_0}. \quad (60)$$

Hiernach wäre im Spektrum der Streustrahlung ein kontinuierliches Band zu erwarten, welches in dem durch (60) gegebenen Abstand auf der langwelligen Seite der Primärlinie beginnt. Die Existenz dieses Bandes ist bis vor kurzem von DUANE und seinen Mitarbeitern⁴⁾ auf Grund von Spektralaufnahmen der Streustrahlung behauptet worden, obwohl sich schwerwiegende Einwände dagegen erheben ließen⁵⁾; so kann z. B. nach der bekannten Kleinheit des Energieumsatzes bei der Entstehung des Bremsspektrums keine meßbare Intensität in dieser Tertiärstrahlung erwartet werden. Neuerdings hat DUANE diese Deutung für das Weicherwerden der Streustrahlung aufgegeben und sich der inzwischen von COMPTON vorgeschlagenen angeschlossen; diese wird unter der folgenden Ziffer besprochen. Es scheint jedoch immer noch möglich, daß die Gleichung (60) in anderer Deutung in einer verallgemeinerten Theorie des „Comptoneffektes“ Platz finden kann (Ziff. 69).

58. Der Comptoneffekt. COMPTON⁶⁾ gelangte durch eine zusammenfassende Betrachtung der an Streustrahlen ausgeführten Absorptionsmessungen zu dem wichtigen Schluß, daß die absolute Wellenlängenvergrößerung, welche Röntgen- und γ -Strahlen bei der Streuung unter 90° erfahren, in einem sehr weiten Bereich unabhängig von der Primärwellenlänge ist, nämlich ganz roh $0,03 \text{ \AA}$. Die direkte Messung dieser Wellenlängenänderung erfolgte durch COMPTON⁷⁾ auf spektroskopischem Wege. Das Prinzip der Versuchsanordnung zeigt Abb. 37, wo T ein Röntgenrohr mit Mo-Antikathode ist und R ein als Streustrahler dienendes Stück Graphit. Die von dem Graphit ausgehende Streustrahlung tritt nach sorgfältiger Ausblendung in ein Kristallspektrometer ein. Die Messung der spektralen Intensität erfolgte mit einer Ionisationskammer. Mit dem gleichen

¹⁾ J. A. GRAY, *Frankl. Inst. Journ.* 1920, S. 643; A. H. COMPTON, *Phys. Rev.* Bd. 18, S. 96. 1921.

²⁾ A. H. COMPTON, *Phil. Mag.* Bd. 41, S. 749. 1921.

³⁾ J. A. CROWTHER, *Proc. Roy. Soc. London (A)* Bd. 86, S. 478. 1912.

⁴⁾ Mehrere Veröffentlichungen in *Proc. Nat. Acad. Amer.*

⁵⁾ Vgl. z. B. A. H. COMPTON, *Phys. Rev.* Bd. 24, S. 168. 1924.

⁶⁾ A. H. COMPTON, *Bull. Nat. Res. Counc.* Bd. 4, Nr. 20, S. 16f. 1922.

⁷⁾ A. H. COMPTON, *Phys. Rev.* Bd. 22, S. 409. 1923.

Spektrometer wurde auch das Spektrum der Primärstrahlen aufgenommen. Beide Spektren zeigten die *K*-Linien des Molybdäns auf einem kontinuierlichen

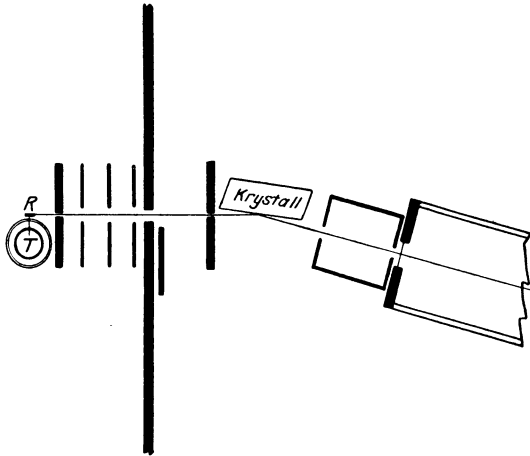


Abb. 37. Versuchsanordnung zum Comptoneffekt.

Untergrund; der Vergleich ergab, daß die Linien in der Streustrahlung um $0,022 \text{ \AA}$ nach der langwelligen Seite gegen die der Primärstrahlen verschoben waren, wenn der Streuwinkel etwa 90° betrug. Weiter untersuchten dann COMPTON¹⁾ und ROSS²⁾, in welcher Weise die Verschiebung vom Streuwinkel abhängt. Dabei trat ein neuer wichtiger Zug der Erscheinung zutage: außer der verschobenen Linie zeigten die Spektrogramme durchweg noch eine Linie, welche ihrer Wellenlänge nach genau mit der Primärlinie übereinstimmte. COMPTONS Messungen, welche wieder nach der Ionisationsmethode ausgeführt wurden, ergaben die in Abb. 38 wiedergegebenen Spektralkurven. Die rechte Hälfte der Abb. 38 unterscheidet sich von der linken nur dadurch, daß ein engerer Spalt gewählt wurde. Deutlich zeigen diese Kurven die unverschobene Linie (links) und daneben eine verschobene, deren Abstand von der unverschobenen mit dem Streuwinkel stetig wächst. Beim Streuwinkel $\pi/2$ beträgt der Abstand $0,024 \text{ \AA}$. Die verschobene Linie ist etwas breiter als die unverschobene, was sich vielleicht nicht allein aus der Divergenz des Primärbündels und der damit verbundenen mangelhaften Definition des Streuwinkels erklärt³⁾. ROSS benutzte

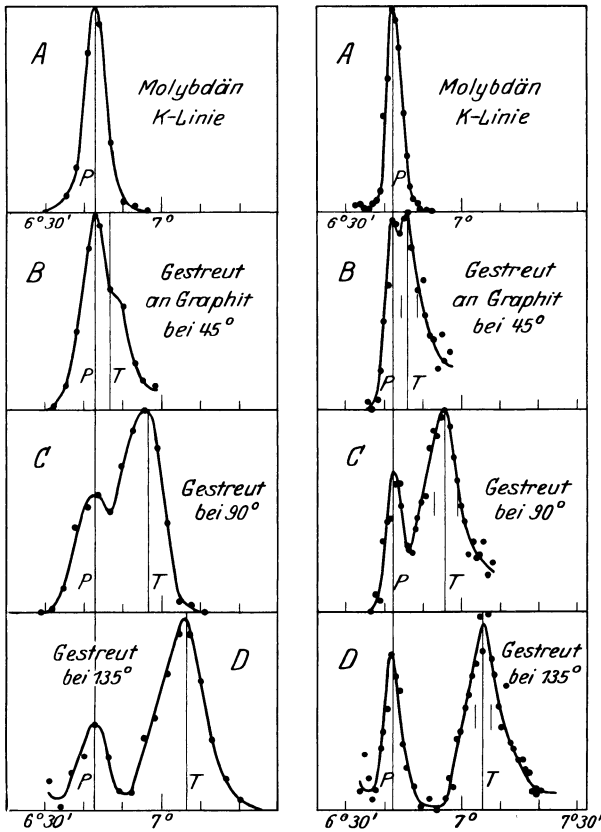


Abb. 38. Comptoneffekt an Graphit.

¹⁾ A. H. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 22, S. 409. 1923.

²⁾ P. A. ROSS, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 9, S. 246. 1923; Phys. Rev. Bd. 22, S. 524. 1923; Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 11, S. 217. 1925.

³⁾ S. K. ALLISON und W. DUANE, Phys. Rev. Bd. 26, S. 300. 1925.

als erster statt der Ionisationskammer als Indikator die photographische Platte. Die Auflösung läßt sich hierbei so weit steigern, daß das K -Dublett sowohl in dem primären als auch in den verschobenen Linien getrennt erscheint [Abb. 39¹⁾]. Der photographische Befund wurde von COMPTON und BEARDEN sowie KALLMANN und MARK²⁾ bestätigt. Nach Versuchen von COMPTON und WOO³⁾ ist die Wellenlängenänderung der $MoK\alpha$ -Strahlung unabhängig vom Material des Strahlers (Li, B, C, H, O, Na, Mg, Al, Steinsalz, Si, S). Auch für die viel härteren Wolfram- $K\alpha$ -Strahlen ist die Wellenlängenänderung die gleiche⁴⁾.

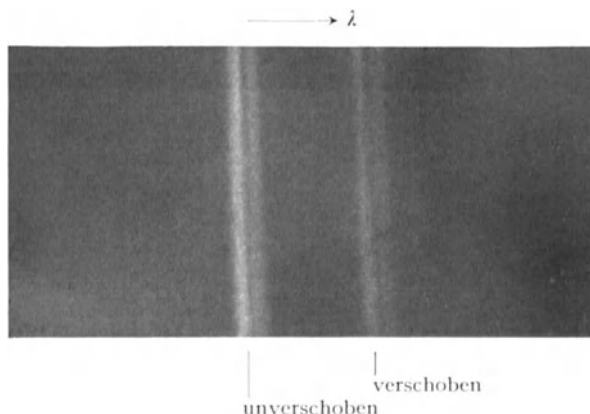


Abb. 39. Comptoneffekt. $ZnK\alpha_1\alpha_2$, unter 95° an Lithium gestreut.

Die Schwierigkeit derartiger Messungen beruht vor allem darauf, daß die an und für sich recht geringe Intensität der Streustrahlung durch die Kristallreflexion noch ganz erheblich reduziert wird. Daher muß der Abstand zwischen dem Brennfleck des Röntgenrohrs und dem Streustrahler möglichst klein gehalten, andererseits aber jede Primärstrahlung und ungewollte Streu- und Sekundärstrahlung vom Spektrographen ferngehalten werden. Die in Abb. 39 wiedergegebene Aufnahme erforderte etwa 200stündige Exposition⁵⁾.

59. Weitere Anomalien bei kurzen Wellen und Versuche zu ihrer Erklärung. Von den Abweichungen, welche der allgemeine experimentelle Befund über die Streuung gegenüber der THOMSONSchen Theorie zeigte, konnte ein Teil auf der Grundlage der klassischen Wellentheorie erklärt werden (Ziff. 53). Unverständlich bleiben aber vom klassischen Standpunkt drei Erscheinungen: 1. das Absinken des Streukoeffizienten unter den klassischen Wert bei kurzen Wellen; 2. die Wellenlängenänderung bei der Streuung; dazu kommt 3., daß bei sehr kurzen Wellen, z. B. den harten γ -Strahlen, die Richtungsverteilung der Streuintensität eine Asymmetrie in demselben Sinne aufweist, wie bei sehr langen Wellen, welche aber allen Anzeichen nach ganz andere Ursachen haben muß als den in Ziff. 53 behandelten Interferenzeffekt. Bei den harten γ -Strahlen des RaC ist diese Asymmetrie so ausgeprägt, daß die rückwärts gestreute Energie nur etwa 15% der vorwärts gestreuten beträgt⁶⁾. KOHLRAUSCH⁷⁾ hat gezeigt, daß DEBYES Interferenztheorie diese starke Asymmetrie nicht zu erklären vermag, ohne mit sicheren Tatsachen z. B. bezüglich der Größenordnung der γ -Wellenlängen in Widerspruch zu geraten. Hinsichtlich der Punkte 1. und 3. versuchten COMPTON

¹⁾ Aufnahme von H. KALLMANN u. H. MARK.

²⁾ A. H. COMPTON u. J. A. BEARDEN, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 117. 1925; H. KALLMANN u. H. MARK, Naturwissensch. Bd. 14, S. 299. 1925.

³⁾ A. H. COMPTON u. Y. H. WOO, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 10, S. 271. 1924; Y. H. WOO, ebenda Bd. 11, S. 123. 1925.

⁴⁾ P. A. ROSS, Phys. Rev. Bd. 25, S. 235. 1925; M. DE BROGLIE, C. R. Bd. 178, S. 908. 1924.

⁵⁾ Über eine sehr lichtstarke Anordnung vgl. J. W. M. DU MOND, Nature Bd. 116, S. 937. 1925.

⁶⁾ M. ISHINO, Phil. Mag. Bd. 33, S. 140. 1917.

⁷⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, Phys. ZS. Bd. 21, S. 193. 1920.

und SCHOTT¹⁾ zunächst die klassischen Grundvorstellungen und das DEBYESche Interferenzprinzip zu retten, indem sie die Hypothese aufstellten, daß die negative Elementarladung im Atom die Form eines kontinuierlichen Ringes, einer Kugel oder Kugelschale annimmt, deren Dimensionen von der Größenordnung kurzer Röntgenwellen sind (10^{-10} bis 10^{-9} cm), so daß ein solches „Elektron“ für diese Wellenlängen nicht mehr als Punktladung wirkt. Die Versuche erschienen zunächst nicht aussichtslos, denn durch die Interferenz der von den einzelnen Teilen dieses Elektrons gestreuten Wellen konnte sowohl die Asymmetrie als auch der unternormale Streukoeffizient qualitativ erklärt werden. Die Frage der Wellenlängenänderung wurde jedoch hierdurch nicht berührt²⁾.

60. Elementare Theorie des Comptoneffektes. So erwies es sich als notwendig, den Boden der klassischen Theorie zu verlassen und nach einer quantentheoretischen Deutung des Comptoneffektes zu suchen. Einen Fingerzeig, in welcher Richtung dies zu geschehen hatte, boten die Erscheinungen der photoelektrischen Elektronenauslösung, bei welchen ja das Versagen der klassischen Theorie schon viel früher und augenfälliger zutage getreten war. Wie der Photoeffekt (neben anderen Erscheinungen) EINSTEIN den Anstoß zur Einführung der Lichtquantenvorstellung gab, ist in Ziff. 17 bereits ausgeführt. Die Anwendung dieser Hypothese auf die Streuung der Röntgenstrahlen wurde gleichzeitig und unabhängig voneinander mit identischen Resultaten von DEBYE und COMPTON³⁾ durchgeführt. Der Erfolg war, daß nicht nur die Wellenlängenänderung, sondern damit eng zusammenhängend auch die übrigen verbleibenden Unstimmigkeiten eine angemessene Deutung erhielten.

Nach dieser Vorstellung ist die Zerstreuung ebenso wie die Absorption ein diskontinuierlicher Vorgang, sie setzt sich aus Elementarprozessen zusammen, welche als voneinander unabhängig betrachtet werden können, und bei welchen jedesmal ein primäres Lichtquant von der Energie $h\nu_0$ und dem Impuls $h\nu_0/c$ beteiligt ist. Der elementare Comptonprozeß kann als ein Stoßprozeß zwischen einem Lichtquant und einem ursprünglich ruhenden freien Elektron aufgefaßt werden. Beim Stoß gibt das Lichtquant einen Teil seiner Energie an das Elektron ab, indem es diesem einen Rückstoß erteilt. Um von der Verminderung der Energie auf die der Frequenz zu kommen, kann man entweder postulieren, daß beide proportional gehen, oder man kann für diese Proportionalität eine Begründung suchen. Faßt man die Energie eines Lichtquants als kinetische Energie eines mit (Quasi-) Lichtgeschwindigkeit bewegten Gebildes von verschwindender Ruhemasse auf⁴⁾, so ergibt sich diese Proportionalität ohne weiteres als Konsequenz der relativistischen Mechanik und des Dopplerprinzips. Damit wird die Analogie zwischen dem Comptonprozeß und einem mechanischen Stoßprozeß vollkommen.

Die nötigen Bestimmungsgleichungen liefern die Erhaltungssätze für die Energie und den Impuls. Es bedeute ν_0 die Frequenz der primären, ν diejenige der unter dem Winkel Θ gestreuten Strahlung; ferner sei m die Ruhemasse, $v = \beta c$ die Geschwindigkeit, $E = mc^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right)$ die Energie, welche das Elektron bei dem Prozeß gewinnt, ϑ der Winkel, unter dem sich das Elektron

1) A. H. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 14, S. 20. 1919; G. A. SCHOTT, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 96, S. 395. 1920.

2) Über noch nicht ganz sichergestellte Polarisationsanomalien vgl. Ziff. 67.

3) P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 24, S. 161. 1923; A. H. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 21, S. 483. 1923.

4) A. EINSTEIN, Phys. ZS. Bd. 18, S. 123. 1917; W. BOTHE, ZS. f. Phys. Bd. 17, S. 137. 1923.

gegen die Primärriichtung bewegt (Abb. 40). Der Energiesatz verlangt:

$$h\nu_0 = h\nu + mc^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right).$$

Da der Impuls eines Lichtquants $= \frac{h\nu}{c}$, derjenige des Rückstoßelektrons $= \frac{m\beta c}{\sqrt{1-\beta^2}}$ ist, so lautet der Impulssatz für die Komponenten in der Primärriichtung

$$\frac{h\nu_0}{c} = \frac{h\nu}{c} \cos \Theta + \frac{m\beta c}{\sqrt{1-\beta^2}} \cos \vartheta,$$

in der Richtung senkrecht zur primären

$$0 = \frac{h\nu}{c} \sin \Theta + \frac{m\beta c}{\sqrt{1-\beta^2}} \sin \vartheta.$$

Diese drei Gleichungen enthalten die vier Variablen $\nu, \beta, \Theta, \vartheta$, so daß eine von diesen als Parameter verfügbar ist. Es ist zweckmäßig, hierfür den Streuwinkel Θ zu wählen, welcher also in Übereinstimmung mit der Erfahrung alle Werte von 0 bis π annehmen kann. Um die Lösung der Gleichungen auf eine bequeme Form bringen zu können, führen wir wieder die aus Ziff. 37 schon bekannte universelle Länge

$$A = \frac{h}{mc} = 0,0242 \text{ \AA} \quad (37)$$

und deren Verhältnis zur Primärwellenlänge λ_0

$$\frac{A}{\lambda_0} = \alpha \quad (22)$$

ein. Dann ergibt sich für die Schwingungszahl der unter dem Winkel Θ gestreuten Strahlung

$$\nu = \frac{\nu_0}{1 + 2\alpha \sin^2 \frac{\Theta}{2}} \quad (61)$$

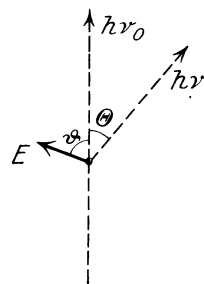
oder, wenn man die Wellenlängen $\lambda = \frac{c}{\nu}$, $\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0}$ einführt:

$$\lambda - \lambda_0 = 2A \sin^2 \frac{\Theta}{2}. \quad (62)$$

Der „Rückstoßwinkel“ ϑ bestimmt sich aus

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{\cot \frac{\Theta}{2}}{1 + \alpha}. \quad (63)$$

Für nicht zu kurze Wellen halbiert hiernach die Rückstoßrichtung angenähert den Winkel zwischen der Primärriichtung und der umgekehrten Streurichtung.



(22) Abb. 40. Der elementare Comptonprozeß.

Die Rückstoßenergie bzw. -geschwindigkeit wird:

$$E = h\nu_0 \frac{2\alpha \sin^2 \frac{\Theta}{2}}{1 + 2\alpha \sin^2 \frac{\Theta}{2}} = h\nu_0 \frac{2\alpha \cos^2 \vartheta}{(1 + \alpha)^2 - \alpha^2 \cos^2 \vartheta}, \quad (64)$$

$$\beta = \frac{2\alpha \sin \frac{\Theta}{2} \sqrt{1 + (2\alpha + \alpha^2) \sin^2 \frac{\Theta}{2}}}{1 + 2(\alpha + \alpha^2) \sin^2 \frac{\Theta}{2}} = \frac{2\alpha(1 + \alpha) \cos \vartheta}{(1 + \alpha)^2 + \alpha^2 \cos^2 \vartheta}. \quad (65)$$

Die Gleichung (62) besagt, daß die Wellenlängenvergrößerung unabhängig von der Primärwellenlänge ist und mit zunehmendem Streuwinkel von 0 bis 2λ wächst; für $\Theta = 90^\circ$ beträgt sie λ . In Abb. 38 sind die theoretischen Lagen der verschobenen Linien eingetragen, und man sieht, daß sie so gut in die experimentellen Intensitätsmaxima fallen, wie man nur irgend erwarten kann.

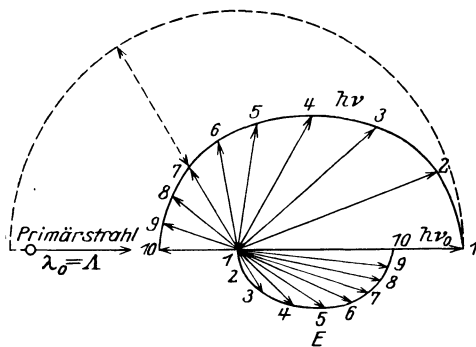


Abb. 41. Polardiagramm zum Comptoneffekt.

COMPTON hat auch seine Absorptionsmessungen an der gestreuten γ -Strahlung zur Prüfung der Theorie herangezogen und unter gewissen Annahmen über den Zusammenhang zwischen Schwächungskoeffizient und Wellenlänge gute Übereinstimmung für verschiedene Streuwinkel gefunden¹⁾.

Zur Übersicht über die Verhältnisse diene die von DEBYE entworfene Abb. 41, welche den Fall $\lambda_0 = \lambda$ darstellt. Das Polardiagramm oberhalb der Horizontalen gibt die Energie des gestreuten Quants in Abhängigkeit vom Streuwinkel Θ , das untere die Rückstoßenergie E in Abhängigkeit vom Rückstoßwinkel ϑ ;

die gleichnumerierte Fahrstrahlen gehören zu dem gleichen Elementarprozeß. Der Radius des gestrichelten Kreises ist gleich $h\nu_0$, der Energie des Primärquants.

Betreffs der Verallgemeinerung der Theorie auf ursprünglich bewegte Elektronen vgl. die unten aufgeführten Arbeiten²⁾. Thermodynamische Gründe sprechen dafür, daß bei sehr großen Strahlungsdichten ($kT \gg h\nu$) der Comptoneffekt kompliziertere Formen annehmen kann, indem mehrere Primärquanten an einem Elementarprozeß beteiligt sind³⁾; eine direkte Prüfung der verschiedenen sich darbietenden Vorstellungen liegt jedoch außerhalb des experimentell Möglichen.

61. Der Comptoneffekt als Dopplereffekt. COMPTON⁴⁾ hat einen wichtigen Zusammenhang aufgedeckt zwischen der Quantenstreuung und der klassischen Streuung an einem bewegten Elektron. Wir denken uns ein Elektron mit der Geschwindigkeit $\bar{v} = \bar{\beta}c$ gleichförmig in der Primärrichtung bewegt und berechnen

¹⁾ Zu demselben Resultat kommt G. HOFFMANN in einer kürzlich erschienenen, ausgedehnten Untersuchung (ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 251. 1926; Anm. b. d. KOEHLER).

²⁾ L. DE BROGLIE, Ann. de phys. Bd. 3, S. 22. 1925; G. WENTZEL, Phys. ZS. Bd. 26, S. 436. 1925.

³⁾ W. PAULI JR., ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 272. 1923; W. BOTHE, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 214. 1924.

⁴⁾ A. H. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 21, S. 483. 1923.

streng klassisch die Wellenlänge der an dem Elektron gestreuten Strahlung; diese wird sich wegen des Dopplereffektes von der Primärwellenlänge um so stärker unterscheiden, je größer \bar{v} ist. Wir denken uns mit dem Elektron ein „gestrichenes“ Koordinatensystem fest verbunden. In diesem System haben Primärwelle, Elektron und Streuwelle die gleiche Schwingungszahl ν' . Die relativistische Gleichung für den Dopplereffekt liefert für die Schwingungszahl ν der Streustrahlung im ruhenden System:

$$\nu = \nu' \frac{\sqrt{1 - \bar{\beta}^2}}{1 - \bar{\beta} \cos \Theta},$$

wo Θ wieder der Streuwinkel im ruhenden System ist. Für die Primärstrahlung (ν_0) gilt offensichtlich der gleiche Ausdruck mit $\Theta = 0$:

$$\nu_0 = \nu' \frac{\sqrt{1 - \bar{\beta}^2}}{1 - \bar{\beta}}.$$

Durch Elimination von ν' aus den letzten beiden Gleichungen folgt:

$$\nu = \nu_0 \frac{1 - \bar{\beta}}{1 - \bar{\beta} \cos \Theta} = \nu_0 \frac{1 - \bar{\beta}}{1 - \bar{\beta} + 2\bar{\beta} \sin^2 \frac{\Theta}{2}}. \quad (65a)$$

Diese Gleichung geht in (61) über, wenn man setzt:

$$\bar{\beta} = \frac{\alpha}{1 + \alpha}. \quad (66)$$

Das wahre Streufeld des ruhenden Elektrons ist also bezüglich der Richtungsabhängigkeit der Wellenlänge äquivalent dem klassischen Streufeld von einem mit der Geschwindigkeit $\bar{\beta}$ in der Primärrichtung bewegten Elektron. $\bar{\beta}$ kann als die „Effektivgeschwindigkeit“ des streuenden Elektrons bezeichnet werden. Sie ist für nicht zu kurze Wellen angenähert gleich der halben maximalen Rückstoßgeschwindigkeit, welche das Elektron wirklich bei $\vartheta = 0$ erreicht.

Eine weitere einfache Bedeutung der Gleichung (66) ist die, daß $\bar{\beta}$ die Geschwindigkeit ist, mit welcher sich der Schwerpunkt des Systems Lichtquant-Elektron vor (und deshalb auch nach) dem Prozeß bewegt. In der Tat ist die Masse des primären Lichtquants $\mu = \frac{h\nu_0}{c^2}$, und da das Elektron ursprünglich ruht, ist die Geschwindigkeit des Schwerpunktes $c \frac{\mu}{\mu + m}$, was nach (22) und (66) mit $\bar{\beta}$ identisch ist. Um also die Wellenlänge der Streustrahlung für alle Richtungen richtig anzugeben, kann man auch sagen, daß nicht das Elektron, sondern der gemeinsame Schwerpunkt von Elektron und Lichtquant als Streuzentrum fungiert. Daraus folgt, daß in einem Koordinatensystem, in welchem der Schwerpunkt ruht [„Normalkoordinatensystem“ nach PAULI¹⁾], keine Wellenlängenänderung bei der Streuung eintritt.

62. Berechnung der Streuintensität, des Streustrahlungs- und Streukoeffizienten. Die in Ziff. 60 gegebene Theorie zeigt nur, was geschieht, wenn ein Quant um einen Winkel Θ abgelenkt wird, sie liefert keinerlei Aussagen über die Wahrscheinlichkeit, daß ein Primärquant abgelenkt wird, sie gibt also über die Intensitätsverhältnisse keinen Aufschluß. Dies hängt augenscheinlich damit

¹⁾ W. PAULI, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 272. 1923.

zusammen, daß die Ladung des Elektrons in die Rechnung überhaupt nicht eingeht. Um diese Lücke auszufüllen, gibt es bei dem gegenwärtigen Stande der Lichtquantentheorie keinen eindeutigen Weg, denn die einzige theoretische Forderung, die zu erfüllen ist, besteht darin, daß unter solchen Umständen, wo die Wellenlängenänderung verschwindet, d. h. für sehr lange Wellen, die Streuintensität die klassische ist. Erst durch tiefergehende Korrespondenzbetrachtungen, wie sie des Zusammenhanges halber erst in Ziff. 72 gebracht werden können, gelangt man zu einigermaßen zwangsläufigen Schlüssen. Bisher sind folgende Ansätze zur Berechnung der Streuintensität gemacht worden.

a) DEBYE¹⁾ nimmt an, daß sich zwar nicht die Streuintensität, wohl aber die Zahl der gestreuten Quanten in jedem Falle klassisch berechnen läßt. Die Zahl der Quanten, welche ein Strahlenbündel von der Intensität I und der Schwingungszahl ν pro Sekunde durch die Einheit des Querschnittes transportiert, ist $\frac{I}{h\nu}$. Bezeichnet also I die wirkliche,

$$I_{\text{Th}} = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 \nu^2} \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2}, \quad (67)$$

die nach Gleichung (48) berechnete Streuintensität, so soll nach DEBYE gelten

$$I = \frac{\nu}{\nu_0} I_{\text{Th}}, \quad (68)$$

denn klassisch gerechnet müßte die Streustrahlung die Schwingungszahl ν_0 der Primärstrahlung haben. Da ferner hiernach die Zahl der pro Sekunde aus dem Primärbündel ausscheidenden Strahlungsquanten gleich der klassisch berechneten sein würde, so müßte der Streukoeffizient σ den klassischen Wert σ_0 haben. Dagegen ist nach (68) die gestreute Intensität für jede Richtung kleiner als die klassische, dasselbe gilt daher auch für die gesamte Energie der Streustrahlung und den Streustrahlungskoeffizienten.

b) COMPTON²⁾ und WOO³⁾ gehen von dem in Ziff. 61 auseinandergesetzten Zusammenhang aus und postulieren, daß ebenso wie die Wellenlänge auch die Intensität der Streustrahlung sich klassisch berechnen läßt, wenn man sich vorstellt, daß das streuende Elektron sich mit der Effektivgeschwindigkeit $\bar{\beta}$ in der Primärstrahlungsrichtung bewegt. Woo verfährt so, daß er von dem mit dem effektiven Streuzentrum mitbewegten Koordinatensystem, in welchem die klassische Intensitätsverteilung bestehen soll, auf das ruhende System transformiert. Man findet so zunächst:

$$I = I_0 \frac{e^4}{c^4 m^2 \nu^2} \frac{(1 - \bar{\beta}^2) (1 - \bar{\beta})^2}{(1 - \bar{\beta} \cos \Theta)^6} \left\{ (1 + \bar{\beta}^2) \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2} - 2 \bar{\beta} \cos \Theta \right\}.$$

I bedeutet hierbei wie gewöhnlich den Absolutbetrag des POYNTINGSchen Vektors. Dieser Ausdruck stellt jedoch noch nicht die wirklich beobachtete Intensität dar. Besteht nämlich die Primärstrahlung aus lauter einzelnen Wellenzügen von der endlichen Länge s_0 , so ist die Länge s des gestreuten Wellenzuges nicht genau s_0 , vielmehr gilt, da die Zahl der Wellenlängen dieselbe sein muß wie in der Primärwelle:

$$\frac{s}{s_0} = \frac{\nu_0}{\nu} = \frac{1 - \bar{\beta} \cos \Theta}{1 - \bar{\beta}}$$

¹⁾ P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 24, S. 161. 1923.

²⁾ A. H. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 21, S. 483. 1923.

³⁾ Y. H. WOO, Phys. Rev. Bd. 25, S. 444. 1925.

nach Gleichung (65 a). Mit diesem Faktor ist also der POYNTINGSche Vektor noch zu multiplizieren, um den mittleren Energiefluß in der Streustrahlung zu erhalten. Setzt man noch β aus (66) ein, so erhält man schließlich:

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} \frac{1 + 2\alpha}{\{1 + \alpha(1 - \cos\Theta)\}^5} \left\{ \frac{1 + \cos^2\Theta}{2} + \alpha(1 + \alpha)(1 - \cos\Theta)^2 \right\} \quad (69)$$

Ohne Rechnung kann man sofort einsehen, daß nach WOOS Ansatz der Streukoeffizient den klassischen Wert σ_0 haben müßte, denn im mitbewegten System ist der aus dem Primärbündel ausscheidende Bruchteil der Energie klassisch zu berechnen, und dieser Bruchteil ist invariant. Dagegen erhält man für den Streustrahlungskoeffizienten σ_s durch Integration von (69) über alle Richtungen:

$$\sigma_s = \sigma_0 \frac{1 + \alpha}{1 + 2\alpha}. \quad (70)$$

c) Eine bereits vor WOO von COMPTON¹⁾ selbst aufgestellte Formel unterscheidet sich von (69) nur durch einen richtungsunabhängigen Faktor:

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} \frac{1}{\{1 + \alpha(1 - \cos\Theta)\}^5} \left\{ \frac{1 + \cos^2\Theta}{2} + \alpha(1 + \alpha)(1 - \cos\Theta)^2 \right\} \quad (71)$$

Die Ableitung der Winkelabhängigkeit ist im Prinzip dieselbe wie bei WOO, doch stellt COMPTON die Zusatzforderung auf, daß für $\Theta = 0$ die Streuintensität mit der klassisch berechneten übereinstimmen soll, mit der Begründung, daß für diesen Streuwinkel kein Elektronenrückstoß stattfindet und auch die Wellenlänge die klassische ist. Der Faktor, welcher (71) von (69) unterscheidet, geht natürlich auch in σ und σ_s ein:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{1}{1 + 2\alpha}, \quad (72)$$

$$\sigma_s = \sigma_0 \frac{1 + \alpha}{(1 + 2\alpha)^2}. \quad (73)$$

Man sieht, daß nach COMPTON ebenso wie nach WOO der Streukoeffizient σ sich vom Streustrahlungskoeffizienten σ_s um einen Faktor

$$\frac{\sigma}{\sigma_s} = \frac{1 + 2\alpha}{1 + \alpha} \quad (74)$$

unterscheidet. Diese Formel, welche allein aus der angenommenen Form der Richtungsverteilung der Streuintensität folgt und daher auch bei den Betrachtungen von Ziff. 72 erhalten bleibt, dürfte wesentlich sicherer sein als eine der Formeln für σ selbst. Die Differenz (σ_r) zwischen σ und σ_s bestreiten natürlich die Rückstoßelektronen. Nur für lange Wellen, wo die Rückstoßelektronen verschwinden, wird $\sigma = \sigma_s = \sigma_0$, wie es die klassische Theorie verlangt.

d) JAUNCEY²⁾ stellt sich auf den Standpunkt einer extremen Korpuskulartheorie der Strahlung und benutzt ein Stoßgesetz zwischen Lichtquant und Elektron, welches im Grenzfall langer Wellen die klassische Intensitätsverteilung liefert. Der Spielraum für Verallgemeinerungen der klassischen Formel ist hier naturgemäß noch größer. Unter der Annahme, daß zwar der wirksame Querschnitt, nicht aber die „Form“ des Elektrons von der Wellenlänge abhängt, findet JAUNCEY eine Intensitätsformel, welche sich nur in den höheren Potenzen

¹⁾ A. H. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 21, S. 483. 1923.

²⁾ G. E. M. JAUNCEY, Phys. Rev. Bd. 22, S. 233. 1923; Bd. 23, S. 313. 1924.

von α von derjenigen COMPTONS unterscheidet. Es lassen sich auch Annahmen formulieren, welche genau zur COMPTONSchen Formel führen.

e) Zu einer weiteren Formel für den Streukoeffizienten gelangt man durch eine eingehendere Verfolgung des Korrespondenzgedankens; vgl. hierüber Ziff. 72.

63. Experimentelle Prüfung der Intensitäts- und Streuformeln. Die Richtungsabhängigkeit der Streuintensität ist weit schwieriger zu messen als diejenige der Wellenlänge. Es können natürlich nur solche praktischen Fälle zur Prüfung der theoretischen Formeln herangezogen werden, wo keine „Extra-streuung“ vorhanden ist (Ziff. 53). Dies ist wahrscheinlich nur bei harten γ -Strahlen praktisch der Fall; jedenfalls lassen vergleichende Messungen von COMPTON¹⁾ darauf schließen, daß bei den praktisch zugänglichen Streuwinkeln die γ -Strahlen keine DEBYE-Interferenzen aufweisen. Die Hauptschwierigkeit liegt aber darin, daß der Intensitätsvergleich verschieden harter Strahlen stets mit beträchtlichen Unsicherheiten behaftet ist. COMPTON²⁾ hat z. B. selbst

darauf hingewiesen, daß unter gewissen praktisch leicht eintretenden Meßbedingungen die unter großem Winkel gestreuten Strahlen wegen ihrer größeren Absorbierbarkeit derartig bevorzugt werden, daß die Asymmetrie der Streuintensität scheinbar verschwindet.

Die Intensität der gestreuten γ -Strahlen unter verschiedenen Streuwinkeln ist besonders von FLORANCE, KOHLRAUSCH und COMPTON³⁾ genauer gemessen worden. COMPTON hat seine Relativwerte auch an die Primärintensität angeschlossen, so daß seine Resultate einen quantitativen Vergleich mit den theoretischen Formeln ermöglichen. Diesen zeigt Abb. 42⁴⁾; als Primärwelle ist diejenige der stärksten Linie des γ -Strahlenspektrums angenommen: $\lambda_0 = 0,0204 \text{ \AA}$.

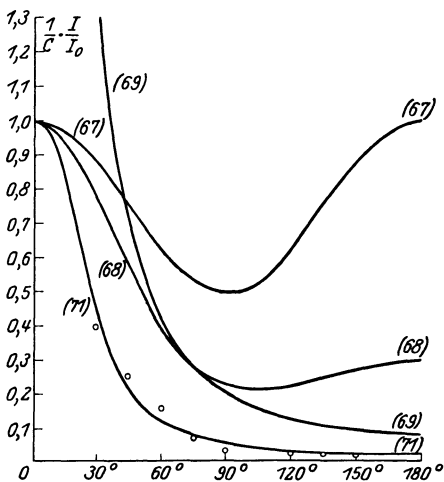


Abb. 42. Streuintensität für harte γ -Strahlen.

Die Kurven sind nach den obigen Ansätzen berechnet und entsprechend bezeichnet. Auch die klassische Kurve (67) ist eingetragen. Die Kreise geben COMPTONS Meßpunkte. Das Ergebnis spricht sehr für die von COMPTON selbst aufgestellte Formel; doch scheint ein endgültiges Urteil hiernach allein noch nicht möglich wegen der schon angedeuteten Schwierigkeiten beim Intensitätsvergleich nach der Ionisationsmethode. Jedenfalls erscheint Woos Formel (69) nicht geeignet, die Erfahrung richtig wiederzugeben. Diese Formel verlangt nämlich bei kleinen Streuwinkeln ein starkes Überschreiten der klassischen Intensität; in diesem Winkelbereich sind aber die Messungen verhältnismäßig sicher, da der Härteunterschied gegen die Primärstrahlung nicht sehr groß ist. Aus den später folgenden Betrachtungen in Ziff. 72 gewinnt man eine Intensitätsverteilung, welche sich von der COMPTONSchen nicht wesentlich unterscheidet.

Für den Streukoeffizienten benutzt COMPTON Schwächungsmessungen von HEWLETT⁵⁾ an Kohle. Der Absorptionskoeffizient τ wird proportional λ_0^3

¹⁾ A. H. COMPTON, Phil. Mag. Bd. 41, S. 770. 1921.

²⁾ A. H. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 21, S. 500. 1923.

³⁾ D. C. H. FLORANCE, K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. H. COMPTON, a. a. O. Fußnote 3, S. 396.

⁴⁾ Nach G. WENTZEL, Phys. ZS. Bd. 26, S. 436. 1925.

⁵⁾ C. W. HEWLETT, Phys. Rev. Bd. 17, S. 284. 1921.

angenommen, aus der Schwächung bei langen Wellen extrapoliert und von dem Schwächungskoeffizienten in Abzug gebracht. Der verbleibende Streukoeffizient σ wird durch die Kreise in Abb. 43 wiedergegeben. Wie in Ziff. 52 ausgeführt, ist solche Reduktion nicht ganz eindeutig durchzuführen, doch für einige 0,1 Å ist τ so klein, daß dies Verfahren wohl einwandfrei ist, und man sieht in der Tat, daß die theoretische Kurve für σ , Gleichung (72) den Verlauf befriedigend wiedergibt. In die Abb. 43 sind auch noch einige von LORENZ und RAJEWSKY¹⁾ entnommene Meßpunkte für sehr harte, gefilterte Bremsstrahlung aufgenommen. Bei 0,02 Å sind die Werte für harte γ -Strahlen in Aluminium nach ISHINO, KOHLRAUSCH und AHMAD und STONER eingetragen (vgl. Ziff. 74). Vielleicht noch etwas besser wird die Streuformel (84) Ziff. 72 befriedigt. Das starke Ansteigen des Streukoeffizienten bei längeren Wellen kann zwanglos auf Extrastreuung zurück-

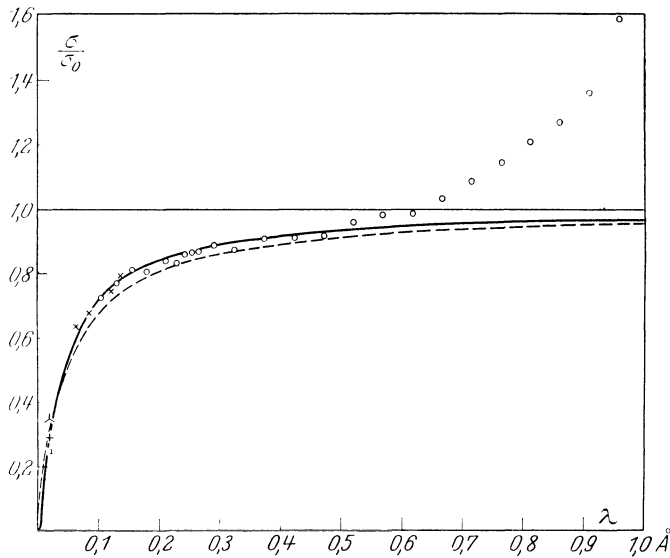


Abb. 43. Der Streukoeffizient des Kohlenstoffs; experimentell: \circ HEWLETT-COMPTON, \times LORENZ und RAJEWSKY, $+$ AHMAD und STONER, Δ ISHINO, \square KOHLRAUSCH; theoretisch: - - - COMPTON [Gleichung (72)], ——— BOTHE [Gleichung (84)].

geführt werden. Damit findet also das Absinken des Streukoeffizienten unter den klassischen Wert eine nahezu²⁾ quantitative Deutung. Dagegen sind die Ansätze von DEBYE und WOO nicht mit dem Experiment vereinbar, da sie auch für kurze Wellen den klassischen Wert des Streukoeffizienten verlangen.

Für den Streustrahlungskoeffizienten σ_s sind wieder nur γ -Strahlendaten verfügbar. Nach Messungen von ISHINO ist für Aluminium und Eisen $\sigma_s/\rho = 0,045$ bzw. 0,042 (Ziff. 75), während sich nach (73) die Werte 0,036 bzw. 0,035 berechnen, $\lambda_0 = 0,02$ Å angenommen; die effektive Wellenlänge mag bei ISHINO etwas größer gewesen sein, wodurch die theoretischen Werte größer würden. Die Übereinstimmung ist jedenfalls befriedigend, besonders wenn man beachtet, daß die klassischen Werte 0,193 bzw. 0,187 sind, also mehrmals größer. Die Ansätze von DEBYE und von WOO geben dagegen deutlich zu hohe Werte für den Streustrahlungskoeffizienten.

¹⁾ E. LORENZ u. B. RAJEWSKI, Strahlentherapie Bd. 16, S. 475. 1924.

²⁾ Es ist nämlich zu beachten, daß von der unverschobenen Linie hierbei keine Notiz genommen ist.

64. Nachweis der Rückstoßelektronen. Die COMPTON-DEBYESche Theorie der Wellenlängenänderung verlangt, daß jeder elementare Streuprozess mit der Aussendung eines Elektrons verbunden ist. Die Energie eines solchen Rückstoßelektrons muß stets kleiner als $h\nu_0$, also kleiner als die Energie eines von der gleichen Primärstrahlung ausgelösten Photoelektrons sein. Die Rückstoßelektronen wurden nach der WILSONschen Nebelmethode von BOTHE in Luft und Wasserstoff und von C. T. R. WILSON¹⁾ in Luft beobachtet. Auf den Luftaufnahmen (vgl. Abb. 18) sieht man außer den verhältnismäßig langen Bahnschleifen der Photoelektronen im Primärbündel selbst kleine, z. T. kommaartige Nebelbildungen, welche die Rückstoßelektronen darstellen. Bei den Wasserstoffaufnahmen sind die Photoelektronen stark zurückgetreten, während die Rückstoßelektronen wohldefinierte Bahnen zeigen. Die Bahnen haben eine aus-

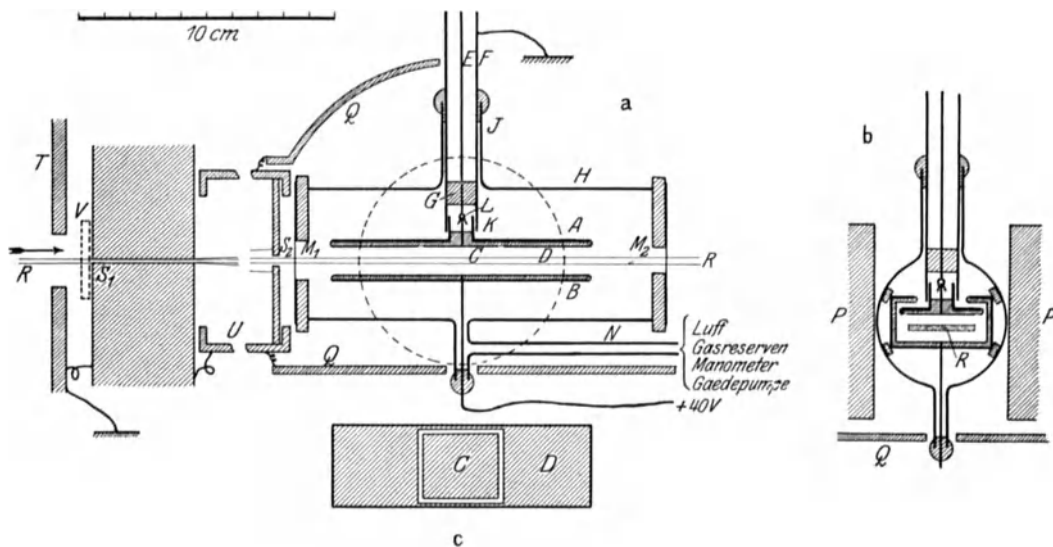


Abb. 44. Ionisationsmessungen an Rückstoßelektronen.

gesprochene Tendenz, nach vorne zu verlaufen, wie es ja aus dem Diagramm Abb. 41 zu erwarten ist.

Auch die Ionisationsmethode ist zum Nachweis und zur Untersuchung der Rückstoßelektronen geeignet²⁾. Das hierbei benutzte Prinzip ist ähnlich dem in Ziff. 14 auseinandergesetzten. Zur Untersuchung von Gasen wurden diese in einen Plattenkondensator AB gebracht, durch welchen ein dünnes Strahlenband in der Mitte zwischen den Platten hindurchgesandt wurde (Abb. 44); es wurde dann die Abhängigkeit der Ionisation vom Druck untersucht. Da durch Schutz Elektroden (D) Vorsorge getroffen war, daß keine von den Gefäßwänden kommenden Sekundärelektronen in den eigentlichen Ionisationsraum (bei C) gelangten, so rührte die ganze gemessene Ionisation nur von den im Gas ausgelösten Photo- und Rückstoßelektronen her. Nimmt man zunächst nur eine Elektronenart von einigermaßen definierter Reichweite an, so wird Proportionalität zwischen Ionisation und Druck bestehen, solange der Druck so hoch ist, daß die Reichweite der Elektronen ganz im Innern des Gefäßes liegt. Ist dagegen der

¹⁾ W. BOTHE, ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 319. 1923 (erst vermutungsweise als Atomstrahlen gedeutet); C. T. R. WILSON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 104, S. 1. 1923.

²⁾ W. BOTHE, ZS. f. Phys. Bd. 20, S. 237. 1923.

Druck so klein, daß die Elektronen zum großen Teil die Gefäßwand erreichen, so wird die Ionisation kleiner, als dieser Proportionalität entsprechen würde (Abb. 45). Für sehr kleine Drücke steigt die Kurve quadratisch an. Bezeichnet p_0 den Grenzdruck, bei welchem der gekrümmte Kurventeil in den gradlinigen einläuft, in Atmosphären gerechnet, $2a$ den Plattenabstand, so ist $p_0 a$ die maximale Transversalkomponente der Reichweite der Elektronen in dem betreffenden Gas bei Atmosphärendruck¹⁾. Abb. 46 zeigt Beispiele der so in Luft mit einem Plattenabstand von 11 mm gewonnenen Kurven. Der Knick in den Kurven beweist das Auftreten von Gruppen sehr kurzer Sekundärstrahlen. Durch Anlegen eines transversalen Magnetfeldes kann man die Knicke zum Verschwinden bringen, indem die Strahlenbahnen soweit zusammengerollt werden, daß sie auch bei kleinen Drücken die Gefäßwand nicht erreichen. Aus der Größe des hierzu nötigen Feldes konnte geschlossen werden, daß die Strahlen wirklich aus Elektronen bestehen. Daß die Kurven Abb. 46 oberhalb des Grenzdruckes nicht geradlinig verlaufen, ist den Photoelektronen zuzuschreiben, welche eine so große Reichweite haben, daß die von ihnen herrührende Ionisation in dem ganzen Meßbereich noch nahezu quadratisch vom Druck abhängt. Für die

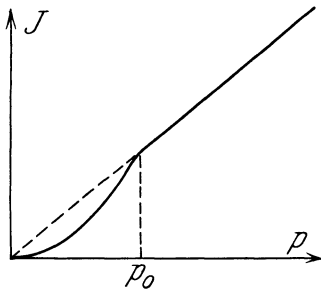


Abb. 45. Abhängigkeit der Ionisation vom Druck.

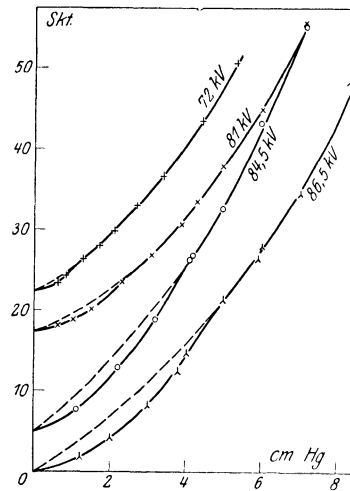


Abb. 46. Druck-Ionisationskurven für Rückstoßelektronen in Luft.

Untersuchung fester Körper diene im wesentlichen die in Ziff. 14 beschriebene Methode, wobei die Strahlen streifend auf die untere Platte der Anordnung Abb. 44 auffielen.

Nach der Ionisationsmethode wurden folgende Substanzen untersucht: Luft, H_2 , He, Al, Graphit, Paraffin; als Primärstrahlung diene dabei gefilterte Bremsstrahlung mit Röhrenspannungen zwischen 60 und 86 kV_{max}.

65. Reichweite der Rückstoßelektronen. Exakte Geschwindigkeitsmessungen sind an Rückstoßelektronen bisher noch nicht durchgeführt worden. Statt dessen wurde die Reichweite der Elektronen in bestimmten Gasen zur Prüfung der Theorie herangezogen. Nach WHIDDINGTON und anderen besteht zwischen Reichweite R und Geschwindigkeit v der Elektronen die einfache Beziehung²⁾

$$R = a v^4, \quad (75)$$

¹⁾ Nimmt man analog wie in Ziff. 14 exponentielle Absorption der Elektronen mit dem Absorptionskoeffizienten κ beim Druck 1 an, so wird der Verlauf der Ionisation durch eine Funktion $p(1 - e^{-\kappa p})$ gegeben; diese hat ganz den Charakter der Abb. 45.

²⁾ Vgl. ds. Handb. Bd. XXIV.

wo a eine Konstante des betreffenden Gases ist. WILSON¹⁾ schreibt statt dessen

$$R = bE^2, \tag{76}$$

wo E die Energie der Elektronen, b eine andere Konstante bedeutet. Für nicht zu große Geschwindigkeiten sind wohl beide Darstellungen gleichwertig. Diese WHIDDINGTONSche Formel ist zwar vielfach bestätigt worden und entbehrt auch nicht der theoretischen Begründung, doch wurden für die Werte der Konstanten je nach der angewandten Untersuchungsmethode stark voneinander abweichende Angaben gemacht.

Nach Gleichung (64) und (76) sollten die unter dem Rückstoßwinkel ϑ ausgesandten Elektronen eine Reichweite

$$R = b \left\{ h\nu_0 \frac{2\alpha \cos^2 \vartheta}{(1 + \alpha)^2 - \alpha^2 \cos^2 \vartheta} \right\}^2 \tag{76 a}$$

haben. Die Reichweite nimmt hiernach mit zunehmendem Rückstoßwinkel sehr schnell ab, in einer Weise, die im zugänglichen Wellenlängenbereich nicht sehr stark von der Wellenlänge abhängt. Die maximale Reichweite wird für $\vartheta = 0$ erreicht und ist

$$R_m = 4b (h\nu_0)^2 \left(\frac{\alpha}{1 + 2\alpha} \right)^2 = 4b m^2 c^4 \left(\frac{\alpha^2}{1 + 2\alpha} \right)^2. \tag{77}$$

Die Transversalkomponente der Reichweite $R_{\perp} = R \sin \vartheta$ erreicht ihr Maximum bei einem bestimmten Rückstoßwinkel ϑ_m , welcher nicht sehr stark von der Primärwellenlänge abhängt; für verhältnismäßig lange Wellen ist ϑ_m derjenige Winkel, für welchen $\cos^4 \vartheta \sin \vartheta$ ein Maximum wird, d. h.

$$\cos^2 \vartheta_m = \frac{4}{5}; \quad \vartheta_m = 26^\circ,6. \tag{78}$$

Die Ionisationsversuche von BOTHE (Ziff. 64) beziehen sich auf die maximale Transversalkomponente der Reichweite. Aus dieser berechnet man durch Division mit $\sin \vartheta_m$ die Reichweite selbst und hieraus die Rückstoßgeschwindigkeit v unter dem Winkel ϑ_m , welche man andererseits aus Gleichung (65) berechnen kann (Tabelle 27). Da die Primärstrahlen inhomogen waren, wurde mit der

Tabelle 27. Geschwindigkeit v der Rückstoßelektronen ($\vartheta = \vartheta_m$) (BOTHE).

Röhrenspannung $k V_{\max}$	v (exp.) $\cdot 10^{-9}$	v_{\max} (ber.) $\cdot 10^{-9}$	$k V$ (ber.)
86,5	6,7	7,8	73
84,5	6,3	7,6	68
81	5,7	7,4	60,5
72	4,7	6,6	49

Grenzwellenlänge des Kontinuums gerechnet, so daß die theoretischen Geschwindigkeitswerte obere Grenzen darstellen, welche allerdings nicht sehr weit über den wirklichen liegen können. Spalte 4 der Tabelle 27 enthält die aus den beobachteten Reichweiten nach der theoretischen Formel rückwärts berechneten wirksamen Röhrenspannungen, welche in der Tat von einer Größe sind, wie man sie nach der spektralen Energieverteilung der Primärstrahlen durchaus erwarten würde.

¹⁾ C. T. R. WILSON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 104, S. 1. 1923.

Die maximale Reichweite R_m bestimmten COMPTON und SIMON¹⁾ nach der WILSONSchen Nebelmethode. Den Vergleich mit der Theorie zeigt Tabelle 28. Zur Berechnung der theoretischen Werte diente Gleichung (77) mit dem von WILSON angegebenen Wert der Konstanten b ; für die Primärwellenlänge wurde der Schwerpunkt des Spektrums der benutzten Bremsstrahlung abgeschätzt. Die Übereinstimmung ist so gut, wie man nach der Unsicherheit der Primärwellenlänge nur irgend erwarten kann, denn R_m ändert sich außerordentlich stark mit der Primärwellenlänge, nämlich ungefähr mit λ_0^{-4} . Diese starke Abhängigkeit bewirkt auch, daß die Rückstoßelektronen erst bei einer Röhrenspannung von etwa $50 \text{ kV}_{\text{max}}$ beobachtbar werden, worauf ihre Reichweite mit steigender Spannung sehr rasch anwächst. Daß auch WILSONS Angaben über die Reichweite der Rückstoßelektronen mit der COMPTON-DEBYESchen Theorie vereinbar sind, zeigten COMPTON und HUBBARD²⁾.

Über die Abhängigkeit der Reichweite von der Rückstoßrichtung liegen Beobachtungen von COMPTON und SIMON¹⁾ an 111 kV -Strahlen in Luft vor. Wie Tabelle 29 zeigt, sind Art und ungefähre Grad der

Abhängigkeit die von der Theorie geforderten. Ähnliche Resultate erhielt SKOBELZYN³⁾ mit harten γ -Strahlen in Luft.

Über die Abhängigkeit der Reichweite vom Material des Sekundärstrahlers geben BOTHERS Ionisationsmessungen einigen Aufschluß (Tabelle 30). Eine starke Abhängigkeit scheint nicht zu bestehen, doch ist ein Gang wohl vorhanden im Sinne abnehmender Reichweite mit zunehmender Ordnungszahl des Strahlers.

66. Zahl und Intensität der Rückstoßelektronen. Da bei einem elementaren Streuprozeß der gleiche Energiebetrag ($h\nu_0$) aus dem Primärbündel ausscheidet wie bei einem elementaren Absorptionsprozeß, so muß das Zahlenverhältnis von Rückstoßelektronen (N_r) zu Photoelektronen (N_p) gleich dem Verhältnis σ/τ des Streukoeffizienten zum

Absorptionskoeffizienten sein, wenn bei jedem Streuprozeß ein Rückstoßelektron entsteht, d. h. wenn keine unverschobene Linie im Spektrum der

Tabelle 28. Maximale Reichweiten R_m der Rückstoßelektronen in Luft (COMPTON u. SIMON).

$\lambda_{\text{eff.}} \text{ \AA}$	R_m (exp.) mm	R_m (ber.) mm
0,71	0	0,06
0,44	0	0,3
0,29	2,5	1,8
0,20	6	6
0,17	9	12
0,13	24	25

Tabelle 29. Richtungsabhängigkeit der Reichweite und Zahl der Rückstoßelektronen in Luft; $\lambda_{\text{eff.}} = 0,13 \text{ \AA}$ (COMPTON u. SIMON).

Rückstoßwinkel θ	Mittlere Reichweite R (mm)		Zahl N_θ (Proz.)	
	exp.	theor.	exp.	theor.
0 bis 30°	9	11	34	28
30 bis 60°	4	4	39	50
60 bis 90°	0,9	0,3	27	22

Tabelle 30. Maximale Transversal-Reichweiten R_\perp der Rückstoßelektronen; Röhrenspannung $86,5 \text{ kV}_{\text{max}}$ (BOTHE).

Elektronenstrahler	R_\perp (mm) in		
	Luft	H_2	He
H_2 . . .	—	2,3	—
He . . .	—	—	1,3
C . . .	0,3	2,2	—
Luft . . .	0,3	—	—
Al . . .	< 0,25	1,7	—

¹⁾ A. H. COMPTON u. A. W. SIMON, Phys. Rev. Bd. 25, S. 306. 1925.

²⁾ A. H. COMPTON u. J. C. HUBBARD, Phys. Rev. Bd. 23, S. 439. 1924.

³⁾ D. SKOBELZYN, ZS. f. Phys. Bd. 28, S. 278. 1924.

Streustrahlung auftritt. Die Tabelle 31 (nach COMPTON und SIMON) zeigt, daß in Luft die beiden Verhältnisse nahe gleich sind. Da mit abnehmender Wellenlänge der Absorptionskoeffizient sehr stark abnimmt, der Streukoeffizient aber nur langsam, so überwiegen bei weichen Strahlen die Photoelektronen, bei harten dagegen die Rückstoßelektronen. Das gilt nicht nur für die relativen Zahlen, sondern sogar a fortiori auch für die relativen Energien, denn mit abnehmender Wellenlänge nähert sich nach Gleichung (64) die Maximalenergie eines Rückstoß-

Tabelle 31. Zahlenverhältnis der Rückstoß- und Photoelektronen in Luft $\left(\frac{N_r}{N_p}\right)$ (COMPTON u. SIMON).

$\lambda_{\text{eff.}} \text{ \AA}$	N_r	N_p	$\frac{N_r}{N_p}$	$\frac{\sigma}{\tau}$
0,71	5	49	0,10	0,27
0,44	10	11	0,9	1,2
0,29	33	12	2,7	3,8
0,20	74	8	9	10
0,17	68	4	17	17
0,13	72	1	72	32

elektrons immer mehr derjenigen eines Photoelektrons. Von den harten γ -Strahlen muß man hiernach annehmen, daß sie zum mindesten in leichtatomigen Substanzen praktisch ausschließlich Rückstoßelektronen und keine Photoelektronen erzeugen (vgl. Ziff. 76).

Soweit der Streukoeffizient mit der Elektronendichte im Streustrahler proportional geht, muß dasselbe für die Zahl der Rückstoßelektronen gelten. Hiermit ist im Einklang, daß nach BOTHES Schätzung in Wasserstoff und Helium etwa 5- bis 10mal weniger Rückstoßelektronen erzeugt werden als in Luft von gleichem Druck.

Die Häufigkeitsverteilung der Rückstoßelektronen auf die verschiedenen Richtungen ist mit der Intensitätsverteilung der Streustrahlung durch die Gleichung (63) zwangsläufig verbunden. Bezeichnet $N_\Theta d\Theta$ die Zahl der Streuquanten in dem Hohlkegel vom Achsenwinkel Θ und der Dicke $d\Theta$, $N_\vartheta d\vartheta$ die entsprechende Zahl der Rückstoßelektronen, so ist

$$N_\vartheta d\vartheta = N_\Theta d\Theta,$$

wenn ϑ und $d\vartheta$ mit Θ und $d\Theta$ durch Gleichung (63) zusammenhängen. Legt man etwa die COMPTONSche Formel (71) für die Intensitätsverteilung der Streustrahlung zugrunde, so wird bis auf einen konstanten Faktor

$$N_\Theta d\Theta \propto \sin \Theta \cdot \frac{I}{h\nu} d\Theta,$$

wo ν wieder die durch Gleichung (61) gegebene Streuwellenlänge ist, somit

$$N_\vartheta \propto \sin \Theta \cdot \frac{I}{h\nu} \frac{d\Theta}{d\vartheta}.$$

Führt man ϑ statt Θ als Variable ein, so ergibt eine etwas umständliche Rechnung¹⁾:

$$N_\vartheta \propto \frac{(1 + \alpha)^4 \operatorname{tg}^4 \vartheta + (1 + 2\alpha)^2 \sin \vartheta}{\{(1 + \alpha)^2 \operatorname{tg}^2 \vartheta + 1 + 2\alpha\}^4 \cos^3 \vartheta}. \tag{79}$$

Zu derselben Gleichung, nur mit einem anderen Wert der Proportionalitätskonstanten führen auch die Ansätze von Woo [Gleichung (69)] und von FÖRSTERLING-HALPERN (Ziff. 72), da diese dieselbe relative Richtungsverteilung der Streustrahlung ergeben. Die relative Zahl der Rückstoßelektronen, welche in

¹⁾ Vgl. A. H. COMPTON u. J. C. HUBBARD, Phys. Rev. Bd. 23, S. 439. 1924.

das Raumwinkelement $d\Omega$ unter dem Winkel ϑ gegen die Primärstrahlung gesandt werden, berechnet sich hieraus zu $\frac{N_\vartheta d\Omega}{\sin \vartheta}$. Dies noch mit der Energie E eines Elektrons multipliziert [Gleichung (64)], ergibt die „Intensität“ des Elektronenstromes in der Richtung ϑ . Die Intensität fällt mit wachsendem Streuwinkel rasch ab (Abb. 47), so daß der Hauptteil der Rückstoßenergie in der Nähe der Primärrichtung konzentriert ist. Hieraus erklärt sich die vielfach auf Grund experimenteller Ergebnisse vertretene Ansicht, daß die von γ -Strahlen ausgelösten Sekundärelektronen ursprünglich genau die Richtung der Primärstrahlen haben, denn diese Sekundärelektronen sind im wesentlichen nur Rückstoßelektronen.

Ebenso wie die Verteilung auf die verschiedenen Richtungen kann man auch die Verteilung auf die verschiedenen Reichweiten berechnen. Bezeichnet $N_R dR$ die relative Zahl der Elektronen, deren Reichweite zwischen R und $R + dR$ liegt, so gilt:

$$N_R dR = N_\vartheta d\vartheta,$$

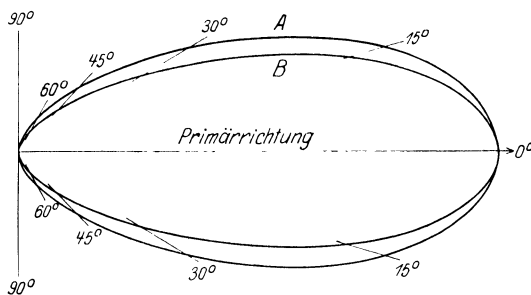


Abb. 47. Räumliche Intensitätsverteilung der Rückstoßelektronen. A: $\lambda = \infty$; B: $\lambda = 0,024 \text{ \AA}$.

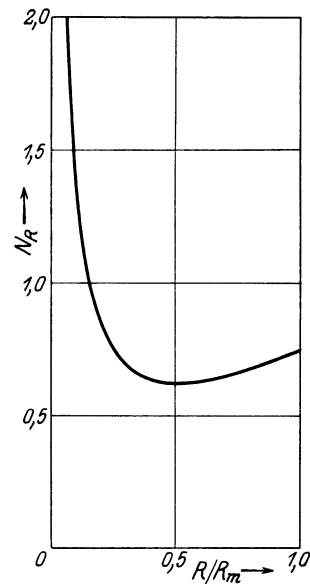


Abb. 48. Verteilung der Elektronenzahlen auf die Reichweiten.

wo R und dR mit ϑ und $d\vartheta$ durch Gleichung (76a) verknüpft sind. Führt man die maximale Reichweite R_m nach Gleichung (77) ein, so ergibt die Ausrechnung mit Benutzung von (79):

$$N_R \sim \sqrt{\frac{R_m}{R}} - 2 + 2 \sqrt{\frac{R}{R_m}}. \quad (80)$$

Demnach ist die relative Häufigkeit der Elektronen, deren Reichweite einen bestimmten Bruchteil der maximalen beträgt, ganz unabhängig von der Primärwellenlänge. Die hiernach berechnete Verteilung der Elektronenzahlen auf die Reichweiten zeigt Abb. 48. Man sieht, daß die meisten Elektronen Reichweiten haben, welche sehr viel kleiner sind als die maximale.

Die Gleichung (80) wurde von COMPTON und SIMON¹⁾ verifiziert. Tabelle 32 zeigt, daß die Unabhängigkeit der Verteilung von der Primärwellenlänge erfüllt ist, und daß die Verteilung mit der theoretischen übereinstimmt, soweit dies bei der verhältnismäßig geringen Zahl der beobachteten Elektronen möglich ist²⁾.

¹⁾ A. H. COMPTON u. A. W. SIMON, Phys. Rev. Bd. 25, S. 306. 1925.

²⁾ Bei der Berechnung der theoretischen Werte der Tabelle 32 wurde graphisch über den Wellenlängenbereich der inhomogenen Primärstrahlung summiert, daher weichen diese Zahlen von Gleichung (80) ab.

Da die Richtungsabhängigkeit der Reichweite ungefähr die theoretische ist, muß hiernach auch die Gleichung (79) erfüllt sein, wie dies in der Tat auch Tabelle 29 zeigt. Besonders bemerkenswert ist, daß COMPTON und SIMON in Übereinstimmung mit der Theorie keine langsamen Elektronen beobachteten, die eine Rückwärts-

Tabelle 32. Verteilung der Rückstoßelektronen auf die Reichweiten (COMPTON u. SIMON).

Reichweite in Bruchteilen der maximalen $\left(\frac{R}{R_m}\right)$	N_R (Proz.)					Mittel	theor.
	0,29 Å	0,20 Å	0,17 Å	0,13 Å			
0 bis 0,2	44	66	60	54	56	53	
0,2 „ 0,4	34	20	26	32	28	22	
0,4 „ 0,6	19	8	4	8	10	14	
0,6 „ 0,8	0	3	5	3	3	8	
0,8 „ 1,0	3	3	5	3	3	3	

komponente gehabt hätten; Entsprechendes zeigte SKOBEŁZYN¹⁾ an γ -Strahlen.

FRICKE und GLASSER²⁾ untersuchten die Ionisationswirkung der Rückstoßelektronen mittels einer kleinen Ionisationskammer, deren Wandmaterial variiert wurde, während Gasfüllung und Primärstrahlung unverändert blieben. Sind die Di-

mensionen der Kammer klein gegen die Reichweite der Elektronen, so ist nach Ziff. 14 die Ionisationswirkung der Photoelektronen proportional k/κ , wo k der Photoemissionskoeffizient, κ der Elektronenabsorptionskoeffizient des Wandmaterials ist. Da nach LENARD κ proportional der Dichte ρ ist, so wird dieser Teil der Ionisation proportional k/ρ . Entsprechendes gilt für die Rückstoßelektronen, so daß die gesamte Ionisation

$$J \propto \frac{k}{\rho} + \frac{\sigma_r}{\rho}$$

ist, wo σ_r wieder den Rückstoßkoeffizienten bedeutet. Da nun k/ρ proportional Z^3 ist, σ_r/ρ dagegen unabhängig von der Ordnungszahl Z , so kann man durch Variation des Wandmaterials die beiden Anteile der Ionisation trennen. Die Übereinstimmung mit der Theorie ist nur größenordnungsmäßig, wie auch kaum anders zu erwarten.

67. Polarisationsanomalien in der Streustrahlung. Die COMPTONSche Streustrahlung zeigt in erster Näherung die klassisch berechnete Polarisation (Ziff. 46)³⁾. Zur genaueren Berechnung der Polarisationsverhältnisse kann wieder COMPTONS Prinzip der Äquivalenz zwischen dem wirklichen Streufeld und dem klassisch berechneten eines bewegten Elektrons dienen (Ziff. 61), welches ja schon mit Erfolg zur Voraussage der Intensitätsverteilung benutzt wurde (Ziff. 62)⁴⁾. Hierzu braucht man nur die Feldgleichungen für einen mit der Geschwindigkeit $\bar{\beta}$ bewegten Oszillator anzusetzen. Der Messung zugänglich ist besonders der Streuwinkel Θ_0 , unter welchem die Streustrahlung linear polarisiert ist, wenn die Primärstrahlung unpolarisiert ist. Die THOMSONSche Theorie für ein ruhendes Elektron würde nach Ziff. 46 einen Polarisationswinkel $\Theta_0 = \pi/2$ liefern. Dasselbe gilt nach COMPTONS Äquivalenzprinzip in Wirklichkeit für einen mit der Geschwindigkeit $\bar{\beta}$ in der Primärstrahlungsrichtung bewegten Beobachter. Derselbe Strahl, welcher diesem bewegten Beobachter linear polarisiert erscheint, ist es auch für den ruhenden Beobachter, aber für diesen ist die Richtung dieses Strahles geändert, er findet eine Aberration. Nach der relativistischen Aberrationsformel gilt jetzt $\cos \Theta_0 = \bar{\beta}$,

¹⁾ D. SKOBEŁZYN, ZS. f. Phys. Bd. 28, S. 278. 1924.

²⁾ H. FRICKE u. O. GLASSER, ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 374. 1924; Amer. Journ. of Roentg. Bd. 13, S. 453. 1925.

³⁾ A. H. COMPTON u. C. F. HAGENOW, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 8, S. 487. 1924; H. KALLMANN u. H. MARK, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 120. 1926.

⁴⁾ W. BOTHE, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 24. 1925.

also nach Gleichung (66):

$$\cos \Theta_0 = \frac{\alpha}{1 + \alpha}. \quad (81)$$

Der Polarisationswinkel Θ_0 ist also kleiner als der klassische ($\pi/2$), und zwar um so mehr, je kurzwelliger die Primärstrahlung ist. Ist die Primärstrahlung linear polarisiert, so verschwindet entsprechend die Streuintensität unter dem Streuwinkel Θ_0 im Azimut des elektrischen Vektors. Die Gleichung (81) wurde zuerst von JAUNCEY¹⁾ aus seiner Korpuskularvorstellung hergeleitet, freilich in etwas weniger bestimmter Form. JAUNCEY und STAUSS²⁾ haben auch bereits Versuche unternommen, um diesen Effekt nachzuweisen, indem sie polarisierte Röntgenstrahlen an Paraffin zerstreuten. Mit $\lambda_0 = 0,25 \text{ \AA}$ fanden sie das Intensitätsminimum in der Streustrahlung bei $\Theta = 87^\circ 30'$ ($\Theta_{0\text{theor.}} = 84^\circ 47'$); mit $\lambda_0 = 0,54 \text{ \AA}$ war keine Abweichung vom klassischen Polarisationswinkel nachweisbar ($\Theta_{0\text{theor.}} = 87^\circ 30'$). Möglicherweise stellen diese Ergebnisse den gesuchten Effekt dar; daß er die theoretische Größe nicht erreicht, mag auf Rechnung des unmodifizierten Anteils der Streustrahlung zu setzen sein.

68. Die unverschobene Linie. Alle bisher vorliegenden Beobachtungen über den Comptoneffekt ergaben außer der gemäß Gleichung (62) verschobenen Linie noch mehr oder weniger intensiv die unverschobene Linie von der Primärwellenlänge. Nach qualitativen Ergebnissen von COMPTON und ROSS³⁾ wächst das Intensitätsverhältnis der verschobenen zur unverschobenen Linie 1. mit zunehmendem Streuwinkel, 2. mit abnehmender Primärwellenlänge, 3. mit abnehmender Ordnungszahl des Streustrahlers⁴⁾. In demselben Sinne lassen sich Absorptionsmessungen von COMPTON⁵⁾ deuten. COMPTON bestimmte, im wesentlichen nach der üblichen Methode (Ziff. 56), die Änderung des Absorptionskoeffizienten in Kupfer, welche Röntgenstrahlen von 0,15 bis 0,71 \AA bei der Streuung an C, Al, Cu, Sn und Pb erfahren; der Streuwinkel wurde dabei zwischen 30 und 105° variiert. Aus der Änderung des Absorptionskoeffizienten wurde eine (fiktive) Wellenlängenänderung abgeleitet, unter der Annahme, daß homogene Strahlen bei der Streuung homogen bleiben. Für harte Strahlen und leichtatomige Strahler ergab sich der theoretische Wert der Gleichung (62), im übrigen lag die gemessene Wellenlängenänderung um so weiter unter der theoretischen, je langwelliger die Strahlung und je hochatomiger der Strahler war. Da aus den Spektralaufnahmen bekannt ist, daß nur eine unverschobene Linie und die entsprechend der Theorie verschobene Linie auftreten können, bedeutet das mehr oder weniger starke Unterschreiten der theoretischen Härteänderung das stärkere oder schwächere Auftreten der unverschobenen Linie. Auch die Ergebnisse über γ -Strahlen ordnen sich nach COMPTON in die angegebene Regel ein; bei der Streuung harter γ -Strahlen am Blei soll sich die unverschobene Linie trotz der kurzen Wellenlänge noch bemerkbar machen, an leichteren Elementen dagegen nicht. Ähnliche Absorptionsversuche wurden von DESSAUER und HERZ⁶⁾ nach einer photographischen Methode ausgeführt; als Strahler diente Paraffin, die Primärwellenlänge betrug 0,39 \AA . Auch hier blieb wegen des Auftretens der

¹⁾ G. E. M. JAUNCEY, Phys. Rev. Bd. 23, S. 313. 1924.

²⁾ G. E. M. JAUNCEY u. H. E. STAUSS, Phys. Rev. Bd. 23, S. 762. 1924.

³⁾ P. A. ROSS, Phys. Rev. Bd. 25, S. 235. 1925; vgl. auch H. KALLMANN u. H. MARK, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 120. 1926.

⁴⁾ Nach G. E. M. JAUNCEY, R. A. BOYD u. W. W. NIPPER (Phys. Rev. Bd. 27, S. 103. 1926) zeigt Mo K-Strahlung, an Bor unter 145 — 150° gestreut, nur die verschobenen Linien (Anm. b. d. Korr.).

⁵⁾ A. H. COMPTON, Phil. Mag. Bd. 46, S. 897. 1923.

⁶⁾ F. DESSAUER u. R. HERZ, ZS. f. Phys. Bd. 27, S. 56. 1924.

unverschobenen Linie die beobachtete Härteänderung merklich gegen die theoretische zurück, bei kleinen Streuwinkeln mehr als bei großen.

Quantitative Angaben über das Intensitätsverhältnis der verschobenen und unverschobenen Linie wurden kürzlich von ROSS gemacht (Tabelle 33); sie wurden durch Ausphotometrieren der Spektralphotogramme gewonnen¹⁾.

Tabelle 33. Comptonverschiebung ($\lambda - \lambda_0$) und Intensitätsverhältnis (R) der verschobenen zur unverschobenen Linie (ROSS).

Streustrahler	Primärstrahlung	Streuwinkel θ	$\lambda - \lambda_0$ 10^{-3} \AA	R
Graphit	Mo $K\alpha$	30°	3 ± 1	0,2
Graphit	Mo $K\alpha$	60°	12,0 ± 0,1	0,95
Graphit	Mo $K\alpha$	90°	23,6 ± 0,3	1,7
Al	Mo $K\alpha$	90°	24,4 ± 0,1	0,7
Al	Mo $K\beta$	90°	24,2 ± 0,1	1,0
S	Mo $K\alpha$	90°	24,0 ± 0,5	0,29
Cu	Mo $K\alpha$	90°	24,4 ± 0,2	0,32
Ag	Mo $K\alpha$	90°	23,8 ± 0,2	0,21
Pb	Mo $K\alpha$	90°	24,0 ± 0,2	0,024

COMPTON stets dann auftreten, wenn die Abstände der Elektronen in solchem Verhältnis zur Wellenlänge stehen, daß klassisch gerechnet beobachtbare Interferenzwirkungen zu erwarten sind. Gegen diese Vorstellung könnte man vielleicht einwenden, daß man hiernach auch Verschiebungen von $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ usw. der normalen erwarten sollte, entsprechend der Wechselwirkung mit 2, 3 usw. Elektronen; solche sind aber nicht beobachtet worden.

Statt der gegenseitigen Abstände der Elektronen kann man auch die Stärke ihrer Bindung in Zusammenhang bringen mit der Intensität der unverschobenen Linie; je stärker die Elektronenbindung ist, um so größer ist die unverschobene Intensität. In dieser Richtung bewegen sich zwei ausführlichere Versuche, die in Ziff. 60 gegebene elementare Theorie weiter auszubauen, welche unter folgender Ziff. 69 besprochen werden.

69. Ansätze zu einer verallgemeinerten Quantentheorie der Zerstreuung.

COMPTON²⁾ selbst erweiterte seine ursprüngliche Theorie, indem er nicht nur das Streuelektron, sondern auch den Atomrest, also im wesentlichen den Atomkern zur Beteiligung an dem Stoßprozeß zuließ. Damit ist offenbar weiter Spielraum für die Anpassung der Theorie an das Experiment gewonnen, allerdings auf Kosten der bestehenden Einfachheit und Klarheit, welche die ursprüngliche Theorie auszeichnete. Es ist ohne Rechnung ersichtlich, daß jetzt nicht mehr durch den Streuwinkel allein der Elementarprozeß in allen Einzelheiten festgelegt ist, sondern es bleibt noch der vom Atomrumpf übernommene Impuls als Parameter verfügbar. Je nach der Größe des Rumpfpulses kann das Streuelektron alle Energiewerte zwischen $E = 0$ und der ganzen Primärenergie $E = h\nu_0$ annehmen. Die Energie, welche der Rumpf aufnehmen kann, ist wegen dessen großer Masse stets nur ein verschwindender Bruchteil des Primärquants $h\nu_0$, daher gilt in jedem Falle

$$h\nu = E + h\nu,$$

¹⁾ Ausgedehntere Messungen hat kürzlich Y. H. Woo mitgeteilt (Phys. Rev. Bd. 27, S. 119. 1926; Anm. b. d. Korr.).

²⁾ A. H. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 24, S. 168. 1924. COMPTONS erweiterte Theorie wollte hauptsächlich den Angaben DUANES über die „tertiäre Bremsstrahlung“ Rechnung tragen (Ziff. 57). Obwohl nun DUANE seinen Standpunkt aufgegeben hat, scheinen diese Überlegungen doch interessant genug, um eine kurze Wiedergabe zu rechtfertigen.

wo ν wieder die gestreute Frequenz bedeutet. Folgende Fälle sind dabei ausgezeichnet:

a) Das Elektron übernimmt die ganze Primärenergie, das Streuquant hat unendlich große Wellenlänge, aber unendlich geringe Energie $h\nu$. Ein solcher Prozeß wäre in energetischer Beziehung mit dem Photoeffekt identisch.

b) Das Elektron übernimmt soviel Energie, daß es gerade die Austrittsarbeit leisten kann ($E = h\nu_s$). In diesem Falle wird $\nu = \nu_0 - \nu_s$ oder

$$\lambda - \lambda_0 = \frac{\lambda_0^2}{\lambda_s - \lambda_0} = D,$$

d. i. die „Duaneverschiebung“ [Gleichung (60)].

c) Schließlich wären noch solche Fälle denkbar, wo die Rückstoßenergie nicht ausreichen würde, um das Elektron aus dem Atomverbande loszulösen ($E < h\nu_s$). In solchen Fällen soll nach COMPTON überhaupt keine merkliche Energieübertragung auf das Elektron und daher auch keine Wellenlängenänderung stattfinden; das Elektron ist gewissermaßen starr mit dem Atomkern verbunden, so daß in die theoretische Formel statt der kleinen Elektronenmasse die große Atommasse eingeht, was eine unmerklich kleine Wellenlängenänderung ergibt.

Hiernach würde das Spektrum der Streustrahlung bestehen aus einer unverschobenen Linie und einem Kontinuum von $\lambda = \lambda_0 + D$ bis $\lambda = \infty$ (Abb. 49).

Besonders bevorzugt sollen nun nach COMPTON¹⁾ noch Prozesse sein, deren Resultat man auf folgende Weise ableiten kann: das Elektron übernimmt von dem Primärquant zunächst die Energie $h\nu_s$, welche es braucht, um an die Oberfläche des Atoms zu gelangen; von dann ab verhält es sich wie ein freies Elektron, welches mit dem Rest der Primärenergie $h(\nu_0 - \nu_s)$ einen gewöhnlichen Comptonprozeß durchmacht. Der erste Teil des Vorganges bewirkt eine Duaneverschiebung D , der zweite eine Comptonverschiebung [Gleichung (62)]

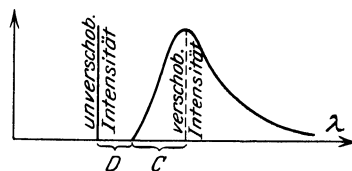


Abb. 49. Schematisches Spektrum der Streustrahlung nach COMPTON.

$$2A \sin^2 \frac{\Theta}{2} = C,$$

so daß die Wellenlänge $\lambda = \lambda_0 + D + C$ wird. Für diese Wellenlänge soll die Intensität des Kontinuums ein Maximum sein (Abb. 49). Dieser Intensitätsverlauf entspricht in der Tat weitgehend dem von DUANE früher behaupteten, wie COMPTON zahlenmäßig nachweist. Andererseits wäre bei der Streuung an (quasi-) freien Elektronen $D = 0$, so daß der reine Comptoneffekt resultierte. Die Rückstoßelektronen müßten hiernach im ganzen um so kleinere Energie besitzen, je hochatomiger der Strahler ist; hiermit sind Beobachtungen von BOTHE qualitativ im Einklang (Ziff. 65).

Nach einer anderen Richtung versucht JAUNCEY²⁾ die ursprüngliche Theorie auszubauen. Diese rechnet nur mit Elektronen, welche sich vor dem Prozeß in Ruhe befinden. Die Atomelektronen besitzen nun aber z. T. erhebliche Bahngeschwindigkeiten. Berücksichtigt man diese unter der Annahme, daß die Stoßdauer klein gegen die Umlaufzeit ist, so erhält man wieder durch Ansetzen des Energie- und Impulssatzes eine Wellenlängenänderung, welche je nach der augenblicklichen Geschwindigkeit und Richtung des Elektrons mehr

¹⁾ Ähnlich bei G. MIE, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 33. 1925.

²⁾ G. E. M. JAUNCEY, Phil. Mag. Bd. 49, S. 427. 1925; Phys. Rev. Bd. 25, S. 314 u. 723. 1925.

oder weniger von der durch Gleichung (62) gegebenen abweicht. So würde es sich nach JAUNCEY erklären, wenn die verschobene Linie erheblich breiter als die unverschobene wäre (was aber noch zweifelhaft ist). Es sei etwa $C_1 (< C)$ die kleinste, $C_2 (> C)$ die größte mögliche Verschiebung. Ferner nimmt nun JAUNCEY ähnlich wie COMPTON an, daß eine Wellenlängenänderung nur dann und stets dann eintritt, wenn die Rückstoßenergie ausreicht, um das Elektron aus dem Atom zu entfernen. Dadurch ist wieder die Duaneverschiebung D als untere Grenze der Wellenlängenänderung gegeben. Diese kann entweder in das Intervall $C_1 \dots C_2$ hineinfallen, welches durch die wechselnde Bahngeschwindigkeit bestimmt ist, oder sie kann außerhalb dieses Intervalls bleiben. Im ersten Falle beschränkt sie die Breite der verschobenen Linie, indem die Duaneverschiebung wieder als kurzwellige Grenze der verschobenen Intensität auftritt. Das Intensitätsverhältnis der verschobenen zur unverschobenen Linie läßt sich dann durch Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen ermitteln. Im zweiten Falle dürfte entweder keine verschobene oder keine unverschobene Linie auftreten, je nachdem $D > C_2$ oder $D < C_1$ ist.

Ob einer der beiden von COMPTON und JAUNCEY eingeschlagenen Wege gangbar ist, darüber dürfte zunächst in erster Linie das Experiment das Wort haben. JAUNCEYS Theorie führt zu qualitativ richtigen Aussagen, z. B. kommt die relative Zunahme der verschobenen Intensität mit wachsendem Streuwinkel heraus. In quantitativer Hinsicht ist die Theorie weniger befriedigend; die Breite der verschobenen Linie gibt sie sicher zu groß.

70. Der Comptoneffekt im Gebiet sichtbarer Wellenlängen. ROSS¹⁾ hat versucht, mit sichtbarem Licht, welches an Paraffin gestreut oder an versilbertem Glas mehrfach reflektiert wurde, den Comptoneffekt nachzuweisen. Das Ergebnis war negativ, es konnte keine Wellenlängenänderung festgestellt werden, obwohl die Versuchsanordnung eine solche vom COMPTONSchen Betrage leicht nachzuweisen erlaubt hätte. Dies ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß schon im Röntgengebiet mit zunehmender Wellenlänge die unverschobene Linie immer stärker hervortritt, so daß man annehmen kann, daß sie im sichtbaren Gebiet allein vorhanden ist²⁾. Für so lange Wellen können offenbar selbst die am schwächsten gebundenen Elektronen nicht mehr als frei angesehen werden. Dagegen glaubte COMPTON³⁾ die hauptsächlich am Sonnenrande auftretende Rotverschiebung der Spektrallinien („limb-effect“) durch Streuung in der Atmosphäre freier Elektronen, welche die Sonne umgibt, erklären zu können; diese Verschiebung ist in der Tat von der Größenordnung der COMPTONSchen. Diese Erklärung verliert jedoch sehr an Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, daß die Wärmebewegung freier Elektronen von der in Betracht kommenden Temperatur so groß ist, daß sie allein schon eine Dopplerverbreiterung ergeben müßte, welche die Comptonverschiebung weit übertrifft.

71. Der Comptoneffekt an Kristallen. Die Reflexion der Röntgenstrahlen an einem Kristall stellt sich ebenfalls als ein Streuvorgang dar. Die Frage, ob hierbei die Wellenlänge eine Änderung erfährt, wurde von KULENKAMPPF⁴⁾ durch einen interessanten Versuch entschieden. Von einer inhomogenen Strahlung wurde mit einem Kristallspektrographen das Spektrum entworfen und eine Folie, deren Absorptionskante in dem Wellenlängenbereich des Spektrums lag, einmal in den Weg des primären, dann des reflektierten Bündels gebracht. Die Lagen

¹⁾ P. A. ROSS, Phys. Rev. Bd. 22, S. 201. 1923.

²⁾ Schon mit CuK-Strahlung, an Al gestreut, konnte ROSS keine verschobene Linie finden (P. A. ROSS, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 11, S. 217. 1925).

³⁾ A. H. COMPTON, Phil. Mag. Bd. 46, S. 897. 1923.

⁴⁾ H. KULENKAMPPF, ZS. f. Phys. Bd. 19, S. 17. 1923.

der Absorptionskante wurden für beide Fälle festgestellt und verglichen. Wäre eine Wellenlängenänderung eingetreten, so hätte in beiden Stellungen der Folie die Absorptionskante an verschiedenen Stellen des Spektrums liegen müssen, oder es hätte zum mindesten eine Verdoppelung der Kante eintreten müssen, wenn die Folie sich im reflektierten Bündel befand. Keines von beiden war der Fall. Somit tritt bei der Kristallreflexion keine Änderung der Wellenlänge ein. Zu dem gleichen Resultat gelangte Woo¹⁾ durch Absorptionsmessungen, sowie Ross²⁾ durch direkte Wellenlängenmessung des reflektierten Strahles mit Hilfe eines zweiten Kristalls.

Eine Wellenlängenänderung bei der Reflexion unter Erhaltung des Reflexionsgesetzes ist wellenoptisch nicht möglich, es müßten daher auch Abweichungen vom BRAGGSchen Gesetz auftreten, wenn die Wellenlänge sich bei der Kristallreflexion änderte. Größe und Sinn dieser voraussichtlichen Abweichungen wurden diskutiert von JAUNCEY und ECKART, WOLFERS, HULBURT und JAUNCEY³⁾. Eine konsequente Durchführung des Problems enthalten alle diese Betrachtungen nicht, vielleicht ist eine solche überhaupt nicht möglich, denn um der Wellenoptik gerecht zu werden, müßte man wieder mit bewegten Oszillatoren rechnen (Ziff. 61), und es wird immer einer gewissen Willkür unterliegen, wie man für einen gegebenen Zeitpunkt die gegenseitigen Abstände der den Gitterpunkten zugeordneten Oszillatoren annimmt; dieses „effektive Kristallgitter“ legt ja die Phasenbeziehungen zwischen den elementaren Streuwellen fest. Jedenfalls sind bisher keinerlei Abweichungen vom BRAGGSchen Gesetz beobachtet worden, die sich mit dem Comptoneffekt in Zusammenhang bringen ließen; die wirklich vorkommenden Abweichungen finden ihre quantitative Deutung in der Brechung der Röntgenstrahlen⁴⁾.

Dagegen zeigt die diffuse Streustrahlung von Kristallen den Comptoneffekt ebenso wie die von amorphen Körpern. JAUNCEY sowie DE BROGLIE und DAUVILLIER⁵⁾ beobachteten den Effekt bei der diffusen Streuung an großen Kristallen. Bei der Streuung an Zucker und Holz ist das Intensitätsverhältnis der verschobenen zur unverschobenen Linie das gleiche⁶⁾.

Es erweist sich also, daß eine so ausgesprochene Interferenzerscheinung wie die Kristallreflexion nicht unter die COMPTON-DEBYESche Theorie fällt, dagegen zeigt ein aus inkohärenten Elementarwellen bestehendes Streufeld stets den Comptoneffekt. Es besteht also offensichtlich ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Interferenzen und dem Fehlen des Comptoneffektes. Hiernach ist auch die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß die unverschobene Linie bei sog. amorphen Streustrahlern mit den Interferenzen, welche die Extrastreuung verursachen, eng zusammenhängt, denn ein grundsätzlicher Unterschied zwischen Kristall- und Molekularinterferenzen besteht nicht.

72. Die Korrespondenz zwischen Quantenstreuung und Wellenstreuung.

Es kann kein Zweifel bestehen, daß der Comptoneffekt das quantentheoretische Analogon zu der klassischen (THOMSONSchen) Streuung an freien Elektronen

¹⁾ Y. H. Woo, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 10, S. 145. 1924.

²⁾ P. A. Ross, Phys. Rev. Bd. 23, S. 290. 1924.

³⁾ G. E. M. JAUNCEY u. C. ECKART, Nature Bd. 112, S. 325. 1923; M. F. WOLFERS, C. R. Bd. 177, S. 759. 1923; E. O. HULBURT, Phys. Soc. Meeting Chicago 1923; G. E. M. JAUNCEY, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 10, S. 57. 1924.

⁴⁾ Den direkten Nachweis, daß die von den einzelnen Gitterpunkten eines Kristalls herrührenden elementaren COMPTONSchen Streuwellen miteinander nicht interferieren, erbrachten kürzlich H. KALLMANN u. H. MARK (ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 120. 1926; Anm. b. d. Korr.).

⁵⁾ G. E. M. JAUNCEY, Phys. Rev. Bd. 20, S. 405. 1922; M. DE BROGLIE u. A. DAUVILLIER, C. R. Bd. 179, S. 11. 1924.

⁶⁾ A. H. COMPTON u. Y. H. Woo, Phys. Rev. Bd. 23, S. 763. 1924.

darstellt. Es ist von großem Interesse, zu untersuchen, wie weit sich diese Analogie treiben läßt, oder mit anderen Worten, wie weit die klassische Theorie imstande ist, von den beobachteten Erscheinungen Rechenschaft zu geben, und an welcher Stelle quantentheoretische Modifikationen derselben einzugreifen haben. Diese Aufgabe haben sich FÖRSTERLING¹⁾ und HALPERN²⁾ gestellt. Die THOMSONSche Theorie läßt weder eine Wellenlängenänderung noch einen Elektronenrückstoß voraussehen. Der Ursachen hierfür sind zwei: die Unterdrückung der Strahlungsdämpfung und des magnetischen Vektors in der Primärwelle. Jeder dieser Umstände für sich genommen ist praktisch bedeutungslos, beide zusammen erzeugen aber den Strahlungsdruck, welcher das Elektron nach vorn treibt. Sieht man nämlich zunächst ab von dem Strahlungswiderstand, welchen das Elektron bei seinen erzwungenen Schwingungen erleidet, so schwingt es exakt in Phase mit dem elektrischen und magnetischen Vektor. Wie sich leicht einsehen läßt, ist unter diesen Umständen der Strahlungsdruck, welcher durch das Vektorprodukt von Elektronengeschwindigkeit und magnetischer Feldstärke gegeben ist, im Mittel über eine Elektronenschwingung Null. Dies gilt jedoch nicht mehr, wenn man die Strahlungsdämpfung berücksichtigt, denn diese bewirkt eine Phasenverschiebung zwischen dem Wellenfeld und der Elektronenschwingung. Es resultiert dann im Mittel eine Kraft in der Primärrichtung, der Strahlungsdruck. Dieser stellt das (zunächst nur qualitative) klassische Analogon des Elektronenrückstoßes dar, wie wohl LENZ³⁾ zuerst bemerkt hat. Das in der Primärrichtung in Bewegung gesetzte Elektron erzeugt nun nach dem Dopplerprinzip ein Streufeld, welches nach Ziff. 61 qualitativ alle Eigentümlichkeiten des COMPTONSchen aufweist. Quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung ist natürlich auf diesem einfachen Wege nicht zu erreichen, z. B. ändert sich ja diese klassische Wellenlängenverschiebung mit der Zeit in dem Maße, wie die Elektronengeschwindigkeit zunimmt; die ausgezeichnete Geschwindigkeit $\bar{\beta}$ [Gleichung (66)], welche die richtige Wellenlängenänderung ergibt, hat in der klassischen Theorie keinen Platz, wie ja schon daraus hervorgeht, daß $\bar{\beta}$ die PLANCKSche Konstante h enthält. Man muß also einen quantentheoretischen Grund für das Hervortreten dieser speziellen Geschwindigkeit suchen.

Die exakte klassische Berechnung der Elektronenbewegung unter dem Einfluß des Strahlungsdrucks stößt auf erhebliche Schwierigkeiten, insbesondere wenn man relativistisch rechnen will. HALPERN begnügt sich deshalb im wesentlichen mit einer nichtrelativistischen Rechnung, welche durch ein Verfahren sukzessiver Approximation bis zu dem erforderlichen Genauigkeitsgrad getrieben werden kann. Das wichtigste Resultat dieser Rechnung können wir jedoch auf einfacherem Wege ableiten, und zwar im Anschluß an MIE⁴⁾ und WENTZEL⁵⁾ gleich in relativistischer Form. Wir fragen nach der Geschwindigkeit β , welche das ursprünglich ruhende Elektron erreicht hat, nachdem es den Energiebetrag $h\nu_0$ aus der Primärwelle von der Schwingungszahl ν_0 herausabsorbiert hat. Dabei stellen wir uns aber vor, daß die absorbierte Energie nicht, wie es die klassische Theorie verlangt, sofort als Streustrahlung reemittiert, sondern in irgendeiner (klassisch nicht begreifbaren) Form von dem Elektron mitgeführt wird; mit dem Energieinhalt wird auch die Ruhemasse des Elektrons geändert, wir bezeichnen sie mit M zum Unterschied von der gewöhnlichen Ruhemasse m . Wir haben

¹⁾ K. FÖRSTERLING, Phys. ZS. Bd. 25, S. 313. 1924.

²⁾ O. HALPERN, ZS. f. Phys. Bd. 30, S. 153. 1924.

³⁾ W. LENZ, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 310. 1924.

⁴⁾ G. MIE, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 33. 1925.

⁵⁾ G. WENTZEL, Phys. ZS. Bd. 26, S. 436. 1925.

dann die Energiegleichung:

$$h\nu_0 + mc^2 = \frac{Mc^2}{\sqrt{1 - \beta^2}}. \quad (82)$$

Für eine ebene Welle ist die klassische Impulsdichte das $\frac{1}{c}$ -fache der Energiedichte, daher gilt die Impulsgleichung:

$$\frac{h\nu_0}{c} = \frac{M\beta c}{\sqrt{1 - \beta^2}}. \quad (83)$$

Durch Division beider Gleichungen folgt

$$\beta = \frac{h\nu_0}{h\nu_0 + mc^2} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} = \bar{\beta},$$

d. i. genau die COMPTONSche „effektive Elektronengeschwindigkeit“, welche klassisch gerechnet die richtige Streuwellenlänge ergibt (Ziff. 61). Wir sehen also, daß folgender fiktiver Prozeß die Wellenlänge der Streustrahlung richtig liefert: das Elektron absorbiert klassisch, speichert die absorbierte Energie auf und reemittiert sie erst, wenn sie den Betrag $h\nu_0$ erreicht hat, und zwar mit einer Frequenz, als ob sie soeben erst an dem inzwischen beschleunigten Elektron gestreut wäre.

Wir fragen uns jetzt noch, wie weit die Korrespondenz bezüglich der wirklichen Elektronengeschwindigkeit geht. Würden wir uns vorstellen, daß die Reemission der Energie in Form einer klassischen Kugelwelle erfolgt, so würde für einen mit dem Elektron mitbewegten Beobachter kein Impuls emittiert werden, das Elektron müßte also die Effektivgeschwindigkeit $\bar{\beta}$ beibehalten. Eine solche Auffassung ist von C. T. R. WILSON¹⁾ und von BAUER²⁾ vertreten worden, sie widerspricht jedoch der Erfahrung. COMPTON und HUBBARD³⁾ sowie COMPTON und SIMON⁴⁾ haben nämlich durch Messungen der Reichweite der Rückstoßelektronen festgestellt, daß die maximale Rückstoßgeschwindigkeit nicht $\bar{\beta}$ sein kann, wohl aber ist die Gleichung (65), welche die Maximalgeschwindigkeit rund $2\bar{\beta}$ ergibt, mit dem Experiment vereinbar; die Entscheidung dürfte sicher sein, da das Verhältnis der fraglichen Reichweiten etwa $2^4 = 16$ ist. Hinzu kommt, daß die Rückstoßgeschwindigkeit eine Transversalkomponente hat, wie es ebenfalls die Gleichung (65) fordert⁵⁾. Wir müssen also hinnehmen, daß bei der Beschreibung der Reemission die klassische Theorie uns gänzlich im Stich läßt. Die Reemission muß man sich in der Tat als streng gerichtet vorstellen, wie von COMPTON und DEBYE von Anfang angenommen wurde; die Richtung unterliegt dem Zufall. Der Impulssatz verlangt dann nämlich, daß bei der Reemission das Elektron nochmals einen Stoß erleidet, welcher ihm im mitbewegten System abermals die Geschwindigkeit $\bar{\beta}$ nach einer dem Zufall unterliegenden Richtung erteilt; dies ist der eigentliche „Rück“stoß. Wie MIE⁶⁾ bemerkte,

¹⁾ C. T. R. WILSON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 104, S. 1. 1923.

²⁾ E. BAUER, C. R. Bd. 177, S. 1031. 1923; E. BAUER, P. AÜGER u. F. PERRIN, ebenda Bd. 177, S. 1211. 1923.

³⁾ A. H. COMPTON u. J. C. HUBBARD, Phys. Rev. Bd. 23, S. 439. 1924.

⁴⁾ A. H. COMPTON u. A. W. SIMON, Phys. Rev. Bd. 25, S. 306. 1925.

⁵⁾ Nach HALPERN erteilt eine scharf mit bestimmter Phase einsetzende Primärwelle auch klassisch dem Elektron einen Transversalimpuls. Dieser kann jedoch schon deshalb nichts mit dem beobachteten zu tun haben, weil er durch allmähliches An- und Abklinglassen der Primärwelle zum Verschwinden gebracht werden kann (vgl. G. WENTZEL, Phys. ZS. Bd. 26, S. 436. 1925).

⁶⁾ G. MIE, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 33. 1925.

erhält man durch Kombination der beiden Stöße, des klassischen und des Quantenstoßes, nach dem relativistischen Additionstheorem der Geschwindigkeiten exakt die richtige Rückstoßgeschwindigkeit und -richtung, wie sie Gleichung (63) und (65) verlangen.

Schließlich kann man auf dem gleichen Wege noch die Anomalie des Streukoeffizienten bei kurzen Wellen zu deuten versuchen¹⁾. Hierzu berechnen wir für unseren fiktiven Elementarprozeß die mittlere vom Elektron pro Sekunde absorbierte Energie. Wir denken uns ein in der Primärrichtung bewegtes „gestrichenes“ Koordinatensystem; zur Zeit t nach Beginn des Prozesses möge das Elektron die gleiche Geschwindigkeit β wie das bewegte System erreicht haben. Im bewegten System ist dann die Beschleunigung des Elektrons die klassische, welche ein im Mittel ruhendes geladenes Teilchen von der Masse M und Ladung e in einer Primärwelle von der Amplitude A' erfährt:

$$\frac{d\beta'}{dt'} = \frac{e^4 A'^2}{3c^5 M^3}. \quad (83a)$$

Aus Gleichung (82) und (83) findet man für die Masse

$$M = m \frac{\sqrt{1 - \beta^2}}{1 - \beta}.$$

Wir transformieren nun die Gleichung (83a) auf das ungestrichene (ruhende) System, indem wir uns der bekannten Transformationsformeln für die Amplitude und die Beschleunigung bedienen:

$$A' = A \frac{1 - \beta}{\sqrt{1 - \beta^2}}; \quad \frac{d\beta'}{dt'} = \frac{d\beta}{dt} (1 - \beta^2)^{-\frac{3}{2}};$$

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{e^4 A^2}{3c^5 m^3} \frac{(1 - \beta)^4}{1 + \beta}.$$

Bezeichnet T die Dauer des Elementarprozesses, d. h. die Zeit, welche das Elektron braucht, um die Endgeschwindigkeit $\bar{\beta}$ zu erreichen, so folgt durch Integration der letzten Gleichung:

$$T = \frac{3c^5 m^3}{e^4 A^2} \left(\frac{2}{3(1 - \bar{\beta})^3} - \frac{1}{2(1 - \bar{\beta})^2} - \frac{1}{6} \right)$$

und durch Einsetzen von $\bar{\beta}$ aus (66):

$$T = \frac{3c^5 m^3}{e^4 A^2} \left(\alpha + \frac{3}{2} \alpha^2 + \frac{2}{3} \alpha^3 \right).$$

Die mittlere pro Sekunde absorbierte Energie ist $\frac{h\nu_0}{T} = mc^2 \frac{\alpha}{T}$. Der klassische Wert dieser Größe ist aber der für ein ruhendes Elektron:

$$\left(\frac{dE}{dt} \right)_0 = \frac{e^4 A^2}{3c^3 m^2}.$$

Daher gilt:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{mc^2 \frac{\alpha}{T}}{\left(\frac{dE}{dt} \right)_0} = \frac{1}{1 + \frac{3}{2} \alpha + \frac{2}{3} \alpha^2}. \quad (84)$$

¹⁾ W. BOHNE, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 819. 1925.

Soweit der Unterschied dieser Streuformel gegenüber der COMPTONSchen (72) überhaupt die experimentellen Fehlergrenzen überschreitet, stellt (84) die Beobachtungen sogar noch etwas besser dar, wie Abb. 43 zeigt. Die Richtungsabhängigkeit der Streuintensität berechnet sich von diesem Standpunkt aus genau in derselben Weise wie bei COMPTON und WOO (Ziff. 62), die Intensität ist also bis auf einen richtungsunabhängigen Faktor: $\frac{1 + 2\alpha}{1 + \frac{2}{3}\alpha + \frac{2}{3}\alpha^2}$ durch (71)

gegeben. Daher hängt auch hier der Streustrahlungskoeffizient σ_s mit dem Streukoeffizienten σ durch die Gleichung (74) zusammen.

73. Die Theorie von BOHR, KRAMERS und SLATER und ihre experimentelle Prüfung. Während die Überlegungen von Ziff. 72 in der Hauptsache formalen Charakter haben und keinen Anspruch erheben, die wirklichen Vorgänge zu beschreiben, haben BOHR, KRAMERS und SLATER¹⁾ durch Einführung ganz neuartiger Gedankengänge wirklich die Kluft zwischen Quanten- und Wellentheorie, welche bei den Zerstreuungserscheinungen wie kaum bei einer anderen Gelegenheit fühlbar wird, zu überbrücken versucht. Indem wir diese sehr weittragende und allgemein angelegte Theorie gleich für den Comptoneffekt spezialisieren, kommen wir nach den Verff. zu folgender Vorstellung. Befindet sich ein Elektron in der Primärwelle, so erzeugt es ein elektromagnetisches Streufeld, welches sich nach den klassischen Gesetzen ausbreiten soll, und zwar so, als ob es von einem virtuellen Elektron, welches sich mit der COMPTONSchen Effektivgeschwindigkeit $\bar{\beta}$ in der Primärrichtung bewegt, nach klassischen Gesetzen erzeugt würde. Damit ist das Strahlungsfeld beschrieben; irgendeine Statistik, wie sie die Lichtquantenvorstellung einschließt, findet hierbei keinen Platz. Dagegen wird bezüglich der Kopplung zwischen dem Strahlungsfeld und der beteiligten Materie der Statistik ein viel breiterer Spielraum eingeräumt als früher. Denken wir uns das streuende Elektron mit einer die Streustrahlung vollkommen absorbierenden Hülle umgeben, so haben wir zweierlei materielle Änderungen: die Beschleunigung des reellen Streuelektrons zum „Rückstoßelektron“ und den Absorptionsakt in der Hülle, den wir uns etwa als Auslösung eines Photoelektrons denken können. Nach der früheren Vorstellung sollte zwar der erste Prozeß statistisch erfolgen, doch war der zweite notwendig mit dem ersten verknüpft. Nach BOHR, KRAMERS und SLATER sollen jedoch beide Prozesse nicht in direktem Kausalzusammenhang miteinander stehen, sondern jeder von ihnen soll mit der Strahlung statistisch gekoppelt sein, so daß das Auftreten eines Photoelektrons in der Hülle nicht gebunden ist an das Auftreten eines Rückstoßelektrons und umgekehrt. Allerdings wird durch passende Normierung der beiden statistischen Wahrscheinlichkeiten erreicht, daß im Mittel auf jedes Rückstoßelektron ein Photoelektron kommt; damit ist den Erhaltungssätzen für Energie und Impuls, welche im Elementarprozeß suspendiert sind, wenigstens statistische Gültigkeit gesichert.

Diese Theorie wurde durch BOTHE und GEIGER²⁾ einer experimentellen Prüfung unterzogen. Das Prinzip der Versuchsanordnung zeigt Abb. 50. Als streuende Substanz diente Wasserstoffgas. Dieses erfüllte einen Spitzenzähler („e-Zähler“), durch dessen empfindlichen Bereich ein enges Röntgenbündel gesandt wurde; der Zähler sprach dann auf die einzelnen in diesem Bereich erzeugten Rückstoßelektronen an. Ein zweiter, mit einer Platinfolie verschlossener Zähler („ $h\nu$ -Zähler“) diente zur Registrierung der aus dem gleichen Bereich kommenden Streustrahlung, indem diese auf der Innenseite der Platinfolie

¹⁾ N. BOHR, H. A. KRAMERS u. J. C. SLATER, ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 69. 1924.

²⁾ W. BOTHE u. H. GEIGER, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 639. 1925.

Photoelektronen erzeugte, welche den $h\nu$ -Zähler zum Ansprechen brachten. Da nur ein ganz geringer Bruchteil der Streustrahlung in wirksame Photoelektronen umgesetzt werden konnte, waren die Ausschläge im $h\nu$ -Zähler sehr viel spärlicher als im e -Zähler. Daher hätte zwar nicht jeder e -Ausschlag mit einem $h\nu$ -Ausschlag, wohl aber umgekehrt jeder $h\nu$ -Ausschlag mit einem e -Ausschlag zeitlich koinzidieren müssen, wenn eine direkte Kopplung zwischen den Rückstoßelektronen und Photoelektronen bestehen würde, und wenn der e -Zähler auf jedes Rückstoßelektron angesprochen hätte. Letzteres war nicht ganz der Fall, wie besondere Versuche ergaben, so daß bei direkter Kopplung nur auf etwa 10 $h\nu$ -Ausschläge eine Koinzidenz mit einem e -Ausschlag zu erwarten gewesen wäre. Nach der Vorstellung von BOHR, KRAMERS und SLATER konnten praktisch keine Koinzidenzen auftreten, wie die Diskussion der Versuchsanordnung zeigte. Die Versuche ergaben im Mittel auf je 11 $h\nu$ -Ausschläge eine Koinzidenz. Daß dieses Ergebnis nicht durch störende Nebenumstände vorgetäuscht wurde, ergab die ausführliche theoretische und experimentelle Diskussion; hierfür mag auf die Originalarbeit verwiesen werden, ebenso bezüglich der experimentellen Schwierigkeiten beim Nachweis der Koinzidenzen und deren Beseitigung.

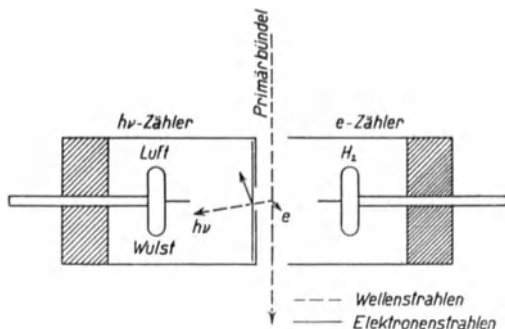


Abb. 50. Nachweis von Koinzidenzen zwischen Rückstoßelektronen und Streustrahlung.

COMPTON und SIMON¹⁾ gelangten durch Versuche nach der WILSONSchen Nebelmethode zu dem Schluß, daß auch die Rückstoßrichtung mit der Streurichtung gemäß Gleichung (63) gekoppelt ist.

Diese Versuche zeigen also, daß zwischen dem Auftreten der Rückstoßelektronen und der Auslösung von Photoelektronen durch die Streustrahlung ein direkter Kausalzusammenhang besteht, wie ihn die Lichtquantenhypothese veranschaulicht. Die Vorstellung von BOHR, KRAMERS und SLATER ist also zum mindesten hinsichtlich des Comptoneffektes nicht haltbar²⁾. Man könnte noch daran denken, sich den Mechanismus der Streuung ähnlich wie denjenigen der Fluoreszenzstrahlung von Atomen vorzustellen³⁾. Die Kopplung zwischen Rückstoßelektronen und Streustrahlung würde sich dann im Sinne der BOHRschen Theorie aus der unmeßbar kurzen Verweilzeit des Elektrons in den angeregten Zuständen erklären. Es scheint jedoch, daß hiermit ein ganz fremdes Element in diese Theorie hineingetragen würde.

IV. Die Absorption und Zerstreuung der γ -Strahlen.

74. Der Schwächungskoeffizient für γ -Strahlen. Im vorstehenden ist schon mehrfach auf die extreme Stellung der kurzwelligen γ -Strahlen gegenüber den eigentlichen Röntgenstrahlen hingewiesen worden; die weicheren γ -Strahlentypen unterscheiden sich ihrem Verhalten nach in nichts von den Röntgen-

¹⁾ A. H. COMPTON u. A. W. SIMON, Phys. Rev. Bd. 26, S. 289. 1925.

²⁾ Sie steht auch insofern im Widerspruch zur Erfahrung, als sie konsequenterweise zu Woos Formel für die Streuintensität und zum klassischen Wert des Streukoeffizienten führt (vgl. Ziff. 62 u. 63).

³⁾ G. MIE, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 33. 1925.

strahlen gleicher Härte. Bisher sind in der Hauptsache die γ -Strahlen des Radium C genauer untersucht worden. Obwohl für diese Strahlen häufig exponentielle Absorption gefunden wurde, sind sie nicht homogen, sondern bestehen nach Ausweis der β -Strahlenspektren¹⁾ aus mehreren homogenen Gruppen von sehr verschiedener Wellenlänge (bis herab zu 0,0056 Å), von welchen diejenige von $\lambda = 0,0202$ Å die intensivste ist. Hierauf ist z. T. zurückzuführen, daß für den Schwächungskoeffizienten sehr verschiedene Werte gefunden wurden²⁾; hinzu kommt aber noch, daß derartige Messungen besonders leicht durch mitgemessene Streu- und Sekundärstrahlung gefälscht werden können, was bei der Wahl der Meßanordnung vielfach nicht beachtet wurde. Dies hängt damit zusammen, daß bei so kurzwelligen Strahlen, wie sie die härtesten Komponenten der RaC-Strahlung darstellen, die wahre Absorption ganz zurücktritt gegenüber der Zerstreuung; solche Strahlen sind daher schwer auszublenden, so daß saubere Meßbedingungen im Sinne der Ziff. 3 nicht leicht zu erreichen sind. Einwandfrei dürften in dieser Hinsicht z. B. die Messungen von KOHLRAUSCH sein³⁾. Nach KOHLRAUSCH läßt sich

die Absorptionskurve der γ -Strahlen eines Radiumpräparates in der Weise darstellen, daß man drei homogene Komponenten annimmt, von denen die weichste vom RaB, die beiden übrigen vom RaC herrühren. Bei Filterung durch mindestens 4 cm Blei verbleibt praktisch nur die härteste Komponente, welche einen vom Material nur wenig abhängigen Massen-

Tabelle 34. Schwächungskoeffizienten μ stark gefilterter γ -Strahlen von RaC (KOHLRAUSCH).

Absorber	$\frac{\mu}{\rho}$	$\frac{\mu}{\sigma_0}$	Absorber	$\frac{\mu}{\rho}$	$\frac{\mu}{\sigma_0}$
C	0,0489	0,245	Se	0,0431	0,251
Na	463	243	Zr	411	232
Mg	478	242	Nb	426	242
Al	467	243	Mo	414	237
P	496	257	Ag	429	246
S	458	229	Cd	407	238
K	559	288	Sn	411	245
Ca	466	233	Sb	412	242
Fe	451	243	Te	426	261
Co	461	252	W	445	276
Ni	463	242	Au	470	294
Cu	444	244	Hg	453	283
Zn	453	246	Pb	472	299
As	437	248	Bi	392	245

schwächungskoeffizienten besitzt (Tabelle 34). Bildet man die Verhältnisse μ/σ_0 , wo $\sigma_0 = 0,400 Z/A$ der klassische Wert des Streukoeffizienten ist, so ergibt sich dieses innerhalb enger Grenzen konstant = 0,25; nur bei den Schwermetallen scheint ein kleiner systematischer Anstieg vorhanden zu sein. Dies zeigt erstens, daß die Schwächung in der Hauptsache auf Zerstreuung zurückzuführen ist, zweitens daß der Streukoeffizient bei so harten Strahlen wenig vom Material abhängt, im Gegensatz zu Röntgenstrahlen mittlerer Härte, woraus man schließen kann, daß keine merkliche Extrastreuung durch Debye-Interferenzen auftritt (Ziff. 53); hierfür sprechen auch direkte Versuche von COMPTON⁴⁾. Mit $\sigma/\sigma_0 = 0,25$ gibt COMPTONS Formel (72) eine mittlere Wellenlänge dieser Komponente $\lambda = 0,016$ Å, BOTHES Formel (84) $\lambda = 0,018$ Å. ISHINO⁵⁾ sowie AHMAD und STONER⁶⁾ führten nur Messungen an solchen Strahlen aus, welche ein Bleifilter von 1 cm Dicke durchsetzt hatten; nach den Ergebnissen von KOHLRAUSCH

1) C. D. ELLIS, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 22, S. 369. 1924.

2) Vgl. die Zusammenstellung bei ST. MEYER u. E. v. SCHWEIDLER, Radioaktivität.

3) K. W. F. KOHLRAUSCH, Wiener Ber. Bd. 126, S. 441, 683, 705, 887. 1917.

4) A. H. COMPTON, Phil. Mag. Bd. 41, S. 770. 1921.

5) M. ISHINO, Phil. Mag. Bd. 33, S. 129. 1917.

6) N. AHMAD, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 105, S. 507. 1924; N. AHMAD u. E. C. STONER, ebenda Bd. 106, S. 8. 1924.

zeigen solche Strahlen noch keine exponentielle Absorption, die so gewonnenen Resultate haben daher auch nur für diese Filterdicke Gültigkeit. ISHINO Werte des Schwächungskoeffizienten $\frac{\mu}{\rho}$ (bei ISHINO mit $\frac{\mu + \sigma}{\rho}$ bezeichnet) zeigt die Spalte 2 der Tabelle 35. AHMAD und STONER, welche eine größere Zahl absorbierender Elemente untersuchten, stellten den atomaren bzw. Massenschwächungskoeffizienten dar durch die Formeln:

$$\mu_a = 1,60 \cdot 10^{-31} Z^4 + 1,92 \cdot 10^{-25} Z, \tag{85}$$

$$\frac{\mu}{\rho} = 9,7 \cdot 10^{-8} \frac{Z^4}{A} + 0,116 \frac{Z}{A}. \tag{86}$$

Es besteht also bei so schwacher Filterung noch eine ganz ausgeprägte Materialabhängigkeit, die der Absorption der weicheren Anteile zuzuschreiben ist. Nach dieser Darstellung behalten die im Röntgengebiet gültigen Schwächungsformeln

Tabelle 35. Schwächungs- und Streustrahlungskoeffizienten für γ -Strahlen von Ra; 1 cm Bleifilter (ISHINO).

Absorber	$\frac{\mu}{\rho}$	$\frac{\mu}{\sigma_0}$	$\frac{\sigma_s}{\rho}$	$\frac{\sigma_s}{\sigma_0}$
Al	0,0659	0,343	0,045	0,234
Fe	632	340	42	226
Pb	727	460	34	215

(Ziff. 5) auch hier ihre Gültigkeit, soweit die Abhängigkeit vom schwächenden Mittel in Frage kommt. Man kann diese Formeln auch hier wieder so deuten, daß man das erste Glied der Absorption, das zweite der Zerstreuung zuschreibt. Aus beiden Gliedern kann man dann die „effektive Wellenlänge“ λ

der Strahlen berechnen, aus dem Absorptionsglied durch Extrapolation vom mittleren Röntgengebiet her, aus dem Zerstreuungsglied mittels einer der theoretischen Formeln für den Streukoeffizienten, z. B. der COMPTONSchen (72). So finden AHMAD und STONER in guter, z. T. wohl zufälliger Übereinstimmung den Wert $\lambda = 0,019 \text{ \AA}$.

75. Die gestreute γ -Strahlung. Um die Intensität der Streustrahlung zu messen, sind mehrere Verfahren eingeschlagen worden. Das eine besteht darin, daß man Schwächungsmessungen mit verschiedenem Abstand des Absorbers von der Ionisationskammer ausführt, so daß die Kammer dem Absorber verschiedene Öffnungswinkel darbietet. Bei sehr großem Abstand gelangt keine Streustrahlung in die Kammer; in dieser Weise wurden ja im Prinzip die soeben angeführten Messungen des Schwächungskoeffizienten ausgeführt. Ist dagegen z. B. die Absorberplatte dicht an der Kammer angebracht, so mißt man die gesamte Streustrahlung mit, welche in einem Kegel von nahezu 90° Achsenwinkel ausgesandt wird, wodurch die Schwächung scheinbar kleiner wird. Aus der Differenz kann man auf die Streuintensität schließen, wobei allerdings der schräge Strahlengang und die Verschiedenheiten in der Härte der Streustrahlung schwer genau abzuschätzende Korrekturen erfordern. Ferner ist hierbei die Absorption der Streustrahlung in dem Streustrahler selbst zu berücksichtigen; diese Verhältnisse wurden ausführlich von FLORANCE und KOHLRAUSCH¹⁾ diskutiert. ISHINO mißt auf diese Weise den Streustrahlungskoeffizienten σ_s (dort mit σ bezeichnet), indem er für die ganze noch rückwärts gestreute Energie eine Korrektur von 15% anbringt. Die Resultate, welche in Ziff. 63 bereits im Zusammenhang mit dem Comptoneffekt besprochen wurden, zeigt die Spalte 4 der Tabelle 35. AHMAD und STONER²⁾ messen die Streuenergie, welche zwischen zwei Kegeln,

¹⁾ D. C. H. FLORANCE, a. a. O. Ziff. 56; K. W. F. KOHLRAUSCH, a. a. O. Ziff. 74, S. 705.

²⁾ N. AHMAD u. E. C. STONER, a. a. O.

entsprechend den Streuwinkeln 20 und 80°, enthalten ist; die beobachtete Intensität verhält sich zu der nach der COMPTONSchen Formel (71) berechneten wie 0,14:0,11, wenn man $\lambda = 0,0195 \text{ \AA}$ annimmt (Ziff. 71).

Übersichtlichere Verhältnisse gewinnt man, wenn man dem Streustrahler die Form einer Kugelschale von der kleinen Dicke D gibt, welche das symmetrische Radiumpräparat konzentrisch umgibt. Bezeichnet I_0 die γ -Intensität in größerer Entfernung bei entfernter Kugelhülle, so besteht mit Kugelhülle die Intensität

$$I = I_0(1 - \mu D + \sigma_s D).$$

Diese Beziehung ist dieselbe, wie wenn man die Kugelhülle um die Ionisationskammer legt (Ziff. 51); sie erlaubt die Differenz $\mu - \sigma_s$ zu bestimmen, indem man I bei verschiedenen Dicken D mißt und auf unendlich kleine Dicke interpoliert. Die von NEUKIRCHEN¹⁾ auf diese Weise gewonnenen Werte σ_s/ρ für leichtatomige Substanzen zeigt Tabelle 36. Die γ -Strahlen waren dabei nur durch 2,6 mm Blei gefiltert; für μ wurden KOHLRAUSCHS Angaben benutzt. Der Wert für Al ist wesentlich kleiner als der von ISHINO gefundene.

Unter Bedingungen, wo das Absorptionsglied der Schwächungsformel von Bedeutung ist, also bei hochatomigen Strahlern und schwacher Filterung, tritt natürlich außer der Streustrahlung auch Fluoreszenzstrahlung auf²⁾.

Um die Richtungsverteilung der Streuintensität im einzelnen zu untersuchen, geht man besser mit einer Ionisationskammer um den Streustrahler herum, ähnlich wie bei den entsprechenden Röntgenstrahlenuntersuchungen (Ziff. 48). Abb. 51 zeigt die so von KOHLRAUSCH³⁾ gefundenen Ergebnisse. Man erkennt die außerordentlich ausgeprägte Asymmetrie der Streustrahlung, die mit der COMPTONSchen Vorstellung im Einklang ist (Ziff. 62). Ferner führt dieselbe Abbildung den eigentlichen Comptoneffekt sehr deutlich vor Augen: die innere Kurve, bei welcher die Streustrahlung durch 0,3 cm Blei gefiltert wurde, zeigt beim Vergleich mit der äußeren, ohne Filterung aufgenommenen, daß die Härte der Streustrahlung mit wachsendem Streuwinkel abnimmt. Allerdings hat KOHLRAUSCH mit ungefilterten Primärstrahlen gearbeitet, so daß man die Kurven auch ohne die Annahme einer Wellenlängenänderung dahin deuten könnte, daß die härteren Anteile der Primärstrahlung eine stärker asymmetrische Streustrahlung liefern als die weichen. Ähnliche Versuche von COMPTON⁴⁾ mit gefilterter Primärstrahlung lassen jedoch eine solche Deutung nicht zu.

76. Die von γ -Strahlen ausgelöste sekundäre Elektronenstrahlung. Hochatomige Elemente senden, mit γ -Strahlen bestrahlt, eine sekundäre Elektronen-

Tabelle 36. Streustrahlungskoeffizienten für γ -Strahlen von Ra; 0,26 cm Bleifilter (NEUKIRCHEN).

Streustrahler	$\frac{\sigma_s}{\rho}$	$\frac{\sigma_s}{\sigma_0}$
H ₂ O	0,0383	0,172
Al	323	0,168
Glyzerin	406	0,187
Terpentin	352	ca. 0,17

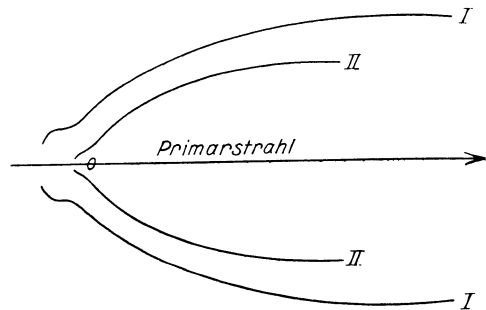


Abb. 51. Richtungsverteilung der Streuintensität für ungefilterte γ -Strahlen. O Streustrahler. I Streustrahlung ungefiltert. II Streustrahlung durch 0,3 cm Pb gefiltert.

¹⁾ J. NEUKIRCHEN, ZS. f. Phys. Bd. 6, S. 606. 1921.

²⁾ D. C. H. FLORANCE, Phil. Mag. Bd. 27, S. 225. 1914.

³⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, Wiener Ber. Bd. 128, S. 853. 1919.

⁴⁾ A. H. COMPTON, Phil. Mag. Bd. 41, S. 749. 1921.

strahlung aus, welche homogene Geschwindigkeitsgruppen enthält; diese sind als Photoelektronen zu deuten. Wählt man als Elektronenstrahler ein Element, welches isotop ist mit dem Radioelement, welches die γ -Strahlen aussendet [z. B. Blei bei RaB^1], so stimmt dieses sekundäre Geschwindigkeitsspektrum sehr weitgehend mit demjenigen der primären β -Strahlen überein, welche die γ -Strahlung eines radioaktiven Elementes stets begleiten. Hiernach sind auch die primären Geschwindigkeitsspektren als durch die γ -Strahlung erzeugt aufzufassen. Diese sind in letzter Zeit von L. MEITNER, C. D. ELLIS u. a. sehr eingehend untersucht worden, worüber im XXII. Bande dieses Handbuches ausführlicher berichtet wird. Das Auftreten homogener β -Strahlengruppen beweist die Existenz eines Linienspektrums in der γ -Strahlung; die Wellenlängen der Linien lassen sich nach den Prinzipien der Ziff. 18 messen. Auch an leichtatomigen Elementen lösen die γ -Strahlen des Radiums eine Elektronenstrahlung aus, die ihrer Geschwindigkeitsverteilung nach noch nicht näher untersucht ist; es kann aber kaum ein Zweifel darüber bestehen, daß diese Elektronen praktisch ausschließlich Rückstoßelektronen mit kontinuierlicher Geschwindigkeitsverteilung, keine Photoelektronen sind. Als entscheidende Argumente hierfür sind anzusehen, daß 1. die Schwächung der γ -Strahlen in diesem Fall praktisch nur durch Zerstreuung erfolgt (Ziff. 74), und daß 2. diese Zerstreuung mindestens zum überwiegenden Teil Quantenstreuung ist, wie der Grad der Härteänderung zeigt²), so daß Rückstoßelektronen auftreten müssen. Hieraus ist weiter zu schließen, daß auch bei hochatomigen Strahlern über das Linienspektrum der Photoelektronen ein intensives Rückstoßelektronenspektrum gelagert ist, welches kontinuierliche Geschwindigkeitsverteilung zeigt, denn selbst bei hochatomigen Mitteln und schwach gefilterten Strahlen ist die Zerstreuung noch von der gleichen Größenordnung wie die Absorption. Die Existenz dieses Kontinuums wird auch durch das Aussehen der β -Strahlenspektren wahrscheinlich gemacht.

Da bisher die Photoelektronen nicht experimentell von den Rückstoßelektronen getrennt wurden, kann aus den Messungen über die Intensität der Sekundärelektronen nur auf den gesamten Elektronenemissionskoeffizienten geschlossen werden (in unserer Bezeichnung $k + \sigma_r$). Aus den Messungen von KOHLRAUSCH und SCHRÖDINGER³) geht hervor, daß dieser Koeffizient, auf die Masseneinheit bezogen, bei schwach gefilterter Radiumstrahlung für die leichtatomigen Elemente bis etwa zum Zink annähernd konstant ist, um dann mit dem Atomgewicht anzusteigen. Da dieser Verlauf auch ungefähr der des Schwächungskoeffizienten ist, kann man dies so deuten, daß σ_r/ρ unabhängig vom Atomgewicht ist, und daß vom Zink ab die Photoemission sich in steigendem Maße bemerkbar macht.

Bezüglich der Richtungsverteilung der Sekundärelektronen wurde schon in Ziff. 65 und 66 auf die Versuche von SKOBELZYN hingewiesen, welche in Luft die Abhängigkeit der Elektronengeschwindigkeit und -zahl von der Emissionsrichtung in qualitativer Übereinstimmung mit der COMPTON-DEBYE'schen Theorie ergaben. Vielfach wurde die Einfall- und Austrittselektronenstrahlung getrennt durch Ionisationsmessungen bestimmt und das Verhältnis beider, die Asymmetrie, berechnet. Die hierbei benutzten Verfahren sind im Prinzip ganz dieselben, welche bei den Röntgenelektronen angewandt wurden (Ziff. 31); besondere Maßnahmen mußten aber zur Beseitigung der primären β -Strahlen und zur genügenden Ausblendung des γ -Strahlenbündels getroffen

¹) E. RUTHERFORD, H. ROBINSON u. W. F. RAWLINSON, Phil. Mag. Bd. 28, S. 281. 1914.

²) A. H. COMPTON, Phil. Mag. Bd. 46, S. 897. 1923.

³) K. W. F. KOHLRAUSCH u. E. SCHRÖDINGER, Wiener Ber. Bd. 123, S. 1319. 1914.

werden. Auch hier ist wie bei den Röntgenelektronen die Dicke des Elektronenstrahlers von entscheidendem Einfluß auf die Meßresultate. Die Tabelle 37, welche der Arbeit von BRAGG und MADSEN¹⁾ entnommen ist, bezieht sich auf verhältnismäßig dicke Strahler. Man sieht, daß für leichtatomige Strahler die Asymmetrie in demselben Sinne wie bei den Röntgenstrahlen auftritt, daß sie aber viel ausgeprägter ist, und zwar für harte (gefilterte) Strahlen noch stärker als für weiche (ungefilterte). Mit zunehmendem Atomgewicht des Strahlers nimmt die Asymmetrie ab und scheint sich bei den schwersten Elementen sogar umzukehren, so daß hier die Einfallstrahlung intensiver als die Austrittsstrahlung wird. Diese Umkehrung beobachteten auch KOHLRAUSCH und SCHRÖDINGER²⁾ sowie PRELINGER³⁾. ENDERLE⁴⁾ schließt jedoch aus seinen Versuchen, daß die Umkehrung da-

durch vorgetäuscht wird, daß bei den gewöhnlich benutzten Strahlerdicken schon eine merkliche Absorption der γ -Strahlen erfolgt, so daß die Austrittsstrahlung einer kleineren γ -Intensität zugehört als die Einfallstrahlung. Nimmt man den Strahler genügend dünn, so ergibt sich auch bei hochatomigen Substanzen eine Asymmetrie, welche größer als 1 ist⁵⁾. ENDERLES Werte für die Asymmetrie bei dünnen Strahlern und sehr stark gefilterten γ -Strahlen zeigt Tabelle 38.

Tabelle 37. Intensität sekundärer β -Strahlen (BRAGG u. MADSEN).

Elektronenstrahler	weiche γ -Strahlen		harte γ -Strahlen	
	Einfallstrahlung	Austrittsstrahlung	Einfallstrahlung	Austrittsstrahlung
C	170	2280	58	1150
Al	280	1810	120	795
S	340	1575	154	685
Fe	487	1350	163	560
Cu	558	—	202	523
Zn	618	1160	224	485
Sn	1051	1170	333	303
Pb	1723	2001	497	470

Tabelle 38. Asymmetrie A sekundärer β -Strahlen bei dünnen Strahlern (ENDERLE).

Strahler:	Al	Fe	Ni	Cu	Ag	Au	Pb
Å:	9,2	2,2	2,1	2,16	1,7	1,1	1,1

Soweit die Sekundärelektronen Rückstoßelektronen sind, wäre nach der Theorie eine unendlich große Asymmetrie zu erwarten, d. h. die Einfallstrahlung müßte ganz verschwinden. Aber auch für die Photoelektronen wäre dies nach der im Röntgengebiet einigermaßen bewährten Formel (36) zu erwarten, denn für $\lambda = 0,02 \text{ \AA}$ wäre z. B. der mittlere Emissionswinkel nur etwa 52° . Daß der experimentelle Befund hiervon abweicht, ist mindestens zum Teil auf die Zerstreung und Absorption der Elektronen in dem verhältnismäßig dicken Strahler zurückzuführen. Man muß für den endgültigen Vergleich mit der Theorie wohl Versuche an sehr dünnen Strahlern bzw. Gasen abwarten. Auf sekundäre Einflüsse ist wohl auch zurückzuführen, daß die Intensität der Austrittsstrahlung ein Minimum etwa beim Zink aufweist⁶⁾. Man kann sich etwa vorstellen, daß der anfängliche Abfall mit zunehmendem Atomgewicht auf dem wachsenden Einfluß der Zerstreung, der dann folgende Anstieg auf dem Einsetzen der Photoemission

¹⁾ W. H. BRAGG u. J. P. V. MADSEN, Phil. Mag. Bd. 16, S. 918. 1908.

²⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH u. E. SCHRÖDINGER, Wiener Ber. Bd. 123, S. 1319. 1914.

³⁾ H. PRELINGER, Wiener Ber. Bd. 130, S. 279. 1921.

⁴⁾ A. ENDERLE, Wiener Ber. Bd. 131, S. 589. 1922.

⁵⁾ Nachtrag bei der Korrektur: Noch wesentlich größer sind die A-Werte, welche man durch Teilchenzählung statt Ionisationsmessung erhält, wie eine demnächst erscheinende Arbeit von H. FRÄNZ zeigt; dies liegt an dem größeren Ionisationsvermögen der langsameren, nach rückwärts emittierten Elektronen.

⁶⁾ W. H. BRAGG u. J. P. V. MADSEN, Phil. Mag. Bd. 16, S. 918. 1908; A. S. EVE ebenda Bd. 18, S. 275. 1909; HACKETT, Trans. Roy. Dubl. Soc. Bd. 9, S. 201. 1909.

beruht; hierfür spricht, daß bei stärkerer Filterung der γ -Strahlen, d. h. Unterdrückung der Photoemission zugunsten der Rückstoßemission, das Minimum flacher wird. Die Einfallsstrahlung steigt mit dem Atomgewicht regelmäßig an, offenbar infolge zunehmender Zerstreuung.

Anhang.

77. Die Energiemessung der Röntgenstrahlen¹⁾. Die Aufgabe, den Energiefluß in einem Röntgenbündel zu messen, tritt sowohl an den Praktiker (Mediziner) als den Theoretiker vielfach heran; insbesondere ist der Vergleich von Röntgenenergien verschiedener Wellenlänge für viele Probleme von Wichtigkeit, z. B. für die Bestimmung der Energieverteilung im kontinuierlichen Bremsspektrum (vgl. Kap. 4 sowie Kap. 3 Ziff. 39 u. 63). Die einwandfreieste Methode wäre offenbar die folgende: man läßt die Strahlen auf ein sie vollständig absorbierendes Metallblech fallen und mißt die erzeugte Wärme. Hierzu kann man sich eines Luftkalorimeters bedienen, wobei ähnliche Kompensationsmethoden anwendbar sind wie bei der Messung der Wärmeentwicklung radioaktiver Substanzen (vgl. Bd. XXII ds. Hdb.). Auch mit Bolometer, Thermosäule, Radiometer und Radiomikrometer können Röntgenenergien gemessen werden²⁾. Bei der praktischen Ausführung muß Gewähr dafür geboten sein, daß keine merkliche Streu- oder Sekundärstrahlung (Fluoreszenz- und Elektronenstrahlung) das absorbierende Blech verläßt; hierauf ist um so mehr zu achten, wenn man, wie es z. B. bei sehr harten Strahlen nötig sein kann, das Blech dünner wählt und auf vollständige Absorption korrigiert.

Da die kalorimetrische Methode der Natur der Sache nach recht schwerfällig ist, wird häufig eine andere, die Ionisationsmethode, zur Energiemessung benutzt, und zwar wird gewöhnlich die in einer Luftschicht von bestimmter Dicke D erzeugte Ionisation J gemessen. Um hieraus auf die Energie E zu schließen, kann man bei mittelharten Röntgenstrahlen annehmen, daß die Ionisation allein von den Photoelektronen herrührt, welche an den Luftmolekeln ausgelöst werden; vorausgesetzt ist hierbei, daß der Einfluß der Kammerwände ausgeschaltet ist, etwa durch Anbringen von Schutzelektroden (nach Art der Abb. 44)³⁾ oder dadurch, daß man die Kammerwände aus einem Material herstellt, welches sich in bezug auf Elektronenemission wie „feste Luft“ verhält (vgl. Ziff. 14)⁴⁾. Die Wirkung der im Gas entstehenden Streu- und Fluoreszenzstrahlung kann im allgemeinen außer Betracht bleiben. Bezeichnet also ε den Energiebetrag, welchen ein Photoelektron im Mittel verliert, während es ein Ionenpaar erzeugt, τ den Absorptionskoeffizienten in Luft, so ist die in der Kammer erzeugte Ionisation

$$J = \frac{E}{\varepsilon} \tau D, \quad (85)$$

denn $E \tau D$ ist die in der Kammer absorbierte und in den Photoelektronen wiedererscheinende Energie. Die Hauptaufgabe besteht nun in der Bestimmung des Energieverbrauchs pro Ionenpaar (ε) und seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge. Früher wurde mangels anderer Anhaltspunkte ε als unabhängig von der Wellenlänge angesehen, was jedenfalls zulässig ist, solange es sich um ein relativ

¹⁾ Vgl. hierzu noch besonders H. KULENKAMPFF, Ann. d. Phys. Bd. 79, S. 97. 1926. (Ann. b. d. Korrr.)

²⁾ Vgl. hierzu R. POHL, Die Physik der Röntgenstrahlen, S. 1 ff, Braunschweig 1912.

³⁾ Vgl. z. B. H. BEHNKEN, Phys. ZS. Bd. 23, S. 3. 1924.

⁴⁾ H. FRICKE u. O. GLASSER, Phys. Rev. Bd. 23, S. 761. 1924; Amer. Journ. of. Roentg. Bd. 13, S. 462. 1925.

enges Spektralgebiet handelt. Neuerdings sind aber Zweifel an der allgemeinen Berechtigung dieser Annahme aufgetreten. HOLTHUSEN¹⁾ schloß aus Angaben von LENARD über das Ionisationsvermögen von Kathodenstrahlen verschiedener Geschwindigkeit, daß ε mit abnehmender Wellenlänge abnehmen sollte. GREBE und KRIEGESMANN²⁾ gelangten experimentell durch Vergleich zwischen Ionisation und Wärmewirkung zu dem entgegengesetzten Resultat: mit Änderung der Wellenlänge von 0,56 bis 0,16 Å soll $E\tau/J$ auf das 8fache zunehmen. Eine Schwierigkeit schien jedoch hierbei die Wahl des Absorptionskoeffizienten τ zu bieten, da die Zerstreung schon von beträchtlichem Einfluß auf die Gesamtschwächung war; es ist auffällig, daß die benutzten τ -Werte unerwartet starke Abweichungen vom λ^3 -Gesetz aufweisen. Für $\lambda = 0,4$ Å gibt GREBE $\varepsilon = 87$ Volt an³⁾. Die Resultate von GREBE und KRIEGESMANN stehen in starkem Widerspruch zu denjenigen von BERTHOLD und GLOCKER (s. weiter unten)⁴⁾. Nach neueren Messungen von KULENKAMPF ist ε in dem Gebiet von 0,56 bis 2,0 Å innerhalb 5% konstant, und zwar 35 ± 5 Volt. Dies ist im Einklang mit dem früheren Befund von ANGERER⁵⁾, wonach die Ionisation einfach proportional der bolometrisch gemessenen Energie ist.

Besondere Komplikationen treten bei sehr langen und bei sehr kurzen Wellen ein. Wird λ vergleichbar mit der K -Absorptionswellenlänge des Argons (3,87 Å), so findet sich die vom Argongehalt der Luft absorbierte Energie, welche etwa 15% der Gesamtabsorption ausmacht, nicht vollständig in den Photoelektronen wieder, da die Austrittsarbeit sich bemerkbar macht. Bei sehr kurzen Wellen treten andererseits die Rückstoßelektronen auf, welche die Ionisation vergrößern. Die Gleichung (85) ist dann vollständiger zu schreiben

$$J = ED \left(\frac{\tau}{\varepsilon} + \frac{\sigma_r}{\varepsilon_r} \right),$$

wo σ_r der Rückstoßkoeffizient, ε_r der Energieverbrauch pro Ionenpaar für die Rückstoßelektronen ist. Setzen wir überschlagsmäßig $\varepsilon = \varepsilon_r$ und nehmen für τ das λ^3 -Gesetz⁶⁾, für σ_r den COMPTONSchen theoretischen Ausdruck an [Gleichung (72) und (73)]:

$$\sigma_r = \sigma - \sigma_s = \frac{\alpha}{(1 + 2\alpha)^2} \sigma_0,$$

so zeigt folgende kleine Tabelle den Einfluß der Rückstoßelektronen auf die gemessene Ionisation:

$\lambda =$	1,0	0,5	0,3	0,2	0,1	0,02 Å
$\frac{\sigma_r}{\tau}$	0,002	0,024	0,18	0,8	9	1000.

Diese Zahlen können als obere Grenzen angesehen werden, da in Wirklichkeit nur ein Teil der Streuung mit Elektronenrückstoß verbunden ist. Man ersieht hieraus jedoch z. B., daß harte γ -Strahlen in Luft praktisch nur Rückstoßelektronen, keine Photoelektronen erzeugen können. Das Verhältnis der absorbierten Energie ($ED\tau$) zur Ionisation J müßte hiernach mit abnehmender Wellenlänge abnehmen, entgegen dem Befund von GREBE und KRIEGESMANN.

¹⁾ H. HOLTHUSEN, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. Bd. 26. S. 211. 1919/20.

²⁾ L. GREBE u. L. KRIEGESMANN, ZS. f. Phys. Bd. 28, S. 91. 1924.

³⁾ L. GREBE, Phys. ZS. Bd. 25, S. 599. 1924.

⁴⁾ Auch T. E. AURÉN (Medd. Vetensk. Nobelinst. Bd. 6, Nr. 13. 1926) fand eher den umgekehrten Gang wie GREBE u. KRIEGESMANN.

⁵⁾ E. ANGERER, Ann. d. Phys. Bd. 21, S. 87. 1906; Bd. 24, S. 370. 1907.

⁶⁾ K. F. RICHTMYER u. F. W. WARBURTON, Phys. Rev. Bd. 22, S. 539. 1923.

Auch die photographische Methode kann zur Energiemessung benutzt werden. Das photographische Schwärzungsgesetz für Röntgenstrahlen¹⁾ ist insofern sehr einfach, als bei gegebener Wellenlänge die Schwärzung S nur von dem Produkt Intensität $I \times$ Belichtungszeit t abhängt. Ferner hat die Schwärzungskurve $S(I)$ für alle Wellenlängen die gleiche Form. Dagegen ist die Abhängigkeit der Plattenempfindlichkeit von der Wellenlänge verwickelter, sie weist zwei scharfe Sprünge auf, welche bei den K -Kanten des Silbers bzw. Broms liegen und auf die plötzliche Änderung des in der Schicht absorbierten Energiebetrages zurückzuführen sind. Rechnet man die jeweilige Schwärzung aber auf gleiche absorbierte Energie um, so fallen nach BERTHOLD und GLOCKER²⁾ die beiden Unstetigkeiten fort. BOUWERS³⁾ bestimmte direkt das Verhältnis der photographischen Schwärzung S zur absorbierten Energie E ; die Energiemessung erfolgte bolometrisch. Es ergab sich folgende Abhängigkeit des Schwärzungsvermögens von der Wellenlänge:

$$\begin{array}{cccccc} \lambda & = & 0,19 & 0,22 & 0,47 & 0,56 & 0,71 \text{ \AA} \\ \frac{S}{E} & = & 1 & 1,1 & 1,1 & 1,3 & 1,7 (\pm 10\%). \end{array}$$

Um eine deutlich sichtbare Schwärzung hervorzurufen, muß etwa 1 Erg pro cm^2 der Schicht absorbiert werden. BERTHOLD und GLOCKER²⁾ verglichen die photographische Schwärzung mit der Ionisation J , welche bei gleicher absorbierter Energie in Luft erzeugt wird. Das Verhältnis S/J weist genau denselben Verlauf auf wie S/E nach BOUWERS, nimmt also mit abnehmender Wellenlänge ab. Dies würde bedeuten, daß E/J nahezu von der Wellenlänge unabhängig ist, und zwar in demselben Bereich, in welchem GREBE und KRIEGESMANN eine Variation dieser Größe im Verhältnis 1:8 gefunden haben.

Zu einer Schätzung der Röntgenenergie kann auch das an einem Bariumplatinzyanürschirm erregte sichtbare Fluoreszenzlicht benutzt werden⁴⁾.

Ein Vorschlag von KOSSEL⁵⁾ geht dahin, die zu messende Strahlung auf einen absorbierenden Körper auffallen zu lassen und die von diesem ausgesandte Fluoreszenzstrahlung zu messen. Die Fluoreszenzintensität ist proportional der Zahl der absorbierten Primärquanten hc/λ , woraus man mittels der bekannten Primärwellenlänge und des Absorptionskoeffizienten des Strahlers auf die Intensität der Primärstrahlung schließen kann. Auf diese Weise hat man unmittelbar stets eine Strahlung von derselben bestimmten Wellenlänge zu messen, was im Hinblick auf das Vorstehende ohne weiteres als wesentlicher Vorteil zu erkennen ist. Praktische Ausführung hat dieser Vorschlag bisher nicht gefunden.

¹⁾ Vgl. Kap. 6 ds. Bds.

²⁾ R. BERTHOLD u. R. GLOCKER, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 259. 1925.

³⁾ A. BOUWERS, Physica Bd. 5, S. 8. 1925.

⁴⁾ A. MOFFAT, Phys. med. Soc. Erlangen Bd. 30, S. 70. 1898; E. RUTHERFORD u. MC CLUNG, Phys. ZS. Bd. 2, S. 53. 1900.

⁵⁾ W. KOSSEL, ZS. f. Phys. Bd. 19, S. 333. 1923.

Kapitel 4.

Das kontinuierliche Röntgenspektrum.

Von

HELMUTH KULENKAMPFF, München.

Mit 25 Abbildungen.

I. Die Gesetze der Erregung des kontinuierlichen Spektrums.

a) Allgemeines.

1. Die Grundvorstellung über Wesen und Ursprung der Bremsstrahlung.

Die Strahlung einer Röntgenröhre erweist sich bei spektraler Untersuchung als nicht einheitlich: einem kontinuierlichen Untergrund überlagern sich die für das Material der Antikathode charakteristischen Spektrallinien.

Nach der BOHRschen Theorie sind diese den Quantenübergängen im Atom zuzuordnen; die Atome werden ionisiert, teils direkt durch die eindringenden Kathodenstrahlen, teils indirekt auf dem Umwege über die Bremsstrahlung (s. Ziff. 12), und emittieren bei der nachfolgenden Rückbildung der gestörten Elektronenbahnen eine Reihe monochromatischer Spektrallinien. Anregung und Emission sind also zwei voneinander getrennte Prozesse.

Das kontinuierliche Spektrum des Untergrundes betrachten wir als die Strahlung der Kathodenstrahlelektronen selbst. Von der Tatsache ausgehend, daß Röntgenstrahlen stets dann entstehen, wenn Elektronen großer Geschwindigkeit auf ein materielles Hindernis treffen, haben STOKES, WIECHERT und THOMSON die folgende Auffassung entwickelt: Ein Elektron von der Geschwindigkeit v wird beim Auftreffen auf die Antikathode plötzlich oder, was befriedigender erscheint, auf einer kurzen Strecke von atomarer Größenordnung gebremst. Nach der MAXWELLSchen Theorie muß dieser Vorgang mit der Emission einer elektromagnetischen Strahlung verknüpft sein, und diese, die „Bremsstrahlung“, tritt als Röntgenstrahlung in die Erscheinung.

Das Feld eines beschleunigten Elektrons läßt sich leicht angeben. Elektrische und magnetische Feldstärke sind in einer mit dem Beschleunigungsvektor den Winkel ϑ einschließenden Richtung und im Abstand R gegeben durch

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{S} = \frac{e \cdot \dot{v}}{R \cdot c^2} \cdot \sin \vartheta. \quad (1)$$

\dot{v} bezeichnet die Beschleunigung; \mathfrak{E} liegt in der durch R und \dot{v} definierten Ebene, \mathfrak{S} senkrecht dazu. Die in jedem Augenblick ausgestrahlte Energie bestimmt sich hieraus zu

$$S = \frac{e^2 \cdot \dot{v}^2}{4 \pi R^2 c^3} \cdot \sin^2 \vartheta. \quad (2)$$

Die Berechnung der gesamten Strahlung erfordert eine Integration über den ganzen Bremsvorgang, deren Ausführung die Kenntnis des zeitlichen Verlaufes von \dot{v} erfordert. Als einfachste Annahme legte man in der älteren Theorie die zugrunde, daß das Elektron gleichmäßig auf geradliniger Bahn gebremst werde. Maßgebend für den Charakter des ausgesandten Strahlungsimpulses, aber durch die Theorie nicht bestimmt, ist dann die Größe von \dot{v} ; Angaben darüber lassen sich gewinnen durch Vergleich mit experimentellen Daten¹⁾. Tatsächlich liegen jedoch die Verhältnisse weniger einfach (s. Ziff. 21 u. f.), wie insbesondere die spektralen Untersuchungen bewiesen haben.

Die Gleichungen (1) und (2) lassen unmittelbar erkennen: Werden alle Elektronen in parallelen Richtungen gebremst, so muß die emittierte Strahlung polarisiert, ihre räumliche Verteilung nicht kugelsymmetrisch sein. In der Richtung von \dot{v} ist die Ausstrahlung Null, senkrecht dazu ein Maximum. Man hat wegen dieser Eigenschaften die Bremsstrahlung vielfach auch als „gerichtete“ Strahlung bezeichnet und von ihr die charakteristische als „ungerichtet“ unterschieden. Mag diese vielleicht im Einzelprozeß auch gerichtet sein, so entzieht sich dies doch der Beobachtung, da im Mittel über sehr viele emittierende Atome keine Richtung ausgezeichnet ist. Für die Bremsstrahlung hingegen ist durch den einfallenden Kathodenstrahl eine Vorzugsrichtung im Raume festgelegt, die allerdings durch die Diffusion der Kathodenstrahlen teilweise wieder aufgehoben wird. Die experimentelle Untersuchung dieser Eigenschaften, über die zusammenhängend in Ziff. 26 u. f. berichtet wird, gestaltet sich deshalb in quantitativer Beziehung recht schwierig.

2. Das Spektrum der Bremsstrahlung. Die Bremsstrahlung ist ein einmaliger Energieimpuls, den das Kathodenstrahlelektron bei der Geschwindigkeitsänderung aussendet, vergleichbar etwa einem akustischen Knall. Zur allgemeinen Charakterisierung hat man früher den Begriff der Impulsbreite = Dauer des Bremsvorganges dividiert durch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit eingeführt; geringere Impulsbreite bedeutet größere Härte (Durchdringungsvermögen) der Strahlung. Die spektrale Zerlegung liefert, mathematisch gesprochen, die Fourieranalyse des Impulses; durch sie gelangen wir von der Impulsbreite erst zum Begriff der Wellenlänge.

Der berühmte Versuch von v. LAUE, FRIEDRICH und KNIPPING aus dem Jahre 1912 erwies zuerst experimentell die Existenz einer kontinuierlichen Röntgenstrahlung. Der anschaulichen Auffassung von BRAGG folgend, betrachten wir die Interferenzpunkte des Lauediagramms als entstanden durch Reflexionen an den inneren Netzebenen des Kristalls. An einer Netzebene mit der Gitterkonstanten d wird unter dem Winkel φ die Wellenlänge λ nur dann reflektiert, wenn die von BRAGG aufgestellte Bedingung

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \varphi; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

erfüllt ist. Da d und φ beim LAUESchen Versuch vorgegeben sind, ist für sein Gelingen Voraussetzung, daß die hierdurch geforderte Wellenlänge λ in der Strahlung vorhanden sein, diese also eine kontinuierliche Folge von Wellenlängen enthalten muß. Aus den Aufnahmen kann also geschlossen werden, daß dies der Fall ist²⁾.

Prinzipiell erscheint es somit möglich, aus den Intensitäten der einzelnen Lauepunkte abzuleiten, mit welcher relativen Stärke die zugehörigen Wellen-

¹⁾ Eine gute Übersicht findet man bei R. POHL, Die Physik der Röntgenstrahlen, Braunschweig 1912.

²⁾ W. L. BRAGG, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 17, S. 43. 1913; G. WULFF u. N. USPENSKI, Phys. ZS. Bd. 14, S. 785. 1913; E. WAGNER, ebenda Bd. 14, S. 1232. 1913.

längen im Primärstrahl enthalten sind. Im einzelnen ist aber dieses Problem so kompliziert, daß dahinzielende Rechnungen erfolglos bleiben mußten. Als brauchbar und in der Folge äußerst fruchtbar erwies sich die BRAGGSche Methode der Reflexion an der äußeren Spaltfläche eines Kristalls (s. Ziff. 5). BRAGG selbst fand auf diese Weise die starken Spektrallinien; MOSELEY und DARWIN¹⁾ konnten, bei größerer Empfindlichkeit ihrer Anordnung, die Form des kontinuierlichen Untergrundes zum ersten Male näher untersuchen und fanden eine Verteilungskurve, welche die Analogie zum Wärmespektrum nahelegte. Erst DUANE und HUNT stellten den charakteristischen Unterschied fest: die scharfe Begrenzung nach der Seite der kurzen Wellen.

Wir kommen in Ziff. 7 und 8 ausführlich auf diese Untersuchung zurück, die gewissermaßen den Auftakt bildete zur Erforschung des Spektrums der Bremsstrahlung. Hier mögen nur noch einige allgemeine Bemerkungen über den Umfang des Spektrums angefügt werden. Mit zunehmender Röhrenspannung wird die Grenze des Spektrums nach kürzeren Wellenlängen hinausgeschoben; die kürzeste bisher gemessene dürfte mit etwa $0,057 \text{ \AA}$ anzunehmen sein, bei einer Spannung von 245 kV, eine Grenze, die aber offenbar nur durch technische Schwierigkeiten bedingt ist. Es ist nicht sicher bekannt, ob in der γ -Strahlung radioaktiver Elemente auch ein äußerst kurzwelliges kontinuierliches Spektrum enthalten ist. Wir vermuten ein solches, denn es besteht kein Grund zu der Annahme, daß nicht auch die schnellen β -Strahlen in gleicher Weise wie die Kathodenstrahlen eine Bremsstrahlung emittieren können. Nach der Seite der langen Wellen ist das kontinuierliche Spektrum im Vakuumspektrographen bis etwa 10 \AA beobachtet worden²⁾ und wir werden annehmen dürfen, daß es sich noch erheblich weiter erstreckt. Der quantitativen Intensitätsmessung ist allerdings schon bei etwa 3 \AA eine obere Grenze gesetzt.

b) Bemerkungen über Erzeugung und Messung der Röntgenstrahlen.

3. Die Strahlenquelle. Die Qualität der Röntgenstrahlen, d. h. ihre Intensität, spektrale Zusammensetzung, Polarisation usw., ist vollkommen bestimmt durch die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen und durch das Material der Antikathode. Es besteht nach heutiger Kenntnis kein Anlaß zu der Annahme, daß die Strahlung verschiedener Röhrentypen, sofern sie nur unter gleichen Bedingungen betrieben werden, verschieden sei.

DAUVILLIER³⁾ hat mit besonderer Sorgfalt die Strahlung mehrerer Röhrentypen unter verschiedenen Betriebsbedingungen untersucht und konnte dabei keine Unterschiede feststellen, die nicht in dem angegebenen Sinne zu erklären wären. Es sei dies besonders hervorgehoben gegenüber zahlreichen Arbeiten von LILIENFELD⁴⁾, in denen dieser die Ansicht vertritt, daß die von ihm konstruierte Röntgenröhre eine Strahlung mit besonderen Eigenschaften liefert. Die Versuche von LILIENFELD sind mancherlei Einwänden ausgesetzt⁵⁾ und teilweise durch verbesserte Messungen von KAROLUS⁶⁾ widerlegt; wir können deshalb die Vorstellungen über die Entstehung und den Charakter des kontinuierlichen

¹⁾ J. H. MOSELEY u. C. G. DARWIN, Phil. Mag. Bd. 26, S. 210. 1913.

²⁾ In Absorptionmessungen von H. FRICKE, Phys. Rev. Bd. 16, S. 202. 1920.

³⁾ A. DAUVILLIER, Ann. de phys. Bd. 13, S. 49. 1920.

⁴⁾ Zusammenfassender Bericht J. E. LILIENFELD, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 16, S. 105. 1919.

⁵⁾ E. WAGNER, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 16, S. 190. 1919.

⁶⁾ A. KAROLUS, Ann. d. Phys. Bd. 72, S. 595. 1923.

Spektrums, die LILIENFELD aus seinen Versuchen abgeleitet hat, nicht als erwiesen ansehen gegenüber dem einheitlichen Bilde, welches aus anderen Untersuchungen zu gewinnen ist, und werden deshalb im folgenden darauf nicht eingehen.

Für die Untersuchung der Strahlung kommt es also nur darauf an, den Betrieb der Röntgenröhre so zu gestalten, daß die Strom- und Spannungsverhältnisse möglichst gut definiert und bekannt sind. Die Wahl der Röntgenröhre ist dann im Grunde gleichgültig; man wird allerdings meist den speziellen Zwecken angepaßte Röhren benutzen müssen.

4. Intensität und Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen. Die Intensität der erregten Röntgenstrahlung ist in Strenge proportional der Entladungsstromstärke. DAUVILLIER¹⁾ und BEHNKEN²⁾ zeigten, daß auch bei spektraler Zerlegung die Intensität jeder einzelnen Wellenlänge proportional der Stromstärke wächst, daß also der Charakter der Strahlung unabhängig ist von der Anzahl der pro Sekunde auf die Antikathode auftreffenden Kathodenstrahlelektronen. Erst wenn die Konzentration freier Elektronen innerhalb der Antikathode merkbare Werte erreicht, ist eine Beeinflussung der Strahlung denkbar. LEDOUX-LEBARD und DAUVILLIER³⁾ haben berechnet, daß hierfür Stromdichten erforderlich wären, die etwa das 10^6 -fache des üblichen betragen!

Die Stromstärke muß bei genauen Intensitätsmessungen richtig definiert werden, und zwar durch die Zahl der in der Sekunde in der Antikathode absorbierten Elektronen. Die Erscheinung der Rückdiffusion, bei Gasentladungsröhren dazu noch die Überlagerung des positiven Ionenstromes, bewirkt, daß diese Zahl durch einfache galvanometrische Strommessung nicht richtig erhalten wird. Zweckmäßig wird die Antikathode als Kalorimeter ausgebildet und die Energie der absorbierten Kathodenstrahlen bestimmt; da die emittierte Röntgenstrahlung nur einen äußerst geringen Teil dieser Energie ausmacht (Ziff. 10), kann sie hierbei vernachlässigt werden. Vielfach, bei nur vergleichenden Messungen, ist allerdings auch die galvanometrische Bestimmung der Stromstärke ausreichend.

Während also die Anzahl der Elektronen auf den Charakter der Strahlung ohne Einfluß ist, hängt dieser, wie wir bereits bemerkt haben, in starkem Maße ab von ihrer Geschwindigkeit. Wünschenswert ist es also, daß die Untersuchungen mit konstanter Gleichspannung an der Röntgenröhre ausgeführt werden, so daß die Kathodenstrahlelektronen ursprünglich gleiche und definierte Geschwindigkeit haben.

Es entsteht nun aber sogleich die Frage, ob diese einheitliche Geschwindigkeit auch erhalten bleibt, wenn die Kathodenstrahlen in die Antikathode eindringen. Dies ist in der Tat nicht der Fall: bevor es Strahlung emittiert, durchquert ein Elektron unter Verlust an Geschwindigkeit eine mehr oder minder große Zahl von Atomen; von der Größe der mittleren Geschwindigkeitsverluste hängt es ab, in welchem Grade die ursprüngliche Einheitlichkeit gestört wird.

a) LENARD⁴⁾ hat von dem Energieverlust durch langsam erfolgende Geschwindigkeitsverluste unterschieden die eigentliche Absorption, bei der in einem einmaligen Vorgang die Bewegung des Elektrons völlig gehemmt wird, von der vollen noch vorhandenen Geschwindigkeit bis zum Wert Null. Nach LENARD ist die Wahrscheinlichkeit eines solchen Vorganges so groß, daß die Absorption

¹⁾ A. DAUVILLIER, Ann. de phys. Bd. 13, S. 49. 1920.

²⁾ H. BEHNKEN, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 48. 1920.

³⁾ R. LEDOUX-LEBARD u. A. DAUVILLIER, La Physique des Rayons X, S. 30, Paris 1921.

⁴⁾ P. LENARD, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Heidelb. Ber. 1918.

schon stattfindet, bevor ein erheblicher Teil der kinetischen Energie durch Geschwindigkeitsverluste aufgezehrt ist. Nach dieser Auffassung bleibt also die anfängliche Homogenität der Geschwindigkeit in erster Annäherung auch im Innern der Antikathode erhalten.

b) Im Gegensatz dazu steht die an theoretische Überlegungen und Experimente von THOMSON und WHIDDINGTON anknüpfende Vorstellung, daß die LENARDSche Absorption nicht vorhanden oder jedenfalls sehr gering sei, daß also die Energie des Kathodenstrahlelektrons allein durch Geschwindigkeitsverluste allmählich auf Null herabgesetzt wird. Sie führt also auch für Kathodenstrahlen zu dem Begriff einer „Reichweite“, wie er bei α -Strahlen bekannt ist. Untersuchungen aus neuerer Zeit, insbesondere die schönen Arbeiten von WILSON¹⁾, lassen gegenüber der LENARDSchen diese zweite Auffassung als die richtige erscheinen; man vergleiche dazu Bd. XXIV dieses Handbuchs. Da die Emission von Röntgenstrahlen durch ein Elektron in einem beliebigen Punkte seiner Bahn erfolgen kann, beobachten wir insgesamt die Strahlung von Elektronen aller Geschwindigkeiten zwischen dem Anfangswert und dem Wert Null. Die darin liegende Schwierigkeit läßt sich aber überwinden, da das Gesetz der Geschwindigkeitsverluste und das der Abhängigkeit der Strahlung von der Geschwindigkeit bekannt sind (vgl. Ziff. 24).

5. Die Methoden der spektralen Untersuchung.

Die spektrale Untersuchung der Strahlung erfolgt nach der bewährten Methode von BRAGG, die wir schematisch in Abb. 1 erläutern; im einzelnen brauchen wir auf die technischen Ausführungsformen der verschiedenen Spektrometer hier nicht einzugehen. Von der Röntgenstrahlung, die von der Antikathode *AK* ausgeht, wird durch einen Spalt *S*₁ ein enges Bündel ausgesondert. Dieses fällt unter dem „Glanzwinkel“ φ auf den Kristall, von dem dann unter dem gleichen Winkel Strahlung von der durch Gleichung (3) definierten Wellenlänge reflektiert wird. Ihre Intensität wird durch die ionisierende Wirkung in der Kammer *IK* gemessen.

Zwei Methoden zur Untersuchung stehen nun zur Verfügung. Bei der ersten wird die Spannung an der Röntgenröhre konstant gehalten und der Kristall des Spektrometers in kleinen Schritten gedreht. So gelangen der Reihe nach die zu jedem einzelnen Werte des Winkels φ gehörenden Wellenlängen zur Reflexion und können in der entsprechend mitgedrehten Ionisationskammer gemessen werden. Man erhält die Intensitätsverteilung im Spektrum bei konstanter Spannung oder eine „Isotherme“, wie wir, mit einem aus der Wärmestrahlung übernommenen Ausdruck, die Verteilungskurve nennen können, wenn wir die Spannung in Analogie zur Temperatur setzen.

An die Stelle der Ionisationskammer kann hierbei auch eine fest aufgestellte photographische Platte treten in Verbindung mit kontinuierlicher Drehung des Kristalls nach der Methode von DE BROGLIE.

Bei der zweiten Methode werden umgekehrt Kristall und Ionisationskammer fest auf einen bestimmten Winkel eingestellt und die Spannung an der Röhre

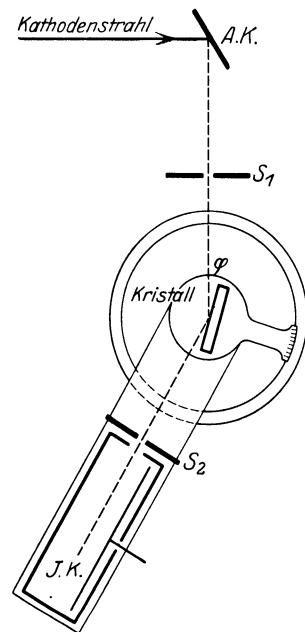


Abb. 1. Schema des BRAGG'schen Spektrometers.

¹⁾ C. T. R. WILSON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 104, S. 1 u. 192. 1923.

verändert. Man bestimmt also dann die Intensität der einen gegebenen Wellenlänge in Abhängigkeit von der Röhrenspannung und erhält eine Kurve, die wir als „Isochromate“ bezeichnen können. Es ist von Fall zu Fall natürlich zu entscheiden, welche von beiden Methoden am besten angewandt wird.

Die Breite des Kathodenstrahlbrennflecks auf der Antikathode und die Öffnung des Spaltes S_1 bedingen eine bestimmte Winkeldivergenz $\Delta\varphi$ der Strahlung, welche auf den Kristall auffällt. Dieser reflektiert also in jeder Stellung aus dem kontinuierlichen Spektrum Strahlung eines Wellenlängenbereiches $\Delta\lambda = 2d \cdot \cos\varphi \cdot \Delta\varphi$. Dieser läßt sich einengen durch Einfügen eines zweiten Spaltes zwischen Antikathode und Kristall oder durch Ausblendung mittels des weiteren Spaltes S_2 . Da jedoch die Strahlungsdichte im Brennfleck im allgemeinen nicht gleichmäßig ist, durch diese Einengung aber nur ein Teil ausgesondert wird, sollte bei reinen Intensitätsmessungen im Spektrum das Strahlenbündel nur einmal durch S_1 begrenzt und S_2 so weit gewählt werden, daß alle reflektierte Strahlung auch in die Kammer gelangt. Im allgemeinen ist auch der $\Delta\lambda$ -Bereich nicht störend, soweit nämlich die Intensität mit der Wellenlänge nur langsam veränderlich ist; zu beachten ist die spektrale Unschärfe im Gebiete des steilen Intensitätsabfalls an der kurzwelligen Grenze des Spektrums, wo die endliche Weite der Spalte sorgfältig berücksichtigt werden muß (Ziff. 8).

Die Absorptionsanalyse der Strahlung ist gegenüber der spektrometrischen Untersuchung von untergeordneter Bedeutung. Man bestimmt bei dieser Methode den Absorptionskoeffizienten der inhomogenen Gesamtstrahlung bei zunehmender Dicke eines vorgeschalteten Filters. Werden durch Wahl eines geeigneten Materials (Al) Stellen selektiver Absorption möglichst vermieden, so kann man, da der Absorptionskoeffizient sich stetig proportional etwa der dritten Potenz der Wellenlänge ändert, hieraus angenäherte Schlüsse ziehen über die mittlere Härte der Strahlung und den Grad der Inhomogenität. Zur exakten Untersuchung des Spektrums ist aber diese Methode nicht geeignet, besonders auch wegen der Schwierigkeit, die Intensität einer inhomogenen Strahlung etwa durch Ionisation richtig zu messen.

6. Methoden der Intensitätsmessung. Bei allen Problemen des kontinuierlichen Spektrums ist die wichtigste Aufgabe die, die Intensität der Strahlung exakt zu messen.

Die zuverlässigste, aber leider nur selten anwendbare Methode ist die der Energiemessung mittels Bolometer, Thermosäule oder sonstiger Vorrichtungen, bei denen der absorbierte Bruchteil der auffallenden Strahlungsenergie direkt und vollständig in Wärmeenergie umgesetzt wird. Die relativ geringe Empfindlichkeit dieser Methoden beschränkt sie auf die Fälle, in denen große Strahlungsintensitäten — bis herunter zur Größenordnung von etwa $10^{-7} \frac{\text{cal}}{\text{sec} \cdot \text{cm}^2}$ — zu messen sind; zudem sind sie experimentell recht kompliziert durchzuführen. Bei Spektraluntersuchungen sind die verfügbaren Intensitäten meist ganz erheblich geringer; wir bemerken zur Orientierung, daß in der später besprochenen Abb. 10 der maximale Ionisierungsstrom einer Energie von rund $3 \cdot 10^{-12}$ cal/sec entspricht.

Die photographische Methode und die Messung der Ionisierung eines Gases sind hinreichend empfindlich und in der Durchführung einfach. Es ist jedoch zu beachten, daß auch hier der Effekt bedingt ist durch den absorbierten Bruchteil der Strahlungsintensität. So kommt es, daß das Spektrum auf der photographischen Platte scharfe Diskontinuitäten zeigt in denjenigen Wellenlängen-

gebieten, die durch das Br- oder Ag-Atom selektiv stark absorbiert werden¹⁾; gleiches gilt für den Ionisierungsstrom, wenn, wie es häufig zwecks Erreichung größerer Empfindlichkeit geschieht, dem Gase ein Dampf mit Atomen hoher Ordnungszahl beigemischt wird. Es ist klar, daß diese verschiedenen Umstände Intensitätsmessungen an der inhomogenen Gesamtstrahlung sehr erschweren.

Das weitere Problem, der Zusammenhang zwischen Schwärzung und Strahlungsenergie verschiedener Wellenlängen, ist von BOUWERS²⁾ untersucht worden, der auch das Schwärzungsgesetz der photographischen Platte für Röntgenstrahlen bestimmt hat. Wir möchten jedoch im allgemeinen für Intensitätsmessungen im kontinuierlichen Spektrum der Ionisationsmethode den Vorzug geben, da der Ionisierungsstrom eine besser definierbare Größe als die Schwärzung ist. Der Übergang von hier zur absoluten Energie wird ermöglicht durch Untersuchungen, auf die wir in Ziff. 16 zurückkommen.

c) Das Spektrum in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen.

7. Entdeckung der kurzwelligen Grenze. Das DUANE-HUNTSche Gesetz. DUANE und HUNT³⁾ unternahmen zuerst eine genaue Untersuchung des Spektrums der Bremsstrahlung. Sie benutzten eine Coolidgeöhre, welche mit der streng konstanten Spannung einer großen Akkumulatorenbatterie betrieben wurde. Zur spektralen Zerlegung der Strahlung diente ein BRAGGSches Ionisationspektrometer mit Kalkspatkristall.

Abb. 2 zeigt den allgemeinen Charakter der spektralen Intensitätsverteilung bei einer konstanten Röhrenspannung von 37,5 kV. Sie gibt im einzelnen, wegen zahlreicher entstellender Einflüsse (s. Ziff. 13 bis 16), die Intensitätsverhältnisse nicht richtig wieder; hierdurch unbeeinflußt tritt aber der charakteristische, steile Abfall nach der Seite der kurzen Wellen deutlich hervor:

Das Spektrum endet hier bei einer scharf definierten Grenzwellenlänge λ_0 , während nach langen Wellen hin, soweit Messungen möglich sind, eine Grenze nicht zu finden ist.

Die weiteren Untersuchungen von DUANE und HUNT gingen dahin, die Abhängigkeit dieser Grenzwellenlänge von der Röhrenspannung festzustellen. Angenähert war bereits aus älteren Untersuchungen der Bremsstrahlung nach der Absorptionsmethode bekannt, daß der nahe konstante Grenzwert des Absorptionskoeffizienten, der bei wachsender Dicke des vorgeschalteten Filters schließlich erreicht wird, bei höherer Röhrenspannung kleiner wird, die Grenze des Spektrums also nach kürzeren Wellen rückt. Die spektrometrische Untersuchung ergibt das Gesetz und den zahlenmäßigen Zusammenhang mit größerer Sicherheit.

DUANE und HUNT arbeiteten teils nach der Isothermenmethode, indem sie, nach Abb. 2, die zur konstanten Spannung V gehörige Grenzwellenlänge λ_0 bestimmten, teils nach der Isochromatenmethode, bei der entsprechend die zur Erregung einer bestimmten Wellenlänge erforderliche Mindestspannung V_0 er-

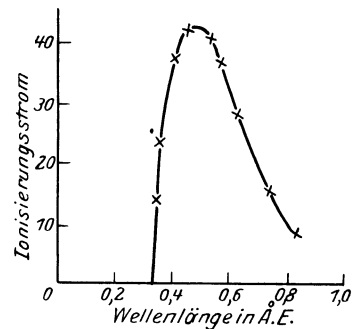


Abb. 2. Isotherme nach DUANE und HUNT.

¹⁾ E. WAGNER, Ann. d. Phys. Bd. 46, S. 868. 1915.

²⁾ A. BOUWERS, ZS. f. Phys. Bd. 14, S. 374. 1923, u. Dissert. Utrecht 1924.

³⁾ W. DUANE u. F. L. HUNT, Phys. Rev. Bd. 6, S. 166. 1915.

mittelt wird. Sie erhielten so die Kurven, wie sie bereits in Kap. 2 S. 295 wiedergegeben sind. Man bemerkt dort, wie die jeweils eingestellte Wellenlänge in der Strahlung erst von einem scharf definierten Mindestwert der Spannung an auftritt; die Intensität nimmt dann mit weiter steigender Spannung rasch zu, und zwar bis zu den höchsten Spannungen, welche DUANE und HUNT zur Verfügung standen (42 kV).

Die Messungen offenbaren eine einfache Beziehung zwischen Grenzwellenlänge und Spannung; sie läßt sich, je nachdem bei der Isotherme die Spannung oder bei der Isochromate die untersuchte Wellenlänge variiert wird, in der Form schreiben:

$$V \cdot \lambda_0 = \text{const} \quad \text{oder} \quad \lambda \cdot V_0 = \text{const.} \quad (4)$$

Man bezeichnet sie nach ihren Entdeckern als das DUANE-HUNTSche Gesetz der Grenzwellenlänge.

Führt man statt der Wellenlänge λ die Frequenz $\nu = c/\lambda$ ein, so zeigt sich die formale Übereinstimmung mit dem EINSTEINSchen Gesetz des lichtelektrischen Effektes:

$$e \cdot V = h \nu. \quad (5)$$

Die Messungen gestatten die Bestimmung des Quotienten V/ν und weiter, mit Benutzung des MILLIKANSchen Wertes für die Elementarladung e , der Konstanten h . Sie zeigen, daß nicht nur formal, sondern auch zahlenmäßig die Quantengleichung (5) mit größter Genauigkeit erfüllt ist. Während EINSTEIN diese Gleichung auf die Emission von Elektronen bei Bestrahlung anwandte, haben wir sie hier in umgekehrter Richtung zu lesen und konstatieren: Die maximale Frequenz im kontinuierlichen Spektrum, multipliziert mit der PLANCKSchen Konstanten h , ist gleich der kinetischen Energie des erzeugenden Kathodenstrahlelektrons.

Als zur Zeit genauesten Mittelwert hat man $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ erg · sec anzunehmen¹⁾. Wird V in Volt, λ in Å gemessen, so läßt sich damit das DUANE-HUNTSche Gesetz in der für praktische Berechnungen besonders bequemen Form schreiben:

$$V \cdot \lambda_0 = 12340. \quad (4a)$$

8. Experimentelle Prüfung des DUANE-HUNTSchen Gesetzes. Weitere Untersuchungen hatten zum Ziel, einmal die Feststellung des Gültigkeitsbereiches des DUANE-HUNTSchen Gesetzes, auf der anderen Seite das, hieraus eine Präzisionsmethode zur Bestimmung der PLANCKSchen Konstanten zu entwickeln.

a) Bei höheren Spannungen fanden, etwa gleichzeitig mit DUANE und HUNT, RUTHERFORD, BARNES und RICHARDSON²⁾ die kurzwellige Grenze im Spektrum, jedoch schienen ihre Versuche ein langsames Ansteigen der Grenzfrequenz mit zunehmender Spannung anzuzeigen. Oberhalb 145 kV nahm bei weiterer Steigerung der Spannung bis zu 175 kV die Härte der Strahlen scheinbar überhaupt nicht mehr zu. Die Untersuchung wurde aber nicht mit dem Spektrometer, sondern nach der Absorptionsmethode ausgeführt, die, besonders bei so hohen Spannungen, prinzipiellen Bedenken ausgesetzt ist³⁾. RUTHERFORD selbst hat später dieses Resultat nicht aufrechterhalten⁴⁾ und führte den Fehler darauf zurück, daß zur Filterung teilweise Blei verwendet wurde: dieses absorbiert die

¹⁾ Vergl. Kap. 2 des vorliegenden Bandes.

²⁾ E. RUTHERFORD, J. BARNES u. H. RICHARDSON, Phil. Mag. Bd. 30, S. 339. 1915.

³⁾ E. WAGNER, Phys. ZS. Bd. 18, S. 442. 1917; J. E. LILLENFELD, ebenda Bd. 19, S. 515 1918, sowie besonders E. WAGNER, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 16, S. 190. 1919.

⁴⁾ E. RUTHERFORD, Phil. Mag. Bd. 34, S. 153. 1917.

Wellenlängen unterhalb etwa $0,15 \text{ \AA}$ selektiv stark, so daß das wahre Ende des Spektrums gar nicht in Erscheinung treten konnte.

Zweifellos ist den Spektraluntersuchungen der Vorzug zu geben. HULL und RICE¹⁾ bewiesen aus Isothermen, die sie sowohl photographisch als auch nach der Ionisationsmethode aufnahmen, die Gültigkeit des DUANE-HUNTSchen Gesetzes bis zur Spannung von 100 kV, die von einer Gleichspannungsanlage geliefert wurde. LEDOUX-LEBARD und DAUVILLIER²⁾ erhielten anfangs abweichende Resultate, bestätigten später aber das Verschiebungsgesetz bis zu 110 kV und zeigten, daß bei gleichem Potential die Grenzwellenlänge unabhängig ist vom Material der Antikathode (Wolfram, Platin und Nickel). DESSAUER und BACK³⁾ gingen noch erheblich weiter und konnten bis zu 245 kV die Grenzwellenlänge bestimmen, hier allerdings mit erheblicher Unsicherheit. Sie fanden als Grenze $0,057 \text{ \AA}$, während das DUANE-HUNTSche Gesetz $0,05$ erwarten läßt. Die Abweichung ist aber durch die Schwierigkeiten der Spannungsmessung, besonders wohl der exakten Bestimmung des Scheitelwertes der benutzten Wechselfspannung, verständlich.

Nach der Seite der niederen Spannungen erstrecken sich Spektraluntersuchungen von WAGNER (s. unten) bis etwa 7000 Volt; weiter konnte MILLER⁴⁾ durch Absorptionsanalyse bis herunter zu 2500 Volt das Verschiebungsgesetz bestätigen, soweit diese Methode eine genaue Bestimmung der Grenzwellenlänge zuläßt.

MÜLLER⁵⁾ hat photographisch und unter Benutzung einer Influenzmaschine die Grenzwellenlänge bei Spannungen zwischen etwa 14 und 28 Kilovolt bestimmt und zeigte besonders eindringlich, daß ihre Lage von der Wahl des Antikathodenmaterials — er verglich die Spektren von Cu, Ag und Pt — unabhängig ist. Für genaue Bestimmungen ist jedoch die photographische Methode weniger geeignet. Da die Intensität allmählich bis zum Wert Null an der Grenze abfällt, ist deren Bestimmung aus dem photographischen Bilde schwer und kann von der Belichtungszeit abhängen. Dies dürfte die Ursache sein für ein abweichendes Resultat von ZECHER⁶⁾, der photographisch eine Abhängigkeit vom Antikathodenmaterial feststellen zu können glaubte.

b) Die allgemeine Gültigkeit des DUANE-HUNTSchen Gesetzes zeigt, daß es nur einer verfeinerten Messung der maßgebenden Größen bedarf, um aus ihm die PLANCKSche Konstante h mit größter Präzision zu bestimmen. WEBSTER⁷⁾ vermochte zuerst durch verbesserte Spannungsmessung einen genaueren Wert anzugeben; weiterhin haben dann DUANE und seine Mitarbeiter⁸⁾ und WAGNER⁹⁾ diese Methode zu großer Vollkommenheit ausgebildet. Näheres hierüber findet man in Kap. 2 des vorliegenden Bandes.

9. Allgemeines über die Abhängigkeit des Spektrums von der Spannung und von der Spannungsform. Der Verschiebung der Grenzwellenlänge nach dem DUANE-HUNTSchen Gesetz geht parallel eine Zunahme der Intensität im ganzen

¹⁾ A. W. HULL, Phys. Rev. Bd. 7, S. 156. 1916; A. W. HULL u. M. RICE, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 2, S. 265. 1916.

²⁾ R. LEDOUX-LEBARD u. A. DAUVILLIER, C. R. Bd. 163, S. 754. 1916; Bd. 164, S. 687. 1917.

³⁾ F. DESSAUER u. E. BACK, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 168. 1919.

⁴⁾ D. C. MILLER, Phys. Rev. Bd. 8, S. 326. 1916.

⁵⁾ A. MÜLLER, Phys. ZS. Bd. 19, S. 489. 1918.

⁶⁾ G. ZECHER, Ann. d. Phys. Bd. 63, S. 28. 1920.

⁷⁾ D. L. WEBSTER, Phys. Rev. Bd. 7, S. 599. 1916.

⁸⁾ F. C. BLAKE u. W. DUANE, Phys. Rev. Bd. 9, S. 568. 1917; Bd. 10, S. 93 u. 624. 1917; W. DUANE, H. H. PALMER u. CHI-SUN YEH, Phys. Rev. Bd. 18, S. 98. 1921, u. Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 7, S. 237. 1921.

⁹⁾ E. WAGNER, Ann. d. Phys. Bd. 57, S. 401. 1918, u. Phys. ZS. Bd. 21, S. 621. 1920.

Spektrum, und zwar auch der längsten Wellen, so daß ein Überschneiden verschiedener Isothermen nicht auftritt. Wir veranschaulichen dies in Abb. 3 durch

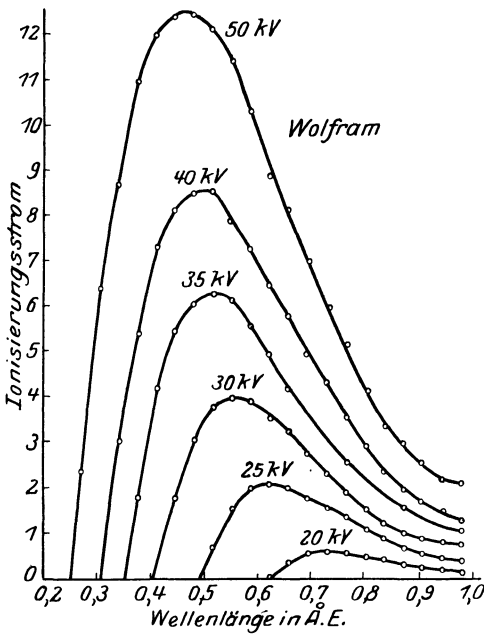


Abb. 3. Die Intensitätsverteilung im Spektrum bei Änderung der Spannung.

eine Reihe von Spektralkurven, welche von ULREY¹⁾ mit einem Ionisationspektrometer gemessen wurden. Als Strahlungsquelle diente eine Coolidge-Röhre, betrieben mit konstanter Gleichspannung einer Gleichrichteranordnung mit Kondensatoren.

Die Grenzwellenlängen der einzelnen Spektralkurven bestätigen auch zahlenmäßig wieder das DUANE-HUNTSCHE Verschiebungsgesetz. Ein ähnliches Gesetz suchte ULREY auch aufzustellen für die Wellenlänge der Maximalintensität in ihrer Abhängigkeit von der Spannung. Da aber die Kurven nur qualitativ die Form des Spektrums wiedergeben, hat dieses keine allgemeine Bedeutung; vielmehr müssen zuvor zahlreiche Korrekturen angebracht werden, ohne die Strahlung verschiedener Wellenlänge — und gerade darauf kommt es hier an! — nicht verglichen werden kann. Welcherart diese Korrekturen sind und wie sie ermittelt werden, ist in Ziff. 13 u. f. ausführlich behandelt.

Bei Betrieb mit Wechselspannung ist die Grenzwellenlänge durch den Scheitelpunkt der Spannung bestimmt, wie BEHNKEN²⁾ besonders geprüft hat. Dem

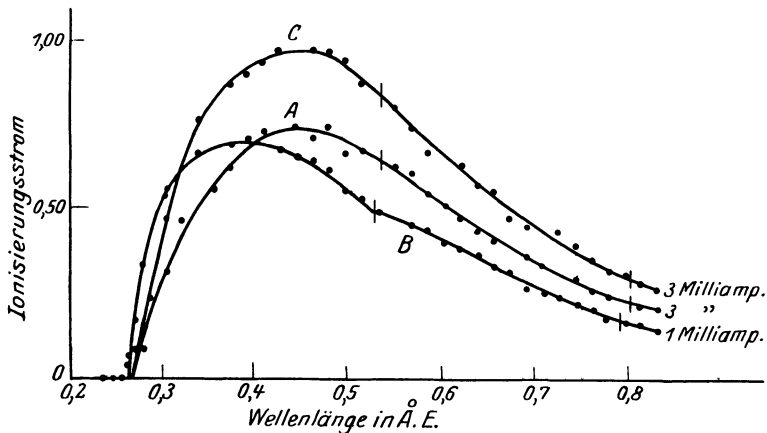


Abb. 4. Die Intensitätsverteilung im Spektrum bei verschiedener Spannungsform. A: Induktorium, $V_{\max} = 46,0$ kV; B: Gleichspannung, $V = 46,7$ kV; C: Sinusförmige Wechselspannung, $V_{\max} = 46,0$ kV.

Spektrum der raschesten Elektronen überlagert sich sodann die Strahlung der minder schnellen, und es ist also vorherzusagen, daß der Schwerpunkt nach

¹⁾ C. T. ULREY, Phys. Rev. Bd. 11, S. 401. 1918.

²⁾ H. BEHNKEN, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 48. 1920.

größeren Wellenlängen verschoben wird gegenüber dem Spektrum bei Gleichspannungsbetrieb, wenn der Wert dieser gleich dem Scheitelwert der Wechselspannung gewählt wird.

Die Spektren der vorstehenden Abb. 4 bestätigen dies. Sie wurden von DAUVILLIER¹⁾ an der gleichen Röhre und mit der gleichen spektroskopischen Apparatur ausgemessen. Letzteres ist natürlich erforderlich, da Unterschiede in der Apparatur auch die beobachtete Form des Spektrums ändern können. Man bemerkt, daß der Gleichspannungsbetrieb — die Stromstärke betrug hier nur 1 Milliampere gegenüber 3 in den beiden anderen Fällen — eine wesentlich bessere Ausbeute, besonders an kurzwelliger Strahlung, liefert.

10. Abhängigkeit der Intensität von der Spannung; Nutzeffekt. Für die Gesamtintensität der kontinuierlichen Strahlung, in Abhängigkeit von der Spannung, gilt angenähert das Gesetz:

Die Intensität wächst proportional dem Quadrat der Spannung oder, wegen $e \cdot V = 1/2 mv^2$, proportional der 4. Potenz der Kathodenstrahlgeschwindigkeit. Beide Formen des Gesetzes sind bei großen Geschwindigkeiten nicht identisch, aber die vorliegenden Messungen gestatten nicht, zwischen ihnen zu entscheiden.

Bei experimentellen Untersuchungen müssen naturgemäß die Spannungsverhältnisse hinreichend definiert sein; es muß ferner, soweit dies möglich ist, bestimmt werden, in welchem Maße die Strahlung durch Absorption in der Röhrenwandung sowie schon in der Antikathode selbst geschwächt wird. Vor allem aber werden sie dadurch erschwert, daß, wie Abb. 3 zeigte, bei Änderung der Spannung andere Spektralbereiche auftreten, mithin die indirekten Methoden der Intensitätsmessung nicht ohne weiteres zuverlässig sind.

Zahlreiche Untersuchungen sind gerade aus diesem Grunde nicht recht beweisend. So bestimmte SEITZ²⁾ bei niedrigen Spannungen (bis 3 kV) die Intensität durch die lichtelektrisch ausgelöste Elektronenzahl (CURIESche Röhre); es ist aber unbekannt, ob diese ein richtiges Maß der Strahlungsenergie ist. Bei mittleren Spannungen haben WHIDDINGTON³⁾ und BEATTY⁴⁾, bei hohen Spannungen (bis 96 kV) RUTHERFORD und BARNES⁵⁾ Messungen nach der Ionisationsmethode ausgeführt. Diese ergaben stets, daß die Stärke des Ionisationsstromes, wie er sich bei vollständiger Absorption der Strahlen im ionisierten Gas ergibt, in guter Annäherung dem Quadrat der Spannung proportional ist. Jedoch entsteht auch hier die Frage, ob damit in Wahrheit die Energie gemessen wird, ob also unabhängig von der Wellenlänge die zur Erzeugung je eines Ionenpaares nötige Energie ε die gleiche ist. Nach neueren Messungen (Ziff. 16) ist dies mit Sicherheit nur bis zu etwa 22 kV der Fall, so daß also diese Arbeiten auch nur soweit streng beweisend sind. Dagegen liegt es nahe, aus ihrem Ergebnis rückwärts den Schluß zu ziehen, daß auch für härtere Strahlen die Größe ε konstant bleibt.

Die gleiche Gesetzmäßigkeit läßt sich auch aus dem Flächeninhalt der ULREYSchen Spektalkurven der Abb. 3 entnehmen sowie aus ähnlichen Messungen von DAUVILLIER¹⁾, doch treten bei der spektralen Zerlegung, außer der Unsicherheit der Ionisierungsmessung, weitere entstehende Einflüsse auf (s. Ziff. 13 u. f.); ULREY hat diese gar nicht, DAUVILLIER nur teilweise berücksichtigt.

¹⁾ A. DAUVILLIER, Dissert. Paris 1920; Ann. de phys. Bd. 13, S. 49. 1920.

²⁾ W. SEITZ, Phys. ZS. Bd. 7, S. 689. 1906.

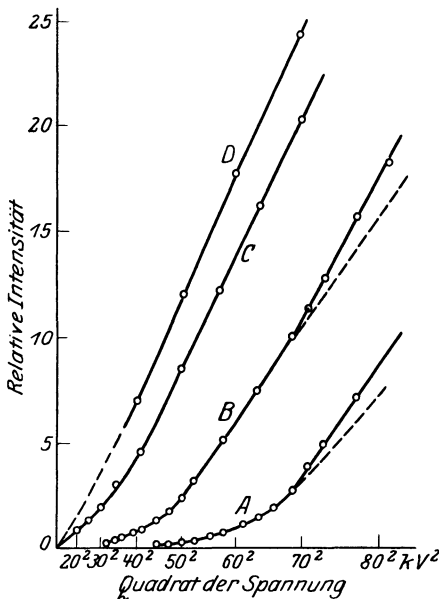
³⁾ R. WHIDDINGTON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 85, S. 323. 1911.

⁴⁾ R. T. BEATTY, Proc. Roy. Soc. London (A), Bd. 89, S. 314. 1913.

⁵⁾ E. RUTHERFORD u. J. BARNES, Phil. Mag. Bd. 30, S. 361. 1915.

Andere Arbeiten wiederum, bei denen direkt die Strahlungsenergie gemessen wurde, leiden an dem Mangel definierter Entladungsbedingungen und mögen deshalb hier übergangen werden. Die erste den wesentlichen Anforderungen genügende Untersuchung wurde von EDNA CARTER¹⁾ ausgeführt; sie verwendete, neben einer CURIESchen Röhre, ein Bolometer, konnte aber mit diesem wegen zu geringer Intensität nur angenäherte Werte erhalten, welche das obige Gesetz leidlich bestätigen. In neuerer Zeit haben dann BOUWERS²⁾ und AURÉN³⁾ sorgfältige Nachprüfungen der Spannungsabhängigkeit unternommen. BOUWERS benutzte ein Bolometer, AURÉN eine absolute Thermosäule nach dem Prinzip von ÅNGSTRÖM.

Abb. 5 zeigt die Resultate einer Meßreihe von BOUWERS; die Intensität wurde hier photographisch bestimmt, jedoch durch vergleichende Untersuchungen



A: gefiltert 6 mm Al. B: gefiltert 1 mm Al.
C: gefiltert 0,1 mm Al. D: ungefiltert.

Abb. 5. Intensität der Gesamtstrahlung in Abhängigkeit von der Spannung.

auf das Bolometer zurückgeführt. Bei Aufnahme der Kurven A bis C war die Strahlung durch vorgeschaltete Filter in verschiedenem Maße geschwächt; durch eine Extrapolation kann dann hieraus, wenn die Dicke der Röhrenwandung oder des Fensters bekannt ist, die Intensität der ungefilterten Strahlung bestimmt werden, wie sie durch Kurve D dargestellt wird. In gleicher Weise verfuhr auch AURÉN. Die letzte Kurve zeigt nun sehr scharf den linearen Anstieg der Intensität mit dem Quadrat der Spannung. Man bemerkt jedoch, daß sie, rückwärts verlängert, nicht genau durch den Nullpunkt hindurchgeht. Diese Erscheinung, welche übereinstimmend alle Messungen zeigen, ist darauf zurückzuführen, daß der äußerst langwellige Teil des Spektrums bei der Messung überhaupt nicht erfaßt wird, da er bereits innerhalb der Antikathode bzw. selbst im dünnsten Fenster der Röhre völlig absorbiert wird.

BOUWERS benutzte Wechselspannung, AURÉN außerdem zum Vergleich Gleichspannung; es zeigt sich, daß bei beiden Spannungsformen der Kurvenverlauf im wesentlichen der gleiche ist. Die Antikathode bestand bei diesen Untersuchungen aus Wolfram, dessen K-Strahlung oberhalb 70 kV erregt wird und sich dem Kontinuum überlagert, wie dies die Kurven A und B in Abb. 5 erkennen lassen. Sollen also bei höheren Spannungen oder auch an leichten Elementen genaue Messungen ausgeführt werden, so muß der von der Linienstrahlung herrührende Intensitätsanteil durch spektrale Untersuchungen besonders bestimmt werden. AURÉN hat leider hauptsächlich in diesem Spannungsbereich (60 bis 100 kV) gearbeitet, so daß seine Werte die K-Strahlung mit einschließen.

¹⁾ E. CARTER, Ann. d. Phys. Bd. 21, S. 955. 1906.

²⁾ A. BOUWERS, Over het meten der Intensiteit van Röntgenstralen. Dissert. Utrecht 1924.

³⁾ T. E. AURÉN, Medd. från K. Vetensk. Nobelinstitut Bd. 6, Nr. 13. 1925.

Nach Ziff. 11 ist die Strahlungsintensität bei gleicher Spannung der Ordnungszahl Z des Antikathodenelementes, nach Ziff. 4 ferner der Entladungsstromstärke i proportional. Für den Nutzeffekt der Röntgenstrahlerzeugung ergibt sich also

$$\varrho = \frac{\text{Röntgenstrahlenergie}}{\text{Kathodenstrahlenergie}} = \varrho_0 \cdot \frac{i \cdot Z \cdot V^2}{i \cdot V} = \varrho_0 \cdot Z \cdot V.$$

Zur Berechnung von ϱ_0 muß sowohl die Kathodenstrahlenergie — diese wird am sichersten kalorimetrisch gemessen (Ziff. 4) — als auch die Energie der Röntgenstrahlen in absolutem Maß bekannt sein. Soweit die letztere nur durch den Ionisierungsstrom bestimmt wurde, bietet die heutige Kenntnis, abgesehen von niedrigen Spannungen (s. oben), keine hinreichend sichere Handhabe zur Energieberechnung, besonders wenn die spektrale Zusammensetzung der Strahlung nicht genau bekannt ist. Wir können deshalb den von BEATTY sowie von RUTHERFORD und BARNES aus ihren Messungen errechneten Zahlen für den Nutzeffekt keine Bedeutung beimessen.

Zahlenwerte für die Konstante ϱ_0 (V ist in Volt gerechnet) sind in der Tabelle 1 zusammengestellt, soweit sie durch energetische Intensitätsmessungen bestimmt wurden; nicht aufgeführt sind eine Reihe von Messungen, bei denen die Versuchsbedingungen im allgemeinen zu wenig sicher definiert sind. Die Strahlungsenergie ist dabei berechnet für die Ausstrahlung über die ganze Kugel, unter der Annahme, daß sie symmetrisch verteilt sei; daß dies nicht genau zutrifft (Ziff. 31), kann bei der Unsicherheit der Messungen außer Betracht bleiben.

Es wird zweckmäßig sein, bei Messungen mit Wechselspannung den Nutzeffekt auf die Effektivspannung zu beziehen; im Sinne einer solchen Definition sind also die Werte von WIEN¹⁾, CARTER und BOUWERS zu klein, der Größenordnung nach um etwa 40%.

Tabelle 1. Bestimmungen des Nutzeffekts $\varrho = \varrho_0 \cdot Z \cdot V$ der Röntgenstrahlerzeugung,

Beobachter	Methode	Spannungsform	Spannungsbereich	$\varrho_0 \cdot 10^{10}$
WIEN	Thermosäule	Induktor	58,7 kV _{max}	5,9
CARTER	Bolometer	Induktor	50—80 kV _{max}	2,
BOUWERS	Bolometer	Transformator	30—106 kV _{max}	5,6
AURÉN	Thermosäule	{ Gleichspannung	60—100 kV	7,2
		{ Transformator	50—100 kV _{eff}	6,6

Bei Angabe der Effektivspannung ist, wie die Messungen von AURÉN zeigen, der Unterschied in den Werten für Gleich- und Wechselspannung unerheblich. AURÉN findet im ersten Falle einen etwas steileren Anstieg, der jedoch nur auf die verschiedenartigen Erregungsbedingungen der Wolframstrahlung zurückzuführen ist. Die beiden Werte für ϱ_0 in der Tabelle sind aus den Messungen bei der Höchstspannung von 100 kV berechnet. In diesem Falle wird nämlich der Einfluß des nicht erfaßten weichen Strahlungsanteils relativ gering; es bleibt aber zu beachten, daß aus diesem Grunde alle Werte etwas zu klein sein müssen.

Die Kathodenstrahlenergie wurde bei den aufgeführten Messungen kalorimetrisch bestimmt; nur AURÉN hat die Entladungsstromstärke galvanometrisch gemessen, sein Wert ist also, da die rückdiffundierten Kathodenstrahlen mitgemessen wurden, zu klein²⁾. Doch dürfte dies, wenn wir nach der Intensität

¹⁾ W. WIEN, Ann. d. Phys. Bd. 18, S. 991. 1905.

²⁾ Der Fehler beträgt, bei einer Coolidgeöhre, etwa 20%; vgl. R. LEDOUX-LEBARD u. A. DAUVILLIER, La Physique des Rayons X, S. 45, Paris 1921.

der kontinuierlichen Strahlung allein fragen, durch die Überlagerung der Linienstrahlung ungefähr kompensiert sein. Der Wert von CARTER fällt aus der Reihe der übrigen heraus; die Ursache vermögen wir nicht anzugeben.

Ein sicherer Wert für den Nutzeffekt läßt sich also bisher nicht angeben; unter Berücksichtigung der besprochenen Fehler wird man als angenäherten Mittelwert

$$\rho = 8 \pm 2 \cdot 10^{-10} \cdot Z \cdot V$$

annehmen können. Theoretisch hat KRAMERS $\rho = 9,2 \cdot 10^{-10} \cdot Z \cdot V$ berechnet (Ziff. 24).

Für eine Platinantikathode ($Z = 78$) und $V = 60000$ Volt berechnet sich hiernach der Nutzeffekt zu insgesamt 4,2 Promille.

d) Das Spektrum in Abhängigkeit vom Material der Antikathode.

11. Proportionalität mit der Ordnungszahl. RÖNTGEN stellte bereits kurz nach der Entdeckung der neuen Strahlen fest, daß es unzweckmäßig sei, sie an der Glaswand der Röhre entstehen zu lassen, daß vielmehr ihre Intensität erheblich gesteigert wird, wenn als „Antikathode“ Stoffe hohen Atomgewichtes

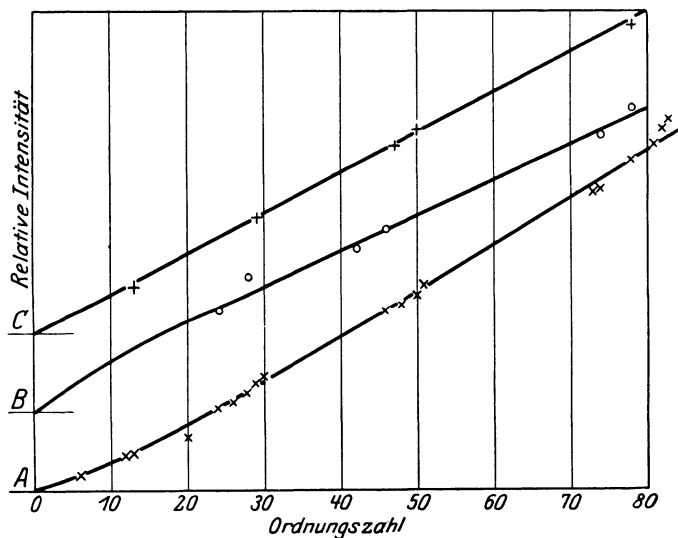


Abb. 6. Die Intensität der Gesamtstrahlung in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Antikathodenelementes. A: KAYE; B: ULREY; C: KULENKAMPF.

benutzt werden. Genauere Untersuchungen haben gezeigt, daß eine einfache Beziehung besteht:

Bei gleichen Entladungsbedingungen ist die Intensität der Röntgenstrahlen proportional der Ordnungszahl Z des Antikathodenelementes.

Eine sorgfältige Untersuchung stammt von KAYE¹⁾, deren Ergebnisse in Kurve A der Abb. 6 zusammengestellt sind. Er bestimmte durch Ionisationsmessung die Intensität der nicht spektral zerlegten Gesamtstrahlung bei einer konstanten Spannung von 22 kV. Die K -Strahlung der Elemente oberhalb Pd (46) wird dann noch nicht erregt, die der leichten Elemente unterhalb Zn (30),

¹⁾ G. W. C. KAYE, Phil. Trans. (A) Bd. 209, S. 237. 1908.

ebenso die *L*-Strahlung der schweren wurde durch ein 2 mm starkes Al-Filter von der Messung ausgeschlossen.

Auf diese Weise wird der sehr erhebliche Fehler vermieden, der gerade bei Messungen dieser Art durch die Überlagerung von charakteristischer Strahlung hervorgerufen werden kann; es dürfte hierauf beruhen, daß viele ältere Untersuchungen zu recht undurchsichtigen Resultaten führten.

Die Intensitätsverteilung im Spektrum verschiedener Antikathodenstoffe stellen wir in Abb. 7 nach Messungen von ULREY¹⁾ dar, der insgesamt die Spektren von sechs verschiedenen Elementen in einer Coolidgeöhre verglich. In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen von HULL²⁾ und WAGNER³⁾ zeigen diese Kurven, daß die Intensitätsverteilung bei den verschiedenen Elementen nahe die gleiche ist. Viele Fehlerquellen, welche, wegen der Änderung des Spektralbereiches, die Messung der Spannungsabhängigkeit erschweren, fallen also hier bei direktem Vergleich der Gesamtintensität fort; es bleibt nur die mit der Ordnungszahl zunehmende Schwächung der Strahlen durch Absorption schon innerhalb der Antikathode. Als Kurve *B* ist in Abb. 6 die Intensität in Abhängigkeit von *Z* nach ULREY dargestellt, wie sie durch den Flächeninhalt der Spektralkurven angegeben wird; man bemerkt Abweichungen und einen langsameren Anstieg gegenüber einer strengen Proportionalität mit *Z*, welche jedenfalls auf diese Ursache zurückzuführen sind. Spektrale Untersuchungen von KULENKAMPPF⁴⁾, bei denen alle Fehlerquellen berücksichtigt wurden (vgl. Ziff. 17 u. f.), ergaben innerhalb der Meßgenauigkeit einen vollkommen linearen Anstieg der Intensität gegen die Ordnungszahl, wie die Kurve *C* in Abb. 6 erkennen läßt.

Die Absorption in der Antikathode spielte bei den Messungen von KAYE nur eine geringe Rolle, da dank der Filterung nur der wenig absorbierbare kurzwellige Teil des Spektrums gemessen wurde. Jedoch bewirkt dies den etwas steileren Anstieg der Kurve *A*; vgl. dazu Ziff. 20.

Wir haben hier die Intensität proportional der Ordnungszahl gesetzt, obwohl die besprochenen Messungen sich fast gleich gut in Beziehung zum Atomgewicht bringen lassen, wie dies früher üblich war. Welches von beiden das richtige ist, läßt sich exakt entscheiden an solchen Elementen, die im periodischen System der Elemente in verkehrter Reihenfolge ihrer Atomgewichte stehen. DUANE und SHIMIZU⁵⁾ haben deshalb besonders sorgfältige Intensitätsvergleiche mit den Elementen Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer als Antikathode ausgeführt. Die nachstehende Tabelle 2 zeigt die relativen Intensitäten, wie sie sich als Mittelwerte aus 7 Meßreihen bei verschiedenen Spannungen zwischen 20 und 40 kV

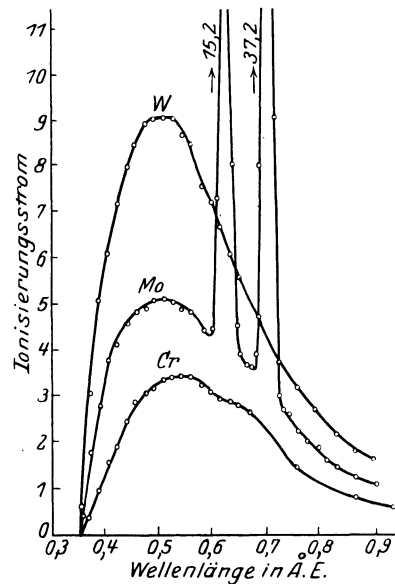


Abb. 7. Intensitätsverteilung im Spektrum verschiedener Antikathodenstoffe.

¹⁾ C. T. ULREY, Phys. Rev. Bd. 11, S. 401. 1918.

²⁾ A. W. HULL, vgl. BERGEN DAVIS, Phys. Rev. Bd. 9, S. 64. 1917.

³⁾ E. WAGNER, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 16, S. 216. 1919.

⁴⁾ H. KULENKAMPPF, Ann. d. Phys. Bd. 69, S. 548. 1922.

⁵⁾ W. DUANE u. TAKEO SHIMIZU, Phys. Rev. Bd. 11, S. 491. 1918; Bd. 14, S. 525. 1919.

ergaben; die *K*-Strahlung war hier ebenfalls durch ein Al-Filter vorher absorbiert. KULENKAMPFF untersuchte bei niedrigen Spannungen die Spektren der gleichen vier Elemente und erhielt die in der 5. Spalte aufgeführten Werte. Diese Untersuchungen beweisen also mit Sicherheit, daß die Ordnungszahl, nicht das Atomgewicht, das Maßgebende ist.

Tabelle 2. Vergleich der Strahlungsintensität verschiedener Antikathodenstoffe: Proportionalität mit der Ordnungszahl.

Element	Ordnungszahl	Atomgewicht	Relative Intensität	
			DUANE und SHIMIZU	KULENKAMPFF
Fe	26	55,84	26,0	25,9
Co	27	58,97	26,9	27,1
Ni	28	58,68	28,2	28,0
Cu	29	63,57	29,0	29,0

Über die Frage, ob vielleicht die Temperatur oder der Aggregatzustand der Antikathode auf die Intensität der Strahlung von Einfluß ist, ist experimentell nichts bekannt. MIE¹⁾ hat kürzlich auf Grund neuartiger theoretischer Vorstellungen über den Emissionsvorgang die Vermutung ausgesprochen, daß die Strahlungsintensität von einer gasförmigen Antikathode größer als die einer festen sein müsse.

12. Beeinflussung durch das Linienspektrum. Die Untersuchungen von RUTHERFORD, BARNES und RICHARDSON, die wir in Ziff. 8 besprochen haben, schienen zunächst darauf hinzudeuten, daß die Anregung der *K*-Linien die Emission von kontinuierlicher Strahlung noch kürzerer Wellenlänge unterdrücke; die von ihnen bei der Filteranalyse scheinbar erreichte kürzeste Wellenlänge stimmt nämlich annähernd mit der Wellenlänge der *K*-Serie des als Antikathode benutzten Wolframs überein. Spätere Arbeiten zeigten jedoch, daß dieses Resultat fehlerhaft war, und daß auch jenseits der *K*-Linien das kontinuierliche Spektrum sich bis zu der durch das DUANE-HUNTSche Gesetz geforderten Grenzwellenlänge erstreckt²⁾.

Dagegen tritt bei der spektralen Untersuchung dieser Bereich stets nur mit verminderter Intensität auf, wie dies die Spektren in Abb. 8 erkennen lassen, welche einer Arbeit von WEBSTER³⁾ entnommen ist. Bei 23,2 kV verläuft die Verteilungskurve ganz stetig; sobald aber bei höherer Spannung die *K*-Serie des Rh erregt ist, fällt jenseits der Seriegrenze *A* die Intensität des kontinuierlichen Spektrums stark ab. Hierin ist jedoch keine Beeinflussung durch die Linienemission zu erblicken. WEBSTER leitete dies aus der weiteren Beobachtung ab, daß der Intensitätsabfall nur dann sehr ausgeprägt war, wenn die in das Spektrometer eintretenden Strahlen die Oberfläche der Antikathode fast streifend verlassen, und daß er bei Beobachtung unter einem größeren Winkel fast verschwindet. Es folgt daraus, daß die Schwächung lediglich auf Absorption in der Antikathode beruht (vgl. Ziff. 14), denn der Absorptionskoeffizient wächst sprunghaft auf den etwa 7-fachen Wert, sobald nach kleineren Wellenlängen hin die Seriegrenze *A* überschritten wird.

¹⁾ G. MIE, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 33. 1925.

²⁾ Vgl. Ziff. 8. Die Arbeiten von A. MÜLLER, Phys. ZS. Bd. 19, S. 489. 1918, u. J. E. LILIENFELD u. H. SEEMANN, Phys. ZS. Bd. 19, S. 269. 1918, wurden gerade im Hinblick auf diese Frage ausgeführt.

³⁾ D. L. WEBSTER, Phys. Rev. Bd. 7, S. 599. 1916.

Die Zunahme des Absorptionskoeffizienten hat ihre Ursache darin, daß durch die kurzwellige Strahlung die K -Schale ionisiert werden kann; bei der Rekombination werden sodann die Linien der K -Serie emittiert. Während also die

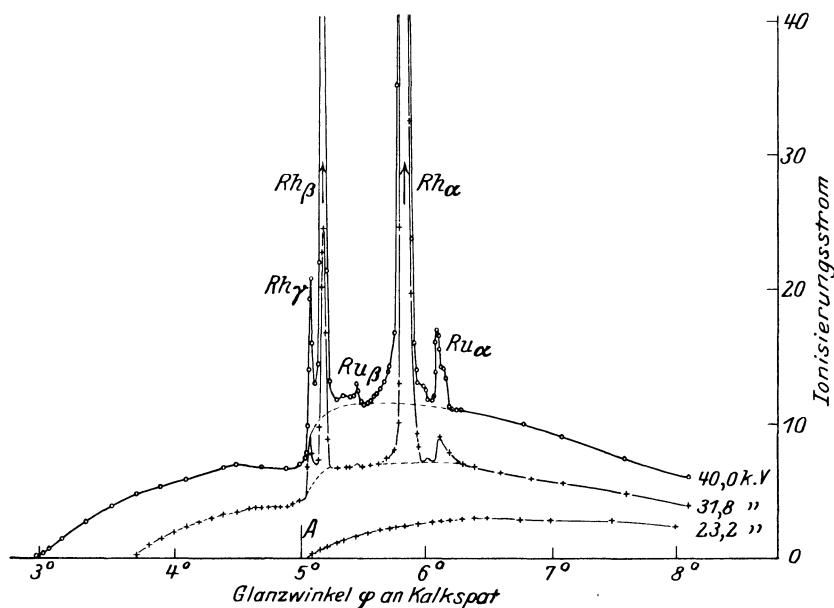


Abb. 8. Spektren einer Rh -Antikathode bei Spannungen unter und über der Anregungsspannung (23.6 kV) der K -Serie.

Linienemission keinen Einfluß auf die (wahre) Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum ausübt, trägt umgekehrt dieses indirekt bei zur Anregung der Spektrallinien. Allerdings dürfte der größte Teil der Linienintensität auf direkter Anregung durch die Kathodenstrahlelektronen beruhen; nach Versuchen von BEATTY¹⁾ verhält sich die direkte Anregung zur indirekten etwa wie 6:1.

II. Die spektrale Energieverteilung.

a) Die entstehenden Einflüsse.

13. Allgemeines. Die experimentelle Ermittlung der wahren Energieverteilung im Spektrum bereitet erhebliche Schwierigkeiten. Die Röntgenstrahlen entstehen in gewisser Tiefe der Antikathode und werden deshalb schon in dieser teilweise absorbiert, ebenso beim Austritt aus dem Entladungrohr durch dessen Glaswand oder besonderes Fenster. Da der Absorptionskoeffizient annähernd mit der dritten Potenz der Wellenlänge wächst, ist es klar, daß die außerhalb des Rohres beobachtete Intensitätsverteilung durchaus nicht dem ursprünglichen Spektrum des Bremsvorganges gleicht. Für manche praktische Zwecke ist allerdings jene allein von Interesse; daß sie von Fall zu Fall — etwa bei zwei Röhren infolge verschiedener Glasdicke — verschieden sein kann, also jeweils wieder bestimmt werden muß, bedarf keiner näheren Erörterung.

Wir wollen aber diesen Punkt nicht weiter behandeln, sondern uns dem Problem zuwenden, gerade die ursprüngliche Gestalt des Spektrums zu ermitteln.

¹⁾ R. T. BEATTY, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 87, S. 512. 1912.

Dazu ist es erforderlich, die entstehende Wirkung der Absorption zu korrigieren. Soweit sich diese auf die Röhrenwandung oder bei weichen Strahlen auch auf die Luftstrecke bis zur Ionisierungskammer bezieht, bestehen keine prinzipiellen Schwierigkeiten, sie experimentell zu bestimmen und zu berücksichtigen. Es ist weiter zu beachten, daß der Spektrometerkristall im allgemeinen verschiedene Wellenlängen mit verschiedener Stärke reflektiert. Schließlich muß geprüft werden, ob die Messung der Intensität durch die ionisierende Wirkung der Strahlen unabhängig von der Wellenlänge ein richtiges Maß der Energie gibt. So sind umfangreiche Vorarbeiten erforderlich, wenn es gilt, die unverfälschte Energieverteilung zu ermitteln.

In den Untersuchungen, die im vorhergehenden Abschnitt besprochen wurden, sind derartige Korrekturen nicht berücksichtigt worden. BEHNKEN¹⁾ hat den Versuch gemacht, sie für die Spektralkurven von ULREY, die wir oben in Abb. 3 wiedergegeben haben, nachträglich zu berechnen. Wegen der Unsicherheit der maßgebenden Faktoren ist eine solche Rechnung aber nicht zuverlässig.

Wir besprechen zunächst die Methoden, welche zur Ermittlung der erforderlichen Korrekturen führen und soweit sie für das Folgende von Interesse sind.

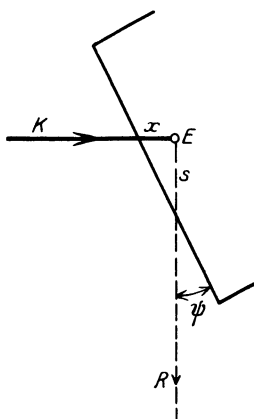


Abb. 9. Schema des Strahlengangs in der Antikathode.

14. Die Absorption in der Antikathode. In der nebenstehenden Abb. 9 ist schematisch der Weg eines Kathodenstrahlelektrons K dargestellt, welches bis zur Tiefe x in die Antikathode eindringt. An der Stelle E möge die Emission des Röntgenstrahls R erfolgen, welcher senkrecht zur Kathodenstrahlrichtung beobachtet wird. Er wird auf der Strecke s innerhalb der Antikathode durch Absorption geschwächt.

a) Bei seinen später zu besprechenden Untersuchungen über die spektrale Energieverteilung benutzte KULENKAMPFF²⁾ zur Bestimmung der Absorption eine Methode, deren Prinzip an Hand dieser schematischen Darstellung leicht zu verstehen ist. Die Röntgenröhre war so konstruiert, daß die Antikathode um eine senkrecht zur Zeichenebene stehende Achse gedreht werden konnte. Es war also möglich, den Winkel ψ , den ihre Oberfläche mit der Richtung der austretenden Röntgenstrahlen — diese blieb stets senkrecht zum Kathodenstrahl — bildete, zu verändern. Die mittlere Tiefe x , bis zu der die Kathodenstrahlen eindringen, bleibt hierbei erhalten; lediglich die Dicke der absorbierenden Schicht nimmt nach einem einfachen Gesetz ab mit wachsendem Winkel ψ .

Die Messungen wurden so ausgeführt, daß für einige Wellenlängen im Spektrum die Intensität in Abhängigkeit von der Winkelstellung der Antikathode bestimmt wurde. Die Intensität wächst bei Vergrößerung von ψ , und zwar läßt eine einfache Rechnung erwarten, daß der Logarithmus der Intensität linear gegen $1/\sin \psi$ verlaufen muß. Diese Beziehung wird durch die gemessenen Werte sehr scharf bestätigt. Die wahre Intensität der ungeschwächten Strahlung läßt sich also hieraus durch eine einfache graphische Extrapolation auf den idealen Grenzfall $\psi = 90^\circ$, d. h. $s = 0$, leicht bestimmen.

b) WEBSTER und HENNINGS³⁾ haben zur Bestimmung der Korrektionsgröße eine Methode benutzt, die auf der in Ziff. 12 besprochenen Erscheinung aufgebaut

¹⁾ H. BEHNKEN, ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 241. 1921.

²⁾ H. KULENKAMPFF, Ann. d. Phys. Rd. 69, S. 548. 1922.

³⁾ D. L. WEBSTER u. A. E. HENNINGS, Phys. Rev. Bd. 21, S. 301. 1923.

ist. Wir sahen dort, daß infolge der Zunahme des Absorptionskoeffizienten die Verteilungskurve an der Stelle der K -Serien­grenze A einen Intensitätssprung zeigt. Kennt man die Werte des Absorptionskoeffizienten beiderseits von A , so läßt sich aus dem Intensitätsverhältnis an der Sprungstelle unmittelbar die Dicke der absorbierenden Schicht berechnen.

Diese Methode ist naturgemäß nur dann anwendbar, wenn die Antikathode aus einem Material besteht, dessen K -Absorptionsgrenze im passenden Wellen­längenbereich liegt. WEBSTER und HENNINGS benutzten Molybdän und bestimmten bei verschiedenen konstanten Spannungen zwischen 21 und 70 kV die spektrale Intensitätsverteilung in der Umgebung der Stelle A ; durch Ausblendung eines sehr engen Strahlenbündels konnten sie es erreichen, daß sich, unbeeinflußt durch die starken K -Linien, der Kurvenverlauf so weit festlegen ließ, daß die Größe des Intensitätssprunges aus ihm hinreichend genau bestimmt werden konnte.

Der Absorptionskoeffizient von Molybdän ist von RICHTMYER bestimmt worden, und so läßt sich aus den bei verschiedenen Spannungen gemessenen Kurven die absorbierende Schichtdicke s als Funktion der Spannung berechnen. Diese Beziehung gilt dann genau genommen nur für die eine Wellenlänge des K -Sprunges; gegen die Verallgemeinerung auf andere Wellenlängen dürften aber keine prinzipiellen Bedenken bestehen.

15. Die Reflexion am Kristall. Das Reflexionsvermögen der beiden gebräuchlichsten Kristalle — Kalkspat und Steinsalz — ist dank einer Reihe von Untersuchungen aus den letzten Jahren gut bekannt. Sowohl in seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge als auch dem absoluten Werte nach ist es in dem großen Bereiche von etwa 0,3 bis 2,0 Å bestimmt worden¹⁾.

Derartige Messungen werden so ausgeführt, daß durch einen ersten Kristall eine bestimmte Wellenlänge, etwa eine starke K -Linie, aus der Gesamtstrahlung ausgesondert wird. Ihre Intensität wird einmal direkt gemessen, und sodann, nachdem sie an einem zweiten Kristall reflektiert ist, dessen Reflexionsvermögen R durch das Verhältnis beider Intensitäten bestimmt ist. Der Kristall reflektiert jedoch nicht nur unter einem bestimmten Winkel, sondern in einem endlichen Winkelbereich, besonders wegen der natürlichen Unvollkommenheiten. Man muß ihn deshalb, um ein eindeutiges Maß für R zu erhalten, mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ω durch diesen Bereich hindurchdrehen und die gesamte dabei reflektierte Intensität E registrieren. Nach BRAGG, JAMES und BOSANQUET definiert man dann das Reflexionsvermögen durch

$$R = \frac{E \cdot \omega}{J},$$

worin J die einfallende, vom ersten Kristall reflektierte Intensität pro Sekunde bedeutet.

Nach einer Zusammenstellung bei WAGNER und KULENKAMPFF lassen sich der Wert und die Wellenlängenabhängigkeit in Annäherung durch die folgenden Gleichungen wiedergeben:

$$\text{für Kalkspat } R = 1,446 \cdot \lambda \cdot \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{\sin 2\varphi} \cdot 10^{-5},$$

$$\text{für Steinsalz } R = 6,75 \cdot \lambda^{0,25} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{\sin 2\varphi} \cdot 10^{-5}; \quad \lambda \text{ in } \text{Å}.$$

¹⁾ W. L. BRAGG, W. JAMES u. H. BOSANQUET, Phil. Mag. Bd. 41, S. 309; Bd. 42, S. 1. 1921; B. DAVIS u. W. STEMPPEL, Phys. Rev. Bd. 17, S. 608. 1921; Bd. 19, S. 504. 1922; E. WAGNER u. H. KULENKAMPFF, Ann. d. Phys. Bd. 68, S. 369. 1922; J. A. WASASTJERNA, Soc. Fenn. Comm. phys.-math. Bd. 2, Nr. 15. 1924.

Die Abhängigkeit von der Wellenlänge ist bei Kalkspat nur gering und kann vielfach vernachlässigt werden; bei Steinsalz nimmt das Reflexionsvermögen nach kurzen Wellen hin stark zu.

Gelangt man bei Messungen im Spektrum zu Wellenlängen, die größer sind als der doppelte Wert der Grenzwellenlänge, oder wird bei Isochromaten die doppelte Anregungsspannung überschritten, so überlagert sich die Intensität der in zweiter oder höherer Ordnung reflektierten kürzeren Wellenlängen und muß in Abzug gebracht werden.

16. Energie und ionisierende Wirkung der Strahlen. Bei festgehaltener Wellenlänge ist der Sättigungsstrom in einer Ionisierungskammer proportional dem im Gasvolumen absorbierten Bruchteil der auffallenden Röntgenstrahlintensität. Ist der Absorptionskoeffizient für diese Wellenlänge in dem betreffenden Gase bekannt, so läßt sich leicht der Ionisierungsstrom berechnen, den man bei völliger Absorption der Strahlen, also in einer unendlich langen Kammer, messen würde. Hieraus läßt sich durch einfache Umrechnung die Zahl n_i der insgesamt gebildeten Ionenpaare bestimmen, aus der sich die Energie der Strahlung von der Wellenlänge λ , J_λ , nach der einfachen Beziehung $J_\lambda = n_i \cdot \varepsilon$ ergibt. ε bedeutet die im Mittel zur Bildung eines Ionenpaares erforderliche Energie.

Damit man einerseits die Strahlungsenergie in absolutem Maß angeben, andererseits die verschiedener Wellenlängen im Spektrum vergleichen kann, muß der Wert von ε und seine Abhängigkeit von der Wellenlänge bekannt sein; es ist also die Intensität von Strahlen verschiedener Wellenlänge energetisch und zugleich ionometrisch zu bestimmen. Wünschenswert wäre dabei die Verwendung streng monochromatischer, an einem Kristall reflektierter Strahlung, die sich jedoch als zu schwach erwiesen hat.

Für kurze Wellen haben GREBE und KRIEGESMANN¹⁾ eine Bestimmung von ε ausgeführt, wobei die Energie mit einem Luftthermometer durch die Erwärmung eines Bleibleches gemessen wurde, welches die Strahlung absorbierte. Die Variation der Wellenlänge erreichten sie dadurch, daß sie durch Filterung nur den kurzwelligen Teil des kontinuierlichen Spektrums bei jeweils anderer Röhrenspannung aussonderten. Die mittlere Wellenlänge dieser Strahlung wurde durch eine Absorptionsmessung bestimmt und hiernach aus der in einer kurzen Kammer gemessenen Ionisation die gesamte nach obiger Definition berechnet. Hierin liegt jedoch eine gewisse Ungenauigkeit, die darin begründet ist, daß die gefilterte Strahlung noch einen größeren Bereich von Wellenlängen enthält, und daß der Absorptionskoeffizient sich mit der 3. Potenz der Wellenlänge ändert. Man ist also nicht ohne weiteres berechtigt, den absorbierten Bruchteil aus dem Mittelwert der Wellenlängen zu berechnen.

KULENKAMPFF²⁾ hat bei einer Untersuchung mit Strahlung größerer Wellenlängen diese Unsicherheit vermieden. Zur Energiemessung diente hier eine empfindliche Thermosäule; die Wellenlänge wurde variiert durch Verwendung verschiedener Antikathodenstoffe, deren Gesamtstrahlung durch geeignete Filter möglichst homogen gemacht wurde. Aus der Strahlung einer Kupferantikathode läßt beispielsweise ein Nickelfilter vorzugsweise nur die starke K_α -Linie hindurch nebst den eng benachbarten Teilen des kontinuierlichen Untergrundes. Kürzere Wellen werden im Nickel selektiv stark absorbiert, der langwellige Teil der normalen Absorption entsprechend geschwächt. Trotzdem darf aber der Intensitätsanteil des kontinuierlichen Spektrums nicht vernachlässigt werden. Es wurde deshalb die spektrale Zusammensetzung der gefilterten Strahlung in jedem Falle

¹⁾ L. GREBE u. L. KRIEGESMANN, ZS. f. Phys. Bd. 28, S. 91. 1924, L. KRIEGESMANN, ebenda Bd. 32, S. 542. 1925.

²⁾ H. KULENKAMPFF, Ann. d. Phys. Bd. 79, S. 97, 1926.

mit dem Ionisationsspektrometer ausgemessen, woraus sich dann die angeführte Berechnung ohne Unsicherheit ausführen ließ.

Die Messung ergab im Bereich von etwa 0,56 bis 2,0 Å, daß ϵ von der Wellenlänge unabhängig ist, mit einer Fehlergrenze von $\pm 5\%$; der Zahlenwert ergibt sich, wenn die Energie in üblicher Weise in Volt ausgedrückt wird, im Mittel zu

$$\epsilon = 35 \pm 5 \text{ Volt/Ionenpaar.}$$

Im kurzwelligen Gebiet fanden dagegen GREBE und KRIEGESMANN eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Wellenlänge; von 0,4 bis zu 0,17 Å nimmt ϵ von 87 bis auf 282 Volt/Ionenpaar zu. Neuerdings hat dagegen AURÉN¹⁾ aus eigenen Messungen den Schluß gezogen, daß die Energiebestimmung bei KRIEGESMANN fehlerhaft und auch in diesem Bereich ϵ nahe konstant ist. Seine Schlußfolgerung erscheint allerdings nicht ganz sicher, aber auch die in Ziff. 10 besprochenen Intensitätsmessungen führten dort zu diesem Schluß, ebenso wie, auf indirektem Wege, theoretische Betrachtungen über die Ionisierung durch Kathodenstrahlen einen konstanten Wert für ϵ vermuten lassen. Es besteht hier also noch einige Unsicherheit, jedoch brauchen wir auf diese schwierige Frage nicht näher einzugehen, da auch ausreichend durchkorrigierte Spektraluntersuchungen in diesem Wellenlängengebiet bisher nicht vorliegen.

b) Experimentelle Ermittlung der wahren Energieverteilung.

17. Messungen von KULENKAMPPF. Auf Anregung von E. WAGNER hat zuerst KULENKAMPPF²⁾ es unternommen, unter Berücksichtigung aller erforderlichen Korrekturen die wahre Energieverteilung im Spektrum zu ermitteln in ihrer Abhängigkeit von der Spannung und dem Material der Antikathode. Als Spannungsquelle wurde eine Akkumulatorenbatterie benutzt, deren Größe aber leider die Messungen auf einen engen Spektralbereich (bis zur Spannung von 12 kV) beschränkte. Als Strahlungsquelle diente eine Gasentladungsröhre mit Wasserstofffüllung, deren Antikathode in einem Glasschliff senkrecht zum Kathodenstrahl drehbar war. So konnte, wie in Ziff. 14 geschildert, der Winkel ψ geändert und damit die Absorption in der Antikathode ermittelt werden. Diese wurde mit Wasser gekühlt, aus dessen Erwärmung nach Ziff. 4 der maßgebende Wert für die Stromstärke bestimmt wurde. Zur spektralen Zerlegung der Strahlung diente ein einfaches BRAGGSches Spektrometer mit Kalkspatkristall und einer luftgefüllten Ionisationskammer.

In der Abb. 10 sind einige Spektralkurven wiedergegeben, wie sie sich unmittelbar bei der Messung mit verschiedenem Antikathodenmaterial, bei der gleichen konstanten Spannung von 10470 Volt, ergaben. Der Ionisierungsstrom wurde durch die Aufladung eines Elektrometers in t sec gemessen; die einzelnen Kurven sind für verschiedene, dort angegebene Zeiten gezeichnet. Daneben sind die gleichen Spektren dargestellt, jedoch korrigiert für die Absorption in der Antikathode und unter Fortlassung der überlagerten Spektrallinien, welche zumeist von geringen Verunreinigungen herrühren. Man bemerkt die starke Änderung sowohl der Intensität als auch der Kurvenform, besonders bei den Elementen Silber und Zinn, welche zunächst bei der Messung in umgekehrter Reihenfolge erscheinen. Beim Zinn erwies sich die Absorption infolge einer etwas rauhen Oberfläche als besonders stark.

¹⁾ T. E. AURÉN, Medd. från K. Vetensk. Nobelinstitut Bd. 6, Nr. 13. 1925.

²⁾ H. KULENKAMPPF, Ann. d. Phys. Bd. 69, S. 548. 1922.

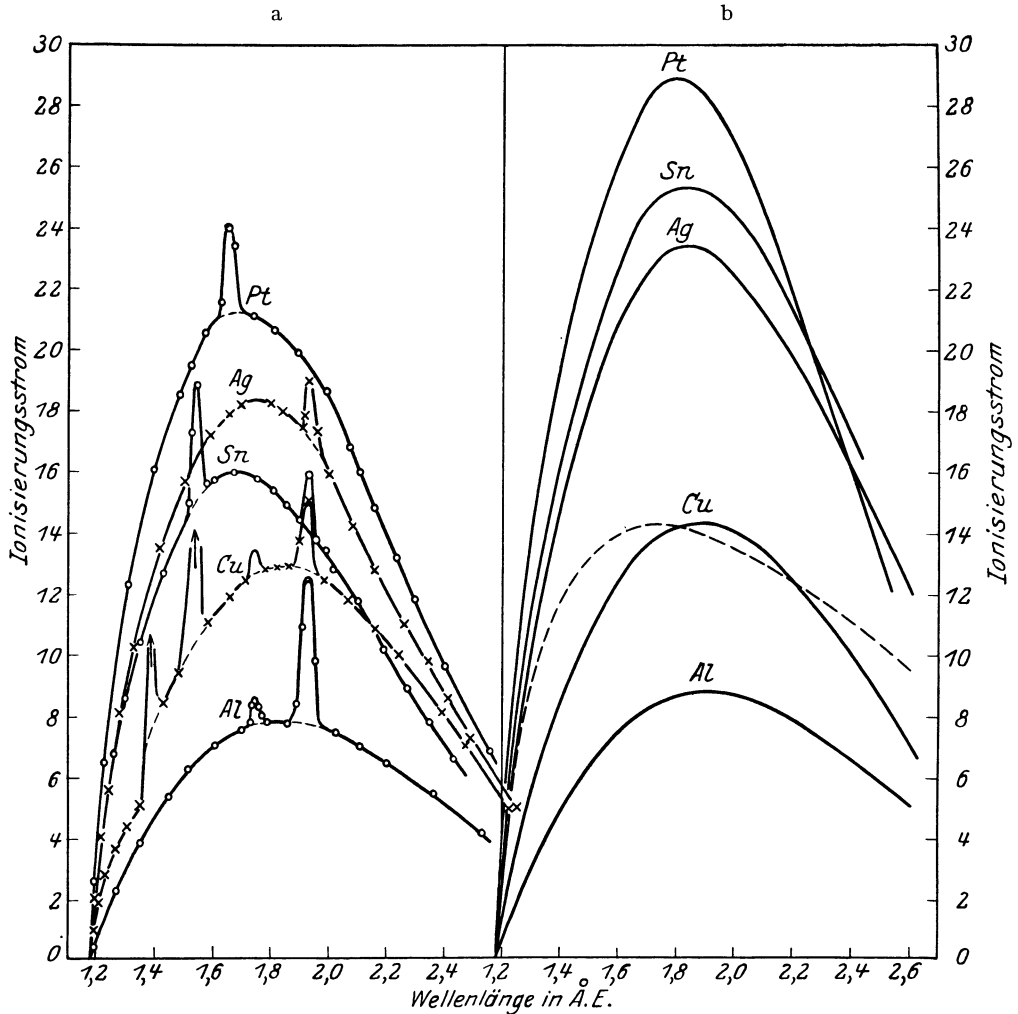


Abb. 10. a) Gemessene, b) korrigierte Spektralkurven verschiedener Antikathodenstoffe.

Die Wirkung der weiteren, im vorhergehenden besprochenen Korrekturen veranschaulichen wir in Abb. 10b für das Spektrum von Cu durch die gestrichelte Kurve; das Ordinatenverhältnis ist hier willkürlich gewählt. Sie stellt die wahre Energieverteilung im Spektrum dar, mit Sicherheit allerdings nach Ziff. 16 nur bis zur Wellenlänge von 2 \AA , doch dürfte die Annahme, daß auch für etwas längere Wellen der Faktor ε noch konstant ist, nicht sehr falsch sein.

18. Die Ergebnisse. Für die weitere Betrachtung hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Darstellung der Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von der Wellenlänge zu verlassen und statt dessen als Abszisse die Frequenz $\nu = c/\lambda$ zu wählen. Von der nach Wellenlängeneinheiten gemessenen Intensität J_λ , wie sie bisher stets angegeben war, gelangt man zu der nach Frequenzeinheiten gemessenen Intensität J_ν durch die Beziehung

$$J_\nu = \frac{c}{\nu^2} \cdot J_\lambda,$$

welche aus den beiden Gleichungen $J_\nu d\nu = J_\lambda d\lambda$ und $d\nu = \frac{\nu^2}{c} d\lambda$ unmittelbar abzuleiten ist.

Abb. 11 zeigt die Spektren der Abb. 10, nachdem alle weiter analog der Cu-Kurve korrigiert sind und auch diese letzte Umrechnung angebracht ist.

Bei weiteren Messungen wurde ferner, unter Beibehaltung des gleichen Antikathodenmaterials, die Röhrenspannung verändert. Die Messungen führen, nach Anbringung der nötigen Korrekturen und umgerechnet in Frequenzmaßstab, zu den in Abb. 12 und 13 dargestellten Kurven.

Die Darstellung im Frequenzmaßstab offenbart jetzt ein außerordentlich einfaches Gesetz der Energieverteilung: Bis auf den Teil unmittelbar an der Grenzfrequenz ergibt sich eine nach kleinen Frequenzen ansteigende gerade Linie!

Die aus den Beobachtungen gewonnenen Werte sind in den 3 Abbildungen durch die äquidistant eingetragenen Punkte angegeben. Man sieht, daß sie sich im allgemeinen recht gut den hindurchgelegten geraden Linien einfügen; nur bei Platin treten bei kleinen Frequenzen stärkere Abweichungen auf. KULENKAMPFF führt diese darauf zurück, daß bei diesem Element die Absorption in der Antikathode besonders stark ist und ihre Bestimmung im langwelligen Teil deshalb mit Fehlern behaftet sein kann. Auf solche deutet auch die unsystematische Art des Abbiegens von der geraden Linie hin.

Die Form der Energieverteilungskurven erweist

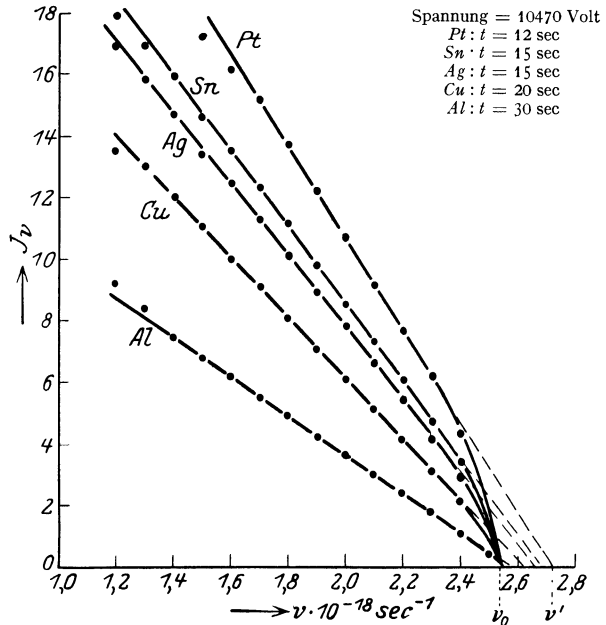


Abb. 11. Wahre Energieverteilung im Spektrum: Abhängigkeit vom Antikathodenmaterial.

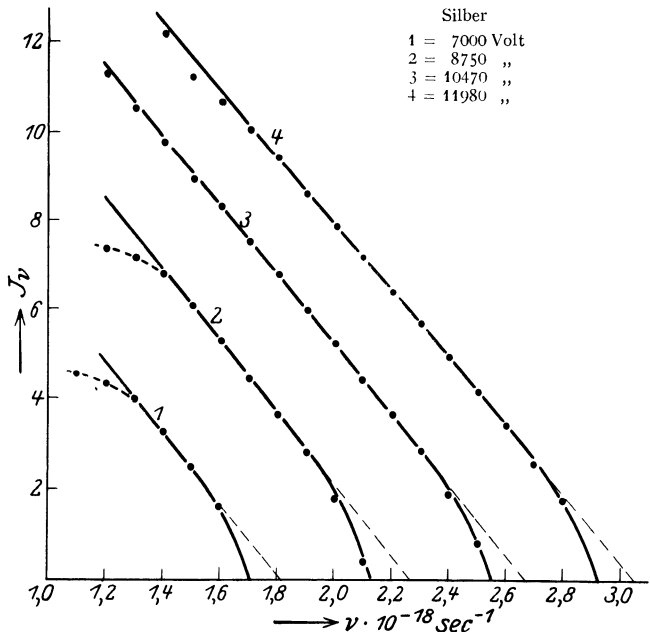


Abb. 12. Wahre Energieverteilung im Spektrum: Abhängigkeit von der Spannung.

sich also hier als nahe unabhängig vom Material der Antikathode und von der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen; zugleich werden in anschaulicher Weise die schon früher bekannten Gesetzmäßigkeiten bestätigt. So gibt die Neigung der Geraden ein einfaches Maß für die Intensität der Strahlung, und Abb. 11 läßt erkennen, daß diese sehr genau der Ordnungszahl proportional ist (vgl. Abb. 6). Andererseits gestattet die einfache Parallelverschiebung der Kurven, wie sie Abb. 12 und 13 zeigen, in Verbindung mit dem DUANE-HUNTSchen Gesetz, unmittelbar abzuleiten, daß die Intensität proportional dem Quadrat der Spannung wächst.

Jedoch gelten diese Gesetze nur angenähert, denn die Kurven zeigen, daß die Intensität an der Grenze ν_0 plötzlich steiler abfällt und daß die gerade Linie

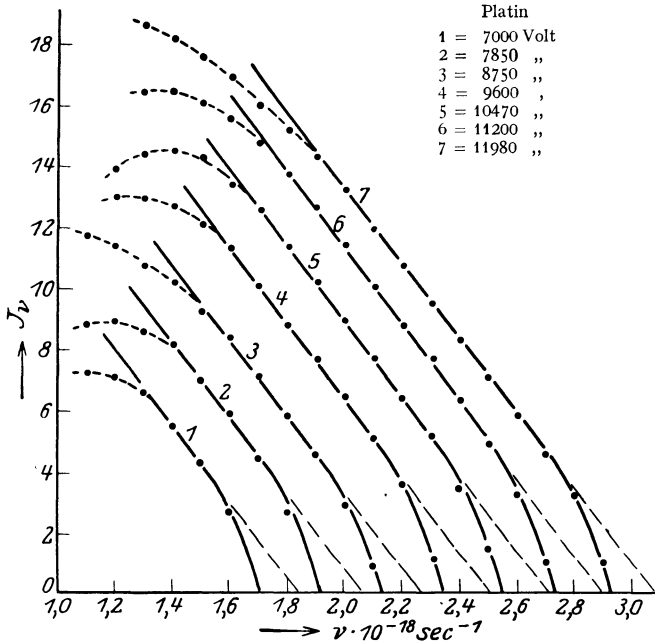


Abb. 13. Wahre Energieverteilung im Spektrum: Abhängigkeit von der Spannung.

in der Verlängerung die Abszissenachse bei einem Wert $\nu' > \nu_0$ schneidet. Diese Abbiegung hatte schon früher WAGNER¹⁾ an Isochromaten beobachtet. Diese zeigen im wesentlichen einen linearen Anstieg der Intensität mit wachsender Spannung, verlaufen aber anfangs steiler und zeigen bei einer etwa 300 bis 500 Volt über dem Grenzwert V_0 liegenden Spannung einen plötzlichen Knick im Sinne eines flacheren weiteren Anstiegs. Es muß jedoch fraglich erscheinen, ob wirklich ein scharfer Knick vorhanden ist oder ob

nicht vielmehr die Kurve anfangs mit schwacher Krümmung verläuft und asymptotisch in die gerade Linie übergeht. Man bemerkt an den Spektralkurven, daß der „Knick“ stärker ausgeprägt ist bei den Elementen höherer Ordnungszahl; nimmt man als ein Maß dafür die Differenz $\nu' - \nu_0$ an, so erweist er sich als annähernd proportional Z und als unabhängig von der Spannung.

19. Messungen von WEBSTER und HENNINGS. Untersuchungen in einem größeren Spannungsbereich — zwischen 10 und 70 kV — haben WEBSTER und HENNINGS²⁾ ausgeführt; sie haben jedoch nicht direkt die Energieverteilung im Spektrum gemessen, sondern nach der Methode der Isochromaten die Spannungsabhängigkeit einzelner Wellenlängen bestimmt. Dies bringt den Vorteil, daß die meisten der besprochenen Korrekturen sich erübrigen, soweit sie nämlich von der Wellenlänge abhängen. Es verbleibt nur die Korrektur für Absorption in der Antikathode, da mit wachsender Spannung die Kathodenstrahlen tiefer in sie

¹⁾ E. WAGNER, Ann. d. Phys. Bd. 57, S. 401. 1918.

²⁾ D. L. WEBSTER u. A. E. HENNINGS, Phys. Rev. Bd. 21, S. 312. 1923.

eindringen. Die Korrekptionsgröße wurde nach der in Ziff. 14 b besprochenen Methode bestimmt.

Die Untersuchungen wurden ausgeführt an der Strahlung einer Coolidgeöhre mit Molybdänantikathode; als Spannungsquelle diente eine Gleichrichter-anordnung für konstante Gleichspannung in einer besonders vorteilhaften, i. c. näher beschriebenen Schaltung. Die Intensität wurde mit der Ionisationskammer gemessen.

Die Resultate sind in Abb. 14 zusammengestellt. Die punktierten Kurven geben den gemessenen Verlauf der Isochromaten an; diese wurden hinsichtlich der Absorption in der Antikathode korrigiert und gehen dann über in die ausgezogenen Kurven. Als Abszisse ist das Verhältnis der Spannung V zur jeweiligen Minimalspannung V_0 aufgetragen, als Ordinate — der Nullpunkt ist für jede Isochromate links angegeben — die Intensität J im Verhältnis zu der bei $V/V_0 = 2$ gemessenen J_2 . Nur durch diese Normierung erscheinen also die Kurven einander parallel. Wie man sieht, sind alle Kurven nur bis zur Spannung $V = 2 V_0$ verfolgt, so daß eine Fälschung durch Überlagerung von Reflexionen kürzerer Wellenlänge in 2. Ordnung nicht in Frage kommt.

Die Isochromaten zeigen ein ganz ähnliches Bild wie die Verteilungskurven in den Abb. 11 bis 13: ein anfangs schwachgekrümmter Anstieg, der bald in einen linearen Verlauf übergeht. Hieraus läßt sich jedoch noch kein Schluß ziehen auf die Energieverteilung bei konstanter Spannung, solange nicht die wirkliche Neigung der einzelnen Isochromaten gegeneinander bekannt ist. Ihre Bestimmung würde den Vergleich der Intensitäten verschiedener Wellenlängen erfordern und es müßten also die dafür maßgebenden Korrektionen berücksichtigt werden. Dies haben WEBSTER und HENNINGS nicht durchgeführt.

Direkte Messungen der wahren spektralen Energieverteilung bei höheren Spannungen sind bisher nicht ausgeführt worden. Bei Untersuchungen von DAUVILLIER¹⁾ und von KIRKPATRIK²⁾ wurden nicht alle erforderlichen Korrektionen berücksichtigt und die Intensität durch die Ionisierung eines schweren Gases gemessen; es ist aus diesen Gründen nicht möglich, hieraus mit Sicherheit die wahre Energieverteilung zu bestimmen. Eine sorgfältige photographische Untersuchung des Spektrums hat BOUWERS³⁾ ausgeführt, wobei die Schwärzung auf die bolometrisch gemessene Energie zurückgeführt wurde. Leider benutzte

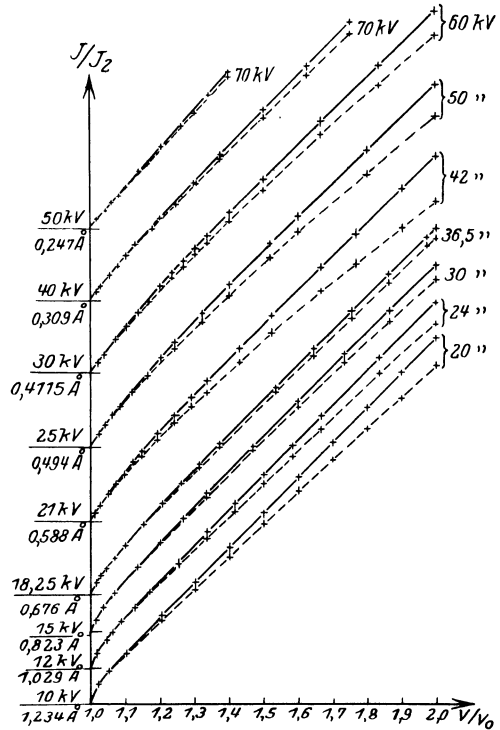


Abb. 14.
Isochromaten nach WEBSTER und HENNINGS.

¹⁾ A. DAUVILLIER, Ann. de phys. Bd. 13, S. 49. 1920.

²⁾ P. KIRKPATRIK, Phys. Rev. Bd. 22, S. 37. 1923.

³⁾ A. BOUWERS, Dissert. Utrecht 1924.

BOUWERS Wechsellspannung, so daß die Entstehungsbedingungen nicht hinreichend definiert sind.

20. Zusammenstellung der empirischen Gesetze. KULENKAMPFF hat aus seinen Messungen die folgende Formel für die Energieverteilung abgeleitet:

$$J_\nu = C \cdot Z [(\nu_0 - \nu) + Z \cdot b]. \quad (6)$$

Sie gilt bis zur Grenze $\nu = \nu_0$; für größere Frequenzen ist die Intensität Null. Der Kurvenanfang ist in dieser Darstellung idealisiert; die Formel ergibt einen scharfen senkrechten Abfall gegen die Grenzfrequenz ν_0 . Man könnte den tatsächlichen Verlauf leicht dadurch wiedergeben, daß man die Konstante b durch eine passende e -Funktion ersetzte; die Messungen sind aber nicht so genau, daß eine solche Funktion eindeutig festgelegt werden könnte.

Die beiden Konstanten b und C sind von der Ordnungszahl Z und von der Spannung V (oder der Grenzfrequenz ν_0) unabhängig. Der Zahlenwert von b , der ersichtlich ein Maß für die Anfangskrümmung ist, beträgt etwa $2,5 \cdot 10^{15} \text{sec}^{-1}$, wenn die Frequenzen ν in sec^{-1} (Größenordnung 10^{18}) gerechnet werden. Die Konstante C läßt sich nach den Angaben in Ziff. 16 aus der zunächst gemessenen Ionisierungsstromstärke berechnen; bezogen auf die pro Elektron über die ganze Kugel emittierte Energie ergibt sie sich zu

$$C = 5 \pm 1,5 \cdot 10^{-50} \text{ erg/sec}^2.$$

Die Unsicherheit des Zahlenwertes erklärt sich daraus, daß die Bestimmung auf großen Umwegen erfolgte; so geht u. a. auch der Zahlenwert des Reflexionskoeffizienten (Ziff. 15) in die Berechnung ein.

Durch Integration der Gleichung (6) über ν von 0 bis ν_0 ergibt sich die Gesamtenergie der Strahlung, abgesehen vom zweiten Summanden, zu

$$E = \int_0^{\nu_0} J_\nu d\nu = \frac{1}{2} CZ \cdot \nu_0^2 = C' \cdot Z \cdot V^2$$

in Übereinstimmung mit den in Ziff. 10 abgeleiteten Gesetzen. Der Nutzeffekt berechnet sich hieraus zu $\varrho = 9,5 \pm 3 \cdot 10^{-10} \cdot Z \cdot V$, ein Wert, der sich den Zahlen der Tabelle 1 in Ziff. 10 zwar gut einfügt, aber auch die dort bemerkte Unsicherheit nicht zu beheben vermag. Ihm liegt die Annahme zugrunde, daß in dem der Messung nicht mehr zugänglichen Bereich kleiner Frequenzen die Verteilungskurve weiter linear verlaufe.

WEBSTER und HENNINGS beschreiben den Verlauf ihrer Isochromaten durch die folgende Formel¹⁾:

$$J_\nu = k(\nu) \left[(e \cdot V - h\nu) + h \cdot b' \nu^{\frac{3}{2}} \left(1 - e^{-\frac{\kappa}{\nu} \left(\frac{e \cdot V}{h\nu} - 1 \right)} \right) \right]. \quad (7)$$

$$b' = 3,2 \cdot 10^{-16}; \quad \kappa = 4,5 \cdot 10^{19}.$$

Führt man statt der Spannung V die Grenzfrequenz ν_0 ein, so zeigt sich, daß sie im wesentlichen der Formel (6) gleicht.

$k(\nu)$ ist eine noch unbekannte Funktion, die möglicherweise von ν abhängt; sie muß hier eingeführt werden, da die relativen Intensitäten verschiedener Isochromaten bei WEBSTER und HENNING nicht gemessen wurden. Eine Aussage über $k(\nu)$ läßt sich folgendermaßen gewinnen: Nach Ziff. 10 wächst die Gesamtintensität proportional $Z \cdot V^2$; die Integration der Gleichung (7) führt nur dann zu diesem Resultat, wenn $k(\nu) = \text{const} \cdot Z$ angenommen wird. Dabei ist allerdings der geringe Einfluß des zweiten Gliedes nicht berücksichtigt; bis auf diese

¹⁾ Vgl. auch D. L. WEBSTER, Phys. Rev. Bd. 9, S. 220. 1917.

Korrektion läßt sich also die Energieverteilung in einem Spannungsbereich von 7 bis 60 kV durch die einfache Formel

$$J_\nu = C \cdot Z \cdot (\nu_0 - \nu) \quad (8)$$

darstellen.

Für den Kurvenanfang (den Knick) zeigen die beiden Formeln (6) und (7) eine verschiedene Darstellung. Abgesehen davon, daß WEBSTER und HENNINGS ihn genauer gemessen haben und demgemäß auch den Verlauf durch eine e -Funktion angeben konnten, fällt besonders auf, daß statt der Konstanten b in (6) in (7) der mit ν stark anwachsende Faktor $b' \cdot \nu^{\frac{3}{2}}$ auftritt.

Wir vermuten mit KRAMERS¹⁾, daß der Knick nicht ein Charakteristikum der wahren Energieverteilung ist — sie wird durch (8) allein dargestellt — sondern daß sein Auftreten bei der Messung auf die Rückdiffusion der Kathodenstrahlen zurückzuführen ist. Seine Größe kann dann von den Versuchsbedingungen abhängen und wir unterlassen deshalb eine weitere Erörterung dieser Diskrepanz in beiden Formeln (vgl. Ziff. 24).

Es ist jetzt leicht, wieder zur Darstellung in Wellenlängeneinheiten zurückzukehren, jedoch läßt diese so wenig wie die Cu-Kurve in Abb. 10b die einfache Gesetzmäßigkeit hervortreten. Wir wollen sie nur benutzen, um die Lage der Wellenlänge maximaler Intensität λ_m , relativ zur Grenzwellenlänge λ_0 , zu berechnen. Durch eine einfache Umformung und Differentiation ergibt sie sich aus (6) zu

$$\lambda_m = \frac{3}{2} \lambda_0 \cdot \frac{1}{1 + \frac{b}{c} \cdot Z \cdot \lambda_0} \quad \text{oder} \quad \lambda_m \approx \frac{3}{2} \lambda_0,$$

wenn das vereinfachte Gesetz (8) zugrunde gelegt wird. In der Form $\lambda_m \cdot V = \text{const}$ läßt sich diese Beziehung in Parallele zum DUANE-HUNTSchen Verschiebungsgesetz setzen, doch kommt ihr keine so grundsätzliche Bedeutung zu.

Das Korrektionsglied, welches der Anfangskrümmung entspricht, läßt in praxi das Maximum bei einer etwas kürzeren Wellenlänge erscheinen, besonders bei Elementen hoher Ordnungszahl. Es wird damit zugleich verständlich, daß bei stark gefilterter Gesamtstrahlung die Intensität etwas rascher als proportional der Ordnungszahl wächst, wie es die Messungen von KAYE (Ziff. 11) zeigten.

c) Die Theorie des kontinuierlichen Spektrums.

21. Die allgemeinen Grundlagen. Wir haben oben bereits hervorgehoben, und werden es im folgenden (Ziff. 26—32) noch mehrfach bestätigen können, daß die alte Vorstellung des geradlinig gebremsten Elektrons in großen Zügen die Eigenschaften der Bremsstrahlung zu beschreiben vermag. Sie erschien aber nur solange befriedigend, als keine Möglichkeit bestand, experimentell das Spektrum des Impulses zu untersuchen. Die an die ersten Arbeiten von DUANE und HUNT anschließenden Messungen führten dann auch zu Versuchen einer neuen theoretischen Formulierung. Die charakteristische Erscheinung der kurzwelligen Grenze legt, gegenüber der klassischen Bremsstrahlungstheorie, die quantentheoretische Deutung des Spektrums nahe: ein einzelnes Elektron strahlt stets nur monochromatisch in einer Frequenz ν , die nach der Quantengleichung dem jeweils umgesetzten Bruchteil der kinetischen Energie entspricht. Die spektrale Energieverteilung muß also dann in einer Statistik der Energieumsetzungen

¹⁾ H. A. KRAMERS, Phil. Mag. Bd. 46, S. 869, 1923.

gesucht werden. So hat DAVIS¹⁾ angenommen, daß nur derjenige Teil der Energie des Elektrons umgesetzt wird, der der Normalkomponente seiner Geschwindigkeit gegenüber der Atomoberfläche entspricht, und daß die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Umsatz eben dieser Energie proportional sei. MARCH²⁾ betrachtet das kontinuierliche Spektrum als eine Wärmestrahlung der Atomelektronen, die durch Stoß der Kathodenstrahlelektronen verschiedene, statistisch zu berechnende Geschwindigkeiten erhalten. Sie emittieren die entsprechende Energie monochromatisch mit einer Wahrscheinlichkeit, die aber nicht wie in der Theorie der Wärmestrahlung dem Quadrat, sondern der ersten Potenz der Energie proportional gesetzt werden muß, da andernfalls keine Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erzielen ist. Ähnliche Vorstellungen hat auch BRILLOUIN³⁾ entwickelt.

Man gewinnt jedoch den Eindruck, daß in diesen Theorien gerade die Wahrscheinlichkeitsgesetze im Grunde unbestimmt bleiben und mehr oder minder willkürlich gewählt werden können. Es bedeutet demgegenüber einen großen Fortschritt, daß das BOHRsche Korrespondenzprinzip den Weg zeigt, wie diese unter allgemeinen Gesichtspunkten abzuleiten sind. Das Korrespondenzprinzip, zunächst auch nur eine formale Vorschrift, hat seinen großen Wert erwiesen im Gebiete der Serienspektren; KRAMERS⁴⁾ und WENTZEL⁵⁾ haben gezeigt, daß es in sinngemäßer Umdeutung auch auf das Problem des kontinuierlichen Spektrums übertragen werden kann, um von dem klassisch berechneten Spektrum des Bremsimpulses überzugehen zur quantentheoretischen Energieverteilung in der tatsächlich emittierten Strahlung.

Es bleibt also zunächst die Aufgabe, nach Gleichung (2) aus Ziff. 1 das Spektrum zu berechnen, mithin eine Festsetzung über die Gestalt der Bahn des Elektrons zu treffen. An Stelle einer geradlinigen Bremsung, wie sie bei irgendeiner Wechselwirkung mit einem Atom nur schwer vorstellbar ist, setzen wir die Bahn, die es im Kraftfelde des Z -fach positiv geladenen Atomkernes unter dem Einfluß der COULOMBSchen Anziehungskraft nach rein mechanischen Gesetzen beschreiben muß: die Keplerhyperbel. Diese ist durch die Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons (v), die Kernladung ($Z \cdot e$) und den Abstand zwischen Atomkern und der anfänglichen Bahnrichtung (r) vollkommen definiert und somit die Berechnung der Ausstrahlung ein rein mathematisches Problem.

Das Spektrum der Strahlung erhält man in dem einfacheren Falle der periodischen Bewegung in einer Keplerellipse durch die harmonische Zerlegung in Grund- und Oberschwingungen, mathematisch also in Form einer Fourierreihe. Im unperiodischen Falle der Hyperbelbewegung tritt an dessen Stelle das Fourierintegral, das Spektrum ist ein kontinuierliches. Diese Fourieranalyse hat KRAMERS nach einem Näherungsverfahren durchgeführt, indem er einmal die Bewegung auf einer nahe parabolischen Bahn mit sehr kleinem Asymptotenwinkel berechnete, sodann die auf einer fast geradlinigen Bahn. WENTZEL hat durch elegante Anwendung HANKELScher Funktionen die Integration allgemein für beliebig gestaltete Bahnen gelöst. Vorausgesetzt wird bei der Berechnung stets:

1. Die klassische Ausstrahlung auf der Bahn ist klein gegenüber der kinetischen Energie.

2. Die Geschwindigkeit des Elektrons ist, auch in größter Kernnähe, klein im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit, so daß nach den Gesetzen der gewöhnlichen Mechanik gerechnet werden kann.

¹⁾ BERGEN DAVIS, Phys. Rev. Bd. 9, S. 64. 1917.

²⁾ A. MARCH, Phys. ZS. 1921 bis 1923; zusammenfassende Darstellung Ann. d. Phys. Bd. 75, S. 711. 1924.

³⁾ H. BRILLOUIN, C. R. Bd. 170, S. 274. 1920.

⁴⁾ H. A. KRAMERS, Phil. Mag. Bd. 46, S. 836. 1923.

⁵⁾ G. WENTZEL, ZS. f. Phys. Bd. 27, S. 257. 1924.

22. Die quantentheoretische Strahlung. Man bemerkt nun aber sogleich, daß das so bestimmte, klassische Spektrum sich nach hohen Frequenzen bis ins Unendliche erstreckt. Es bedarf also einer Umdeutung im quantentheoretischen Sinne: die kontinuierliche Emission während der beschleunigten Bewegung ist zu ersetzen durch einen Quantensprung. Die Hyperbelbahnen sollen also, vergleichbar den stationären BOHRschen Bahnen der Atomelektronen, strahlungslos sein; ein Elektron jedoch, welches sich auf einer solchen mit der Anfangsenergie $W_a = \frac{1}{2} m v^2$ bewegt, wird unter der Einwirkung des positiven Atomkernes von dieser auf eine andere Bahn mit der niederen Endenergie W_e übergehen. Die Energiedifferenz wird monochromatisch ausgestrahlt mit einer Frequenz, die nach der allgemeinen BOHRschen Bedingung durch

$$\nu = \frac{1}{h} (W_a - W_e) \quad (9)$$

gegeben ist. W_a ist vorgegeben, W_e jedoch kann jeden beliebigen kleineren Wert annehmen; so entsteht im statistischen Mittel über viele mögliche Übergänge ein kontinuierliches Spektrum. Seine Grenzfrequenz erfüllt das DUANE-HUNTSche Gesetz, wenn wir zunächst annehmen, daß das Elektron nach dem Übergang nicht im Atom verbleibt, d. h. W_e nicht < 0 ist; vgl. dagegen Ziff. 23.

Die Wahrscheinlichkeit bestimmter Übergänge ist nach dem Korrespondenzprinzip aus den Intensitäten des klassischen Spektrums zu bestimmen; die anzuwendende Vorschrift sei zunächst ganz allgemein formuliert. Durch eine Rechnung der oben skizzierten Art läßt sich die Energie bestimmen, welche von einer großen Zahl (N) Elektronen, die sämtlich Bahnen gleicher Art beschreiben, in den Frequenzbereich $\nu_{kl}, \nu_{kl} + d\nu_{kl}$ ausgestrahlt wird; sie sei allgemein $= S(\nu_{kl}) d\nu_{kl}$. Wir verstehen dabei unter ν_{kl} die klassische Frequenz, d. h. die mechanische Frequenz der Bewegung. Auf der anderen Seite besteht nach der Quantentheorie eine gewisse Wahrscheinlichkeit $q(\nu)$ dafür, daß eines dieser Elektronen einen Übergang ausführt, der nach (9) mit der Emission von Strahlung im Frequenzbereich ν bis $\nu + d\nu$ verbunden ist. $q(\nu)$ wird nun dadurch bestimmt, daß

$$S(\nu_{kl}) d\nu_{kl} = N \cdot q(\nu) d\nu \cdot h \nu \quad (10)$$

gesetzt wird. ν bedeutet hier die in Wirklichkeit emittierte Frequenz, welche nicht mit der Bahnfrequenz identisch zu sein braucht. Es entsteht also die wichtige Aufgabe, ν_{kl} und ν in Beziehung zueinander zu setzen; hierüber sagt das Korrespondenzprinzip nichts aus, ebenso wie es die weitere Frage offen läßt, welche der beiden mechanischen Bahnen — Anfangs- oder Endbahn — für die Strahlungsberechnung zu benutzen ist.

23. KRAMERS Vorschrift zur Anwendung des Korrespondenzprinzips. Die ergänzende Vorschrift sieht KRAMERS darin, daß

$$\nu = \nu_{kl} \quad (11)$$

also die quantentheoretische der mechanischen Frequenz gleichzusetzen sei, und zwar derjenigen der Anfangsbahn.

Damit wird nach (10) die Energieverteilung im Quantenspektrum gleich der im klassischen, jedoch nur bis zur Grenzfrequenz ν_0 . Hier endet das quantentheoretische Spektrum und das korrespondierende klassische Spektrum muß also an dieser Stelle abgeschnitten werden.

Ist jedoch das Atom ionisiert — und wir wollen mit KRAMERS die Annahme machen, es sei vollständig ionisiert, so daß nur der Kern verbleibt — so können auch höhere Frequenzen ($> \nu_0$) emittiert werden, da die Möglichkeit besteht, daß das Elektron von der Hyperbelbahn in eine der unbesetzten stationären Bahnen des Atoms übergeht. Die (negative) Energie dieser möge, je nachdem

es sich um eine K -, L -, ... -Bahn handelt, mit $h \cdot \nu_{K,L,\dots}$ bezeichnet werden; nach (9) bestimmt sich dann die emittierte Frequenz zu

$$\nu = \frac{1}{h} W_a + \nu_{K,L,\dots} \quad (12)$$

Aus Übergängen dieser Art gehen also, wenn W_a konstant ist, eine Anzahl diskreter Spektrallinien jenseits der Grenze des kontinuierlichen Spektrums hervor.

In Abb. 15 ist als gestrichelte Kurve schematisch das klassische Spektrum der Hyperbelbewegung dargestellt, welches, wie durch die ausgezogene Linie angedeutet wird, bis zum Punkte $\nu = \nu_0$ mit der quantentheoretischen Energieverteilung übereinstimmt. Weiterhin treten aber statt des kontinuierlichen Spektrums quantentheoretisch einzelne Linien auf, die Vorschrift (11) muß hier weiter ergänzt werden durch eine Zusatzhypothese, welche die Wahrscheinlichkeit angibt für den Übergang in eine der stationären Bahnen unter Emission einer der Frequenzen (12). KRAMERS sieht diese darin, daß ein bestimmter Frequenzbereich $\Delta \nu$ des kontinuierlichen Spektrums mit je einem dieser Übergänge korrespondiert, so daß die Wahrscheinlichkeit wiederum der klassischen

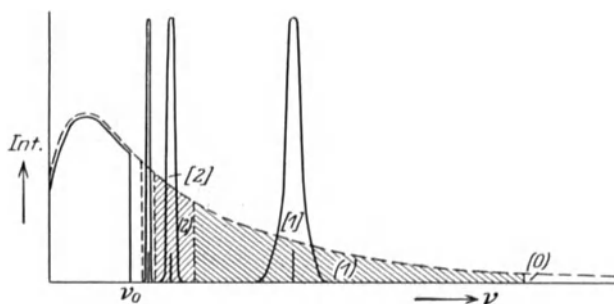


Abb. 15. Schematische Darstellung des klassischen und des quantentheoretischen Spektrums nach KRAMERS.

Energie in diesem Bereich gleichzusetzen ist. Die schraffierten Teile der schematischen Kurve veranschaulichen dies: die mit (1), (2), ... bezeichneten Gebiete des klassischen Spektrums gehen über in die, dem Flächeninhalt nach gleich großen, Spektrallinien [1], [2], ... Übrig bleibt der mit (0) bezeichnete Teil des klassischen Spektrums; ihm

entspricht kein quantentheoretischer Übergang. Es ist hieraus zu schließen, daß neben den betrachteten beiden Übergangsarten auch die dritte Möglichkeit besteht, daß das Elektron das Kernfeld strahlungslos durchläuft.

In Wirklichkeit haben wir es unter den Laboratoriumsbedingungen der Röntgenstrahlenerzeugung mit neutralen Atomen zu tun; ein Übergang in stationäre Atom Bahnen kann also, da diese besetzt sind, nicht eintreten und die Spektrallinien nach (12) werden deshalb nicht beobachtet¹⁾. Die entwickelten Vorstellungen gewinnen aber Bedeutung bei der Berechnung des Absorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlen. Im thermodynamischen Gleichgewicht zwischen Atomen und freien Elektronen auf der einen, Temperaturstrahlung auf der anderen Seite sind die Wahrscheinlichkeiten der Emission und der Absorption von Strahlung durch eine einfache Beziehung verknüpft. Es läßt sich somit die Wahrscheinlichkeit dafür bestimmen, daß ein Elektron unter Absorption von Strahlung aus einer stationären Bahn abgelöst wird und als freies Elektron in eine Hyperbelbahn übergeht (vgl. hierzu Kap. 1 und Kap. 3 des vorliegenden Bandes).

Wir können diesen Vorgang, die Umkehrung des Einfangens freier Elektronen, kurz als Absorption durch lichtelektrischen Effekt bezeichnen. Aber auch die Emission des kontinuierlichen Spektrums ist der gleichen Umkehrbarkeit unter-

¹⁾ Abgesehen davon, daß im Innern der Antikathode W_a auch nicht konstant ist.

worfen: ein freies Elektron, welches sich auf einer Hyperbelbahn bewegt, kann unter Absorption von Strahlung in eine solche höherer Energie übergehen. Der Vorgang wird erst von Bedeutung, wenn freie, schnell bewegte Elektronen in der Materie in merklicher Konzentration vorhanden sind und ist im Laboratorium nicht realisierbar. In den Berechnungen der Absorption im Innern der Sterne, wie sie EDDINGTON¹⁾ und MILNE²⁾ im Anschluß an die KRAMERSsche Theorie ausgeführt haben, spielt aber diese kontinuierliche Absorption — das eigentliche Gegenstück zu dem uns bekannten kontinuierlichen Emissionsspektrum — eine wichtige Rolle. Bei den dort vorkommenden hohen Temperaturen (Größenordnung 10^7 Grad) ist die Mehrzahl der Atome sehr weitgehend ionisiert und freie Elektronen entsprechend hoher Geschwindigkeiten in großer Anzahl vorhanden.

24. Berechnung der Energieverteilung nach KRAMERS. Wir können hier die mathematische Durchführung der Berechnung des klassischen Spektrums im einzelnen nicht wiedergeben und wollen uns mit der allgemeinen Formulierung (10) begnügen. Sie gibt die Strahlung derjenigen Elektronen an, die bei gleicher Anfangsgeschwindigkeit gleiche Bahnen beschreiben, also im gleichen Abstand r am Kern vorbeilaufen, und zwar ist die gesamte, in den Raumwinkel 4π emittierte Strahlung gemeint. Von besonderen Richtungsinflüssen (vgl. Ziff. 1) wird also von vornherein durch Integration über ϑ abgesehen. Der Abstand r variiert je nach der Auftreffstelle und es ist jetzt hierüber zu integrieren. Nehmen wir an, daß N_0 Elektronen pro sec auf die Flächeneinheit einer unendlich dünnen Antikathode auftreffen, welche A Atome der Ordnungszahl Z pro cm^2 enthält, so ist die im Frequenzbereich ν , $\nu + d\nu$ pro sec emittierte Strahlung gegeben durch

$$i_\nu d\nu = N_0 \cdot A d\nu \int_0^\infty q(\nu) \cdot h\nu \cdot 2\pi r dr = \frac{32\pi^2}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{Z^2 e^6}{c^3 m^2 \nu^2} \cdot N_0 \cdot A \cdot d\nu. \quad (13)$$

Das hier angegebene Endresultat der Rechnung ist nicht ganz exakt: ihm liegt die klassische Intensitätsberechnung für den einen Grenzfall einer nahe parabolischen Bahn (Ziff. 21) zugrunde. KRAMERS zeigt, daß man den allgemeinen Ausdruck durch Hinzufügen eines numerischen Faktors g' erhalten kann, der für große ν praktisch = 1 gesetzt werden darf und hiervon abweichend größere Werte nur für sehr kleine Frequenzen annimmt, die außerhalb des experimentell erforschten Bereiches liegen.

Gleichung (13) für die Energieverteilung ist von ν unabhängig: Das Spektrum der dünnen Antikathode ist also eine zur Abszissenachse parallele Gerade. Wir müssen von hier übergehen zur experimentell gemessenen J_ν , einer massiven Antikathode, ein Übergang, der eine Mittelung über die verschiedenen Geschwindigkeiten der Elektronen im Innern der Antikathode erfordert. Wir wollen dabei mit KRAMERS annehmen, daß die in Ziff. 4 b skizzierte Auffassung die richtige ist, daß also die Energie der Kathodenstrahlen im wesentlichen durch Geschwindigkeitsverluste umgesetzt wird. Der Wert v_x , auf den die Anfangsgeschwindigkeit v nach Durchlaufen der Strecke x vermindert ist, bestimmt sich nach der THOMSON-WHIDDINGTONSchen Gleichung zu

$$v_x^4 = v^4 - ax; \quad a = \frac{16\pi e^4}{m^2} AZ \cdot l.$$

Die Größe a läßt sich nach BOHR in der angegebenen Weise schreiben; l ist ein von Z und v in erster Näherung unabhängiger Faktor und durch die Messung zu etwa $l = 6$ bestimmt, allerdings nur mit einer Genauigkeit von etwa 20 %.

¹⁾ A. F. Eddington, Month. Not. Bd. 84, S. 103. 1924.

²⁾ E. A. MILNE, Month. Not. Bd. 85, S. 768. 1925.

Die Integration über alle Geschwindigkeiten ergibt für die pro Elektron emittierte Strahlung:

$$J_\nu = \frac{1}{N_{0\nu}} \int_{\nu_0}^{\nu} i_\nu \frac{dx}{d\nu} d\nu = \frac{8\pi}{3\sqrt{3} \cdot l} \cdot \frac{e^2 h}{c^3 m} Z(\nu_0 - \nu) = 4,95 \cdot 10^{-50} \cdot Z(\nu_0 - \nu). \quad (14)$$

Bei der Ausführung der Integration ist für die Geschwindigkeit v die zugehörige Frequenz ν eingeführt; das Endergebnis zeigt uns so die gleiche einfache Form für die Energieverteilung, wie sie oben aus den Messungen [Gleichung (8)] abgeleitet wurde. Wir bemerken, daß auch der Zahlenfaktor mit dem experimentellen Wert übereinstimmt; es darf jedoch nicht übersehen werden, daß die scheinbar große Genauigkeit wohl nur zufälliger Natur ist.

Bei der obigen Integration über alle Geschwindigkeiten längs der Elektronenbahnen wurde angenommen, daß diese völlig innerhalb der Antikathode verlaufen, während tatsächlich infolge starker Bahnkrümmungen ein Teil der Elektronen die Oberfläche wieder verläßt, eine Erscheinung, die als Rückdiffusion bekannt ist. Da deren Geschwindigkeit bereits reduziert ist, macht sich die Verminderung der Elektronenmenge vorzugsweise bei den niederen Frequenzen bemerkbar und man übersieht leicht, daß dadurch die Verteilungskurve in einiger Entfernung von der Grenzfrequenz in einen flacheren Verlauf übergehen muß, wie es tatsächlich die experimentellen Kurven in Abb. 11 bis 13 zeigen. In welchem Maße dies der Fall ist, hängt von der Stärke der Rückdiffusion ab; diese nimmt mit der Ordnungszahl des Elementes zu ebenso wie die Größe $\nu' - \nu_0$ (Ziff. 18). Man darf gerade diesen Umstand als eine starke Stütze für diese von KRAMERS angegebene Deutung des „Knickes“ — oder der Anfangskrümmung — betrachten.

25. Berechnung der Energieverteilung nach WENTZEL. Während KRAMERS die allgemeine Formulierung (10) des Korrespondenzprinzips durch die Vorschrift (11) ergänzte, hat WENTZEL für die Zuordnung der quantentheoretischen und mechanischen Frequenzen eine Vorschrift abgeleitet, welche durch die Analogie zur periodischen Bewegung nahegelegt wird. Wir erinnern daran, daß beispielsweise im Falle der Balmerserie des Wasserstoffs die Fourieranalyse der Ellipsenbewegung eine Reihe äquidistanter Linien — Grundschiwingung und Oberschwingungen — ergibt, während sich in Wahrheit die Linien gegen die im endlichen liegende Seriegrenze häufen. Hier ordnet das Korrespondenzprinzip die Frequenzen einander so zu, daß der k ten Oberschwingung ein Quantenübergang entspricht, bei dem die Differenz der Quantenzahlen der Anfangs- und Endbahn $n_a - n_e = k$ ist. WENTZEL charakterisiert seine Wirkung deshalb dahin, daß es „die klassischen Oberschwingungen bei unveränderten Intensitäten gegen kleinere Frequenzen zusammenschiebt“.

Das Gesetz der Zusammenschiebung läßt sich im Falle des Wasserstoffes analytisch formulieren und wird nun in gleicher Fassung übertragen auf die unperiodische Bewegung in der Hyperbelbahn. Es lautet mit den in Ziff. 22 eingeführten Bezeichnungen:

$$\nu_{kl} = \frac{2}{h} \sqrt{W^3} \left(\frac{1}{\sqrt{W_e}} - \frac{1}{\sqrt{W_a}} \right) = 2 \sqrt{\left(\frac{W}{h} \right)^3} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{\nu_0 - \nu}} - \frac{1}{\sqrt{\nu_0}} \right). \quad (15)$$

Wie man sieht, entspricht hier der Grenzfrequenz des Quantenspektrums, $\nu = \nu_0$, die klassische Frequenz $\nu_{kl} = \infty$: das ganze klassische Spektrum findet sich also zusammengeschoben im quantentheoretischen wieder.

Es ist noch eine Festsetzung über die Größe W in (15) zu treffen, die Energie derjenigen Bahn, die der mechanischen Berechnung zugrunde gelegt werden

soll. WENTZEL wählt hier eine zwischen Anfangs- und Endbahn liegende, die analytisch durch die Gleichung

$$W = \left(\frac{W_a - W_e}{2} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{W_e}} - \frac{1}{\sqrt{W_a}} \right)^{-\frac{2}{3}} = h \left(\frac{\nu}{2} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{\nu_0 - \nu}} - \frac{1}{\sqrt{\nu}} \right)^{-\frac{2}{3}} \quad (16)$$

definiert wird.

Durch diese Festsetzungen ist die Berechnung des Spektrums aus der Fourieranalyse der Bewegung definiert, und es ist zunächst wiederum, wie oben bereits besprochen wurde, über alle Richtungen ϑ und alle Kernabstände r zu integrieren. Im weiteren Verlaufe der Rechnung nimmt nun aber WENTZEL, der LENARDSCHEN Anschauung (Ziff. 4a) folgend, die Geschwindigkeitsverluste der Kathodenstrahlen als geringfügig an; das Spektrum einer massiven Antikathode ist also nicht sehr wesentlich verschieden von dem einer unendlich dünnen, und die Weglänge eines Elektrons, d. h. die Anzahl der durchsetzten Atome und damit die Gesamtwahrscheinlichkeit der Emission, wird jetzt durch den Absorptionskoeffizienten bestimmt.

Unter diesen Annahmen führt die Rechnung durch eine Reihenentwicklung der auftretenden HANKELSCHEN Funktionen zu der folgenden Formel für die Energieverteilung:

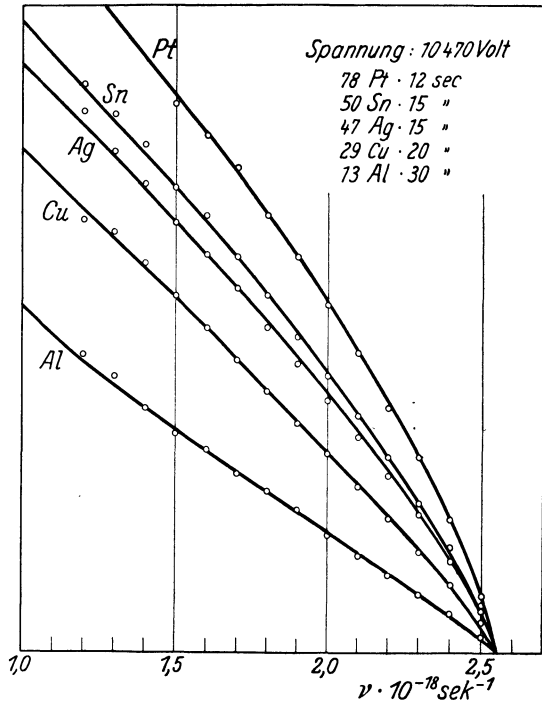


Abb. 16. Theoretische Intensitätsverteilung nach WENTZEL.

$$J_\nu = \frac{16 \pi^2}{3 \sqrt{3}} \cdot \frac{e^6}{m c^3 h} \cdot \frac{1}{Q_a} \cdot \frac{Z^2}{\nu_0^2} \cdot \left(\frac{\nu}{2} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{\nu_0 - \nu}} - \frac{1}{\sqrt{\nu_0}} \right)^{-\frac{2}{3}} \cdot \left[1 + 0,218 \left\{ Z \sqrt{R} \left(\frac{1}{\sqrt{\nu_0 - \nu}} - \frac{1}{\sqrt{\nu_0}} \right) \right\}^{-\frac{2}{3}} + \dots \right] \quad (17)$$

Der Absorptionskoeffizient der Kathodenstrahlen ist darin durch den „absorbierenden Querschnitt“ Q_a ausgedrückt; nach LENARD kann angenähert $Q_a = \text{const.} \cdot Z \nu_0^{-2}$ gesetzt werden. R bezeichnet hier die Rydbergfrequenz.

Mit dieser Ergänzung gibt die Formel die ausgezogenen Kurven der Abb. 16, welche die gute Übereinstimmung mit den durch \circ dargestellten Beobachtungen von KULENKAMPFF zeigen (Abb. 11); gleiches gilt auch für die Spektren bei veränderter Spannung. Dem geringen Einfluß der Geschwindigkeitsverluste ist hier dadurch Rechnung getragen, daß — abgesehen von der Nähe der Grenzfrequenz — für ν_0 ein entsprechend etwas verkleinerter Wert in die Formel eingesetzt wurde, die Kurven also im oberen Teil ein wenig nach links verschoben wurden.

Wir haben bereits in Ziff. 4 hervorgehoben, daß die hier von WENTZEL benutzte Annahme über die Kathodenstrahlabsorption wahrscheinlich nicht zutreffend ist; man wird deshalb geneigt sein, der KRAMERSSchen Theorie den Vorzug zu geben. Man kann jedoch, worauf Verf. durch Herrn WENTZEL aufmerksam gemacht wurde, durch eine Änderung der Annahme (16) von der Gleichung (17) leicht zur KRAMERSSchen Formel gelangen, wenn nämlich zur Berechnung des klassischen Spektrums nicht eine mittlere, sondern wie bei KRAMERS die Anfangsbahn zugrunde gelegt wird. Für die Energie W dieser Bahn, die, wie man sieht, im ersten Gliede der Gleichung (17) auftritt, ist dann statt des Ausdrucks (16) $W = W_a = h\nu_0$ einzusetzen, womit (17) in die KRAMERSSche Formel (13) für die dünne Antikathode und weiter sodann unter Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverluste in die Formel (14) für die massive Antikathode übergeht. Das zweite Entwicklungsglied in (17), welches sich bei kleinem ν und Z bemerkbar macht (vgl. die Kurve Al in Abb. 16), entspricht dem Faktor g' in der Rechnung nach KRAMERS, welcher dort unterdrückt wurde.

Die experimentellen Ergebnisse führen somit zu der Schlußfolgerung, daß bei der Anwendung des Korrespondenzprinzips die mechanischen Frequenzen der Anfangsbahn zugrunde zu legen sind. Andererseits ergeben die beiden Vorschriften (11) und (15) für die Zuordnung der korrespondierenden Frequenzen die gleiche Energieverteilung, so daß eine Entscheidung zwischen ihnen von hier aus nicht möglich ist; man vergleiche aber Ziff. 29.

III. Polarisierung und Richtungsverteilung.

a) Polarisierung der Bremsstrahlung.

26. Nachweis der Polarisierung durch BARKLA. Aus der Vorstellung, daß das kontinuierliche Spektrum die elektromagnetische Strahlung der beschleunigten Kathodenstrahlelektronen darstelle, haben wir bereits in Ziff. 1 abgeleitet, daß diese polarisiert sein müsse. Die allgemeine Gleichung (1) zeigt, daß der elektrische Vektor der Schwingung parallel der Beschleunigungsrichtung liegt, daß also der Grad der Polarisierung von der Gestalt des Bremsweges abhängt. Werden, wie es die ältere Theorie zunächst annahm, alle Elektronen auf parallelen, geradlinigen Bahnen gebremst, so muß die Polarisierung vollständig sein, während die Bewegung in Hyperbelbahnen nur eine unvollständige Polarisierung erwarten läßt. Es ist darüber hinaus zu beachten, daß die ursprüngliche Bewegungsrichtung der Elektronen infolge der Diffusion nicht erhalten bleibt, daß also die Bremsrichtungen allein aus diesem Grunde verschieden orientiert sind, mithin stets nur ein geringerer Polarisierungsgrad beobachtbar ist, abgesehen von einer weiteren Verminderung, die natürlich eintreten muß, wenn charakteristische Strahlung überlagert ist.

BARKLA¹⁾ gelang es als erstem, experimentell einwandfrei nachzuweisen, daß die Bremsstrahlung polarisiert ist. Die von ihm angewandte Methode beruht auf der Vorstellung von J. J. THOMSON, daß die Röntgenstrahlen die Elektronen in einer bestrahlten Substanz in erzwungene Schwingungen versetzen. Die von der Antikathode (A.K.) ausgehende Röntgenstrahlung (Abb. 17) möge linear polarisiert sein und der elektrische Vektor parallel zur Kathodenstrahlrichtung liegen. Die Elektronen des bestrahlten Körpers S schwingen dann in der gleichen Richtung; die von ihnen emittierte sekundäre Strahlung, die Streustrahlung, wird durch die allgemeine Gleichung (2) aus Ziff. 1 beschrieben: in der Schwingungsrichtung ist die Strahlungsintensität Null, senkrecht dazu ein Maximum.

¹⁾ C. G. BARKLA, Phil. Trans. (A) Bd. 204, S. 467. 1905.

Wird also eine Ionisationskammer in einer zu R senkrechten Ebene um S herumgeführt von der Stellung A_1 bis zur Stellung A_2 (senkrecht zur Zeichenebene oberhalb S), so muß, wenn die primäre Strahlung polarisiert ist, ein Unterschied in der Intensität der Streustrahlung gemessen werden. Ist die Strahlung nicht vollständig polarisiert, so wird auch in der Richtung A_1 Streustrahlung emittiert. Es sei die hier gemessene Intensität a_1 , die in der Richtung A_2 gemessene sei a_2 ; man definiert dann den Polarisationsgrad p , ausgedrückt in Prozenten, durch die Gleichung:

$$p = 100 \cdot \frac{a_2 - a_1}{a_2 + a_1}.$$

Es sei noch erwähnt, daß als Streustrahler sich nur Elemente sehr niedriger Ordnungszahl eignen, da bei anderen die von der Primärstrahlung gleichzeitig erregte charakteristische Strahlung den Polarisationsseffekt überdeckt. Am besten hat sich Paraffin bewährt; die auch in ihm erregte Eigenstrahlung wird in der Luftstrecke bis zur Ionisationskammer völlig absorbiert.

Um zeitliche Schwankungen der Strahlungsintensität zu eliminieren, benutzte BARKLA gleichzeitig zwei Kammern, die in den Stellungen A_1 und A_2 fest montiert waren, während die Röntgenröhre um die Richtung R als Achse herumgedreht wurde; eine dritte Kammer im direkten Strahl kontrollierte die Primärintensität. Hierbei zeigten bei Drehungen um je 90° die Kammern A_1 und A_2 abwechselnd minimale bzw. maximale Intensität. Die Zahlenwerte schwanken im einzelnen; im Mittel ergaben BARKLAS Versuche einen Polarisationsgrad von der Größenordnung 5%. Die Lage der Polarisationssebene stimmt mit der theoretischen Erwartung überein.

27. Quantitative Messungen. Die Mehrzahl der nachfolgenden Untersuchungen mag hier übergangen werden, da sie außer einer qualitativen Bestätigung der BARKLASchen Resultate nichts Neues brachten. Besonders sorgfältige Messungen hat BASSLER¹⁾ im RÖNTGENschen Institut ausgeführt. Das Prinzip der Versuchsanordnung ist das gleiche wie bei BARKLA; zahlreiche Verbesserungen haben den Zweck, Fehlerquellen nach Möglichkeit auszuschließen.

Von besonderem Interesse sind hier Versuchsreihen, die eine Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Härte der Strahlung zeigen. Leider wurde bei BASSLER die Röhre mit einem Induktorium betrieben, so daß keine genauen Angaben über die Spannung gemacht werden können, jedoch zeigen die Versuche deutlich eine starke Abnahme des Polarisationsgrades mit zunehmender Härte der Strahlen. Bei „sehr weichem“ Zustand der Röhre stellte BASSLER als höchsten Wert 16% fest, während an der „sehr harten“ Röhre nur noch ein Polarisationsgrad von 2% gemessen wurde.

Dieses Ergebnis findet eine schöne Bestätigung durch Untersuchungen, die KIRKPATRIK²⁾ unter besser definierten Spannungsbedingungen ausgeführt hat. Dieser benutzte eine Coolidge röhre mit Wolframantikathode; die Spannungen

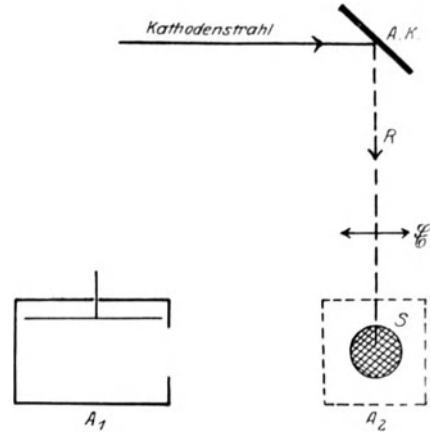


Abb. 17. Schema der BARKLASchen Anordnung zum Nachweis der Polarisation.

¹⁾ E. BASSLER, Ann. d. Phys. Bd. 23, S. 860. 1909.

²⁾ P. KIRKPATRIK, Phys. Rev. Bd. 22, S. 226. 1923.

waren so bemessen, daß die *K*-Strahlung noch nicht angeregt wird, während die *L*-Strahlung in der Glaswand der Röhre völlig absorbiert wird. Es wird also die Polarisation der reinen Bremsstrahlung gemessen, unbeeinflußt durch unpolarisierte Eigenstrahlung; dies war übrigens auch bei *BASSLER* der Fall, der eine Röhre mit Platinantikathode verwandte. Die Spannung lieferte ein Transformator; eine synchron betriebene Blende läßt die Röntgenstrahlen nur dann hindurch, wenn die Spannung auf ihrem Scheitelwert ist. Die Anordnung entspricht also praktisch einem Betrieb mit Gleichspannung.

Abb. 18 zeigt die Ergebnisse, die jetzt besser, als es bei *BASSLER* der Fall ist, den zahlenmäßigen Zusammenhang angeben. Die Kurve scheint anzudeuten,

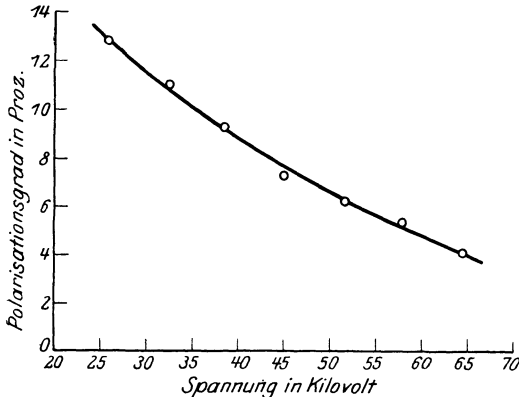


Abb. 18. Polarisation der Gesamtstrahlung in Abhängigkeit von der Spannung.

daß auch bei sehr hohen Spannungen der Polarisationsgrad nicht Null wird, sondern sich etwa dem *BASSLER*'schen Grenzwert von 2% nähert, und daß andererseits auch bei tiefsten Spannungen eine vollständige Polarisation bei weitem nicht erreicht wird.

28. Polarisation im Spektrum. Weitere Versuche von *BASSLER* ergaben das Resultat, daß der Polarisationsgrad beträchtlich erhöht wird, wenn die Primärstrahlung durch ein Filter geschwächt wird. Bei mittlerer Strahlenhärte stieg z. B. der Polarisationsgrad bei Zwischenschalten von 0,02 mm Blei von 10 auf 20%.

Eine Reihe anderer absorbierender Substanzen zeigten, mehr oder weniger ausgeprägt, die gleiche Erscheinung. Wir können hieraus also den Schluß ziehen, daß der kurzwellige Teil des Spektrums stärker polarisiert ist als der langwellige.

KIRKPATRIK hat in seiner bereits erwähnten Arbeit dieses Problem weiter verfolgt, mit dem Ziel, bei konstanter Spannung den Polarisationsgrad für die einzelnen Wellenlängenbereiche im Spektrum zu ermitteln. Es ist dies eine Frage, die für die theoretischen Vorstellungen von großem Interesse ist; leider steht ihr experimentell die Schwierigkeit der Polarisationsmessung in der spektral zerlegten Strahlung entgegen. Diese ist nämlich so schwach, daß es fast aussichtslos erscheinen muß, noch meßbare Intensitäten nach der Zerstreuung an Paraffin zu erhalten. *KIRKPATRIK* hat deshalb den Weg eingeschlagen, daß er den Polarisationsgrad der Gesamtstrahlung bestimmte bei Filterung durch Aluminiumfolien verschiedener Dicke. In Übereinstimmung mit *BASSLER* ergab sich mit zunehmender Filterdicke zugleich eine Zunahme des Polarisationsgrades. Kennt man nun die Intensitätsverteilung im Spektrum — und diese wurde von *KIRKPATRIK* unter gleichen Versuchsbedingungen früher bestimmt¹⁾ —, so läßt sich für jede Filterstärke die spektrale Zusammensetzung der Strahlung berechnen. Man kann sich dann das Spektrum in einzelne homogene Streifen zerlegt denken, deren relatives Intensitätsverhältnis sich in angebbarer Weise mit der Filterstärke ändert. Liegt eine genügend große Zahl von Messungen vor, so läßt sich nach einem einfachen Rechenverfahren daraus der Polarisationsgrad für die einzelnen Bereiche des Spektrums mit einiger Annäherung berechnen.

¹⁾ P. *KIRKPATRIK*, Phys. Rev. Bd. 22, S. 37. 1923.

Die Messungen wurden bei der konstanten Spannung von 57,9 kV ausgeführt und ergaben das in Abb. 19 dargestellte Bild. Das Spektrum, dessen kurzwellige Grenze bei $0,21 \text{ \AA}$ liegt, endet praktisch nach der langwelligen Seite hin bei etwa $1,0 \text{ \AA}$, da längere Wellen durch die Glaswand nicht hindurchgehen. Es wurde in vier Bereiche unterteilt, für die sich die eingetragenen mittleren Werte des Polarisationsgrades ergaben, welche deutlich einen stetigen Anstieg nach kurzen Wellen hin zeigen und damit die oben bereits aus den Messungen *BASSLERS* gezogene Schlußfolgerung bestätigen. Der mittlere Wert für die Polarisation der Gesamtstrahlung beträgt bei der gleichen Spannung, wie man der Abb. 18 entnimmt, $5,4\%$.

29. Diskussion der Ergebnisse. Die Beurteilung der experimentellen Ergebnisse wird dadurch außerordentlich erschwert, daß sich nicht angeben läßt, in welchem Maße die Diffusion der Kathodenstrahlen eine Depolarisation bewirkt. Sie wird sich jedoch stärker bemerkbar machen im langwelligen als im kurzwelligen Teil des Spektrums; man darf erwarten, daß unmittelbar an der Grenzwellenlänge, wenn die Messungen in der spektral zerlegten Strahlung vorgenommen werden könnten, der Polarisationsgrad richtig gemessen würde. Die Ablenkungen der Kathodenstrahlenelektronen aus der ursprünglichen Richtung sind sicher auch mit Verlust an Geschwindigkeit verbunden, so daß also die bereits stark abgelenkten keinen Beitrag zur kurzwelligen Strahlung mehr liefern können; andererseits sind gerade diese es, welche die Hauptintensität im langwelligen Teil liefern.

Die Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Wellenlänge, wie sie die Abb. 19 zeigt, ist also sicher stark beeinflusst

durch die Depolarisation durch Diffusion. Es muß als möglich erscheinen, daß diese allein den Abfall nach langen Wellen hervorruft und daß in Wahrheit der Polarisationsgrad im Spektrum konstant ist, vielleicht sogar umgekehrt mit der Wellenlänge zunimmt. Ein angenähertes Maß für die wahre mittlere Polarisation wird man am ehesten dadurch erhalten, daß man die *KIRKPATRIKS*che Kurve bis zur Grenzwellenlänge extrapoliert. Der Wert von 10% , den man so erhält, ist also immer noch weit entfernt von der nach der alten Bremstheorie erwarteten vollständigen Polarisation. Wieweit er sich durch die *KRAMERS-WENTZELS*che Vorstellung der Ablenkung in Hyperbelbahnen belegen läßt, ist bisher nicht geprüft worden.

Diese Extrapolation bestimmt jedoch den Polarisationsgrad für die Grenzwellenlänge nur dann, wenn der Verlauf der Kurve ein stetiger ist. Nach Berechnungen von *NEUNHÖFER*¹⁾, die sich an die Theorie von *KRAMERS* und *WENTZEL* (Ziff. 21 u. f.) anschließen, ist ein im ganzen Spektrum nahe konstanter Polarisationsgrad zu erwarten, wenn man das Quantenspektrum aus dem klassischen nach der Vorschrift (11) von *KRAMERS* (Abschneiden) berechnet. Wendet man dagegen die Vorschrift (15) von *WENTZEL* (Zusammenschieben) an, so ergibt sich gerade unmittelbar an der Grenze ein scharfer Abfall auf den Wert Null.

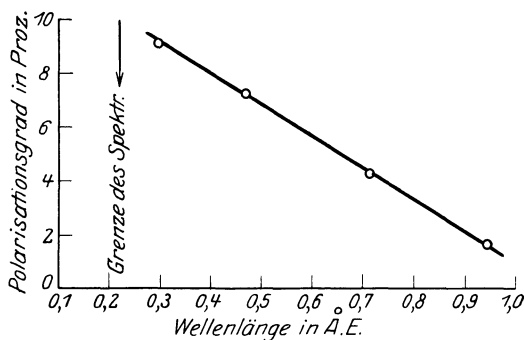


Abb. 19. Polarisation im Spektrum bei konstanter Spannung.

¹⁾ Das angeführte vorläufige Resultat wurde mir durch Herrn G. WENTZEL zur Verwertung an dieser Stelle freundlichst mitgeteilt.

Es besteht also offenbar die Möglichkeit, von hier aus die in Ziff. 25 offen-gelassene Frage, wie die mechanischen und die quantentheoretischen Frequenzen einander zuzuordnen seien, zu lösen. Aber auch nach der Theorie von WENTZEL wird schon in so geringer Entfernung von der Grenze ein konstanter Wert erreicht (innerhalb einiger Prozent), daß die Messungen von KIRKPATRIK eine Entscheidung leider noch nicht zulassen, da der Meßpunkt bei $0,3 \text{ \AA}$ einen Wellen-längenbereich von mehr als einer Oktave umfaßt.

Die Abnahme des Polarisationsgrades der Gesamtstrahlung mit wachsender Spannung (Ziff. 27) dürfte, jedenfalls teilweise, auf folgende Ursache zurück-zuführen sein: Die Strahlung, wie sie benutzt wurde, ist stets durch die Glaswand der Röhre gefiltert, welche sie, wie bereits bemerkt wurde, nur etwa bis zur Wellenlänge $1,0 \text{ \AA}$ hindurchläßt. Bei niederer Spannung wird also vorwiegend der kurzwellige Teil des Spektrums gemessen, welcher nach Ziff. 28 stärker polarisiert ist, während mit wachsender Spannung ein breiter werdendes Spek-trum hervortritt, so daß die Gesamtstrahlung mehr und mehr auch schwach polarisierte Teile enthält. Wir vermuten deshalb, daß eine Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Kathodenstrahlgeschwindigkeit jedenfalls nur in geringem Maße vorhanden ist. Wieweit überdies noch etwa verschieden starke Diffusion schneller und langsamer Kathodenstrahlen im Hinblick auf die de-polarisierende Wirkung eine Rolle spielt, entzieht sich der näheren Beurteilung.

b) Die azimutale Intensitätsverteilung.

30. Die Theorie von SOMMERFELD. Die Strahlung des beschleunigten Elektrons haben wir in Ziff. 1 durch die Gleichung (2) beschrieben. Diese gilt jedoch in der einfachen Form nur dann, wenn die Geschwindigkeit des Elektrons klein ist gegenüber der Lichtgeschwindigkeit, und muß, wie ABRAHAM gezeigt hat, im allgemeinen Fall ersetzt werden durch die Gleichung

$$S = \frac{e^2 \dot{v}^2}{4 \pi c^3 R^2} \cdot \frac{\sin^2 \vartheta}{\left(1 - \frac{v}{c} \cos \vartheta\right)^6}. \quad (18)$$

Soweit die Abhängigkeit von der Emissionsrichtung — dem Azimut — in Frage kommt, läßt diese Gleichung erkennen, daß die ausgestrahlte Energie unsym-metrisch verteilt ist gegenüber einer senkrecht zur Beschleunigung liegenden Ebene.

Während also nach Gleichung (2) bei kleinen Geschwindigkeiten das Inten-sitätsmaximum senkrecht zur Beschleunigungsrichtung liegen soll, ist bei großen Geschwindigkeiten, worauf SOMMERFELD¹⁾ zuerst hingewiesen hat, ein Voreilen des Intensitätsmaximums in der Bewegungsrichtung zu erwarten. Um aus Gleichung (18), welche den Augenblickswert der Ausstrahlung angibt, durch Integration die Gesamtintensität berechnen zu können, legte SOMMERFELD die einfache Annahme zugrunde, daß die Bremsung des Elektrons geradlinig und gleichförmig erfolge; die Rechnung ergibt dann:

$$\bar{S} = \frac{e^2 \dot{v}}{16 \pi c^2 R^2} \cdot \frac{\sin^2 \vartheta}{\cos \vartheta} \left(\frac{1}{1 - \beta \cos \vartheta} - 1 \right). \quad (19)$$

Darin bedeutet β die anfängliche Geschwindigkeit des Elektrons im Verhältnis zur Lichtgeschwindigkeit und ϑ den Azimutwinkel, dessen Zählungssinn aus

¹⁾ A. SOMMERFELD, Phys. ZS. Bd. 10, S. 969. 1909.

Abb. 20 hervorgeht. In dieser ist die Intensitätsverteilung in einem Polardiagramm veranschaulicht, wie sie sich aus Gleichung (19) für verschiedene Werte von β berechnet. Die räumliche Verteilung erhält man, wenn man sich die Figur um die Kathodenstrahlrichtung als Achse gedreht denkt. Die Asymmetrie ist also um so ausgeprägter, je größer β ist; andererseits geht sie mit kleinem β in die zur Normalebene symmetrische Verteilung nach Gleichung (2) über.

Es darf nicht erwartet werden, daß die experimentelle Prüfung zu einer genauen Übereinstimmung mit den Verteilungskurven der Abb. 20 führt, abgesehen davon, daß die Grundlage der Berechnung (geradlinige Bremsung) sicherlich zu einfach ist. Ebenso wie die Diffusion der Kathodenstrahlen innerhalb der Antikathode eine teilweise Depolarisation hervorruft, wird sie hier bewirken, daß sich der Strahlung nach Abb. 20 eine allseitig symmetrisch verteilte Strahlung aller in regellos orientierten Richtungen gebremster Elektronen überlagert. Es läßt sich nicht angeben, welche Intensitätsverteilung daraus resultiert; nur so viel läßt sich sagen: Die Diffusion erfolgt symmetrisch zur Anfangsrichtung der Kathodenstrahlen, die Lage des Intensitätsmaximums wird also nicht beeinträchtigt, und in den Azimutrichtungen $\vartheta = 0^\circ$ und $\vartheta = 180^\circ$ ist zwar nicht die Intensität Null, aber ein Minimum zu erwarten.

In diesen beiden Punkten muß also eine experimentelle Prüfung möglich sein. SOMMERFELD hat l. c. auch versucht, auf einem indirekten Wege die Form der Verteilungskurve zu prüfen; er ging dabei von dem Gedanken aus, daß nach den einfachen Vorstellungen der geradlinigen Bremsung die streng „gerichtete“ Strahlung auch vollständig polarisiert sein und somit der gemessene Polarisationsgrad das Verhältnis dieser zur überlagerten „ungerichteten“ Strahlung angeben müsse. BASSLER hatte bei seinen in Ziff. 27 besprochenen Untersuchungen festgestellt, daß der Polarisationsgrad vom Azimut abhängig ist: er fand ein Maximum bei etwa 70° und nach größeren Winkeln zu (bis 150°) eine gleichmäßige Abnahme bis auf etwa $\frac{1}{10}$ des Maximalwertes. Soweit sich bei den schlecht definierten Spannungsbedingungen — BASSLER arbeitete mit einem Induktorium — etwas aussagen läßt, stimmt diese Azimutabhängigkeit der Polarisation überein mit der theoretisch erwarteten Intensitätsverteilung; man übersieht aber leicht, daß nach der modernen Theorie der Zusammenhang ein nicht so einfacher ist, da auch eine zur Kathodenstrahlrichtung senkrechte Komponente der Beschleunigung vorhanden ist.

Von diesem Standpunkt aus hat WENTZEL¹⁾ versucht, die Azimutabhängigkeit der Intensität sowie die ihrer spektralen Verteilung zu berechnen. Sie ergibt sich aus der in Ziff. 25 abgeleiteten allgemeinen Formel, wenn die Mittelung über alle Richtungen ϑ unterbleibt. WENTZEL gelangte so zu einem Ausdruck,

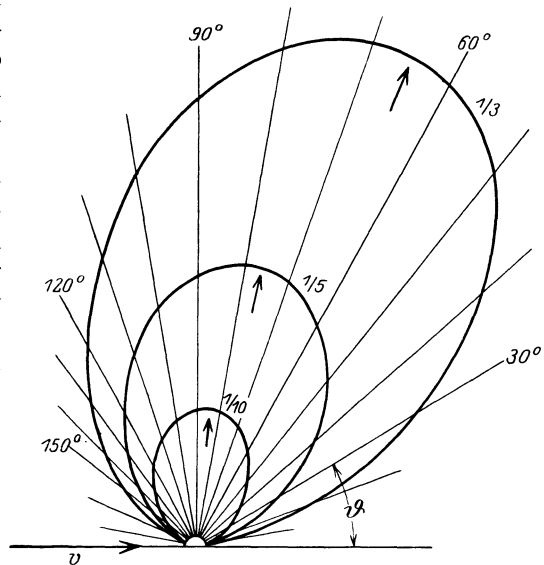


Abb. 20. Theoretische Kurven der azimutalen Intensitätsverteilung für verschiedene Kathodenstrahlgeschwindigkeiten $\beta = v/c$.

¹⁾ G. WENTZEL, ZS. f. Phys. Bd. 27. S. 257. 1924.

der maximale Intensität in den Azimuten 0° bzw. 180° , ein Minimum unter 90° , anzeigt; dabei ist $\beta \ll 1$ angenommen. Hinsichtlich der spektralen Verteilung verschwindet die Azimutabhängigkeit an der Grenze $\nu = \nu_0$ und wird nach der Seite der kleinen Frequenzen im Spektrum stärker ausgeprägt. Beides wird jedoch durch die Erfahrung widerlegt (Ziff. 31 und 33).

31. Experimentelle Ergebnisse; Maximum und Minimum der Intensität.

Die Schwierigkeit, zuverlässige Werte zu erhalten, liegt vor allem in der Fehlerquelle verschieden starker Absorption in verschiedenen Azimutrichtungen. So zeigt sich ein starker Intensitätsfall, wenn die Beobachtungsrichtung mit der Oberfläche der Antikathode nur einen kleinen Winkel bildet, eine Erscheinung, die aber (s. Ziff. 14) lediglich auf die Absorption zurückzuführen ist. Hiervon abgesehen ist, bei festgehaltenem Azimut, die Intensität der Strahlung unabhängig vom Winkel gegen die Antikathodenfläche. Ferner ist es ersichtlich

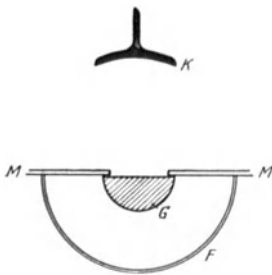


Abb. 21. Versuchsanordnung von LOEBE.

von besonderer Bedeutung, daß die Wandung der Röntgenröhre gleichmäßige Dicke hat. Abweichungen können, wie es FRIEDRICH tat, durch hinzugefügte Glasplättchen ausgeglichen werden; HAM benutzte eine Röhre mit mehreren Fenstern, die mit Folien gleicher Stärke bedeckt waren, während STARK diese Schwierigkeit dadurch zu umgehen suchte, daß er einen photographischen Film innerhalb der Röhre anordnete. Eine für den vorliegenden Zweck besonders gut geeignete Anordnung von LOEBE ist unten näher beschrieben. Messungen von KAYE¹⁾ zeigten zuerst, daß in Richtung des Kathodenstrahls mehr Energie ausgestrahlt wird als in der entgegengesetzten Richtung, wobei allerdings nur die gesamte von einer sehr dünnen Antikathode in jeden der beiden Halbräume ausgesandte Strahlung gemessen wurde. Im Gegensatz dazu fand HAM²⁾, der die Intensität in einzelnen Azimutrichtungen zwischen 60 und 150° verglich, eine zur Normalebene symmetrische Verteilung mit dem Maximum unter 90° ; doch dürfte dies darauf zurückzuführen sein, daß er bei sehr geringen Spannungen arbeitete, bei denen nach der Theorie nur ein sehr schwaches Voreilen des Maximums zu erwarten ist. Untersuchungen von STARK³⁾, der photographisch über einen großen Winkelbereich die Intensitätsverteilung um eine Kohleantikathode bestimmte, ergaben ein Maximum bei einem Winkel zwischen 50 und 60° und brachten damit zuerst eine angenäherte Bestätigung der SOMMERFELDSchen Theorie. Spätere Messungen von FRIEDRICH⁴⁾, die photographisch sowohl als ionometrisch ausgeführt wurden, zeigen dagegen ein Maximum bei einem Winkel, der nur wenig kleiner als 90° ist.

Diese Untersuchungen lassen nicht mit Sicherheit erkennen, ob alle Fehlerquellen, die für die unterschiedlichen Resultate verantwortlich gemacht werden könnten, ausreichend vermieden wurden. Zuverlässige Ergebnisse brachte dagegen eine sorgfältige Arbeit von LOEBE⁵⁾, der eine vollständig symmetrische Anordnung benutzte, die in den wesentlichen Teilen in Abb. 21 schematisch dargestellt ist. Gegenüber der Kathode K befindet sich als Antikathode ein Halbzylinder von 11 mm Radius aus gepreßtem Graphit G , der an der Messingplatte M durch ein dünnes Kupferblech befestigt ist, welches zugleich für luftdichten Ab-

¹⁾ W. C. KAYE, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 15, S. 269. 1909.

²⁾ W. R. HAM, Phys. Rev. Bd. 30, S. 96. 1910.

³⁾ J. STARK, Phys. ZS. Bd. 10, S. 902. 1909; Bd. 11, S. 107. 1910.

⁴⁾ W. FRIEDRICH, Ann. d. Phys. Bd. 39, S. 377. 1912.

⁵⁾ W. W. LOEBE, Ann. d. Phys. Bd. 44, S. 1033. 1914.

schluß sorgt. Konzentrisch dazu ist die Kasette F von 30 mm Radius angeordnet, welche den zu belichtenden Film aufnimmt. Die Kathodenstrahlen, erzeugt durch die konstante Spannung einer Influenzmaschine, treffen durch das Loch in der Messingplatte auf die Kohle und dringen dort bis zu einer gegenüber dem Radius zu vernachlässigenden Tiefe ein, so daß die Röntgenstrahlen — in der Normalebene zur Zylinderachse — nach allen Richtungen nur eine genau gleich dicke Kohleschicht, sowie das dünne Kupferblech zu durchsetzen haben.

Die Schwärzungsverteilung auf dem Film wurde mit dem HARTMANNschen Photometer ausgemessen; eine so erhaltene Kurve ist in Abb. 22 wiedergegeben. Diese zeigt jetzt auf das deutlichste den erwarteten Effekt: Ein ausgeprägtes Intensitätsminimum im Azimut 0° und von hier beiderseits einen Anstieg zu dem ziemlich scharfen Maximum.

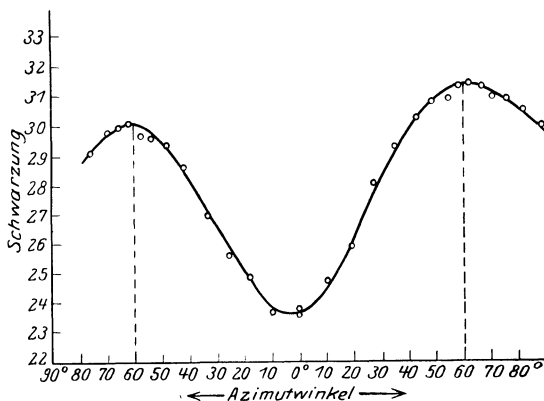


Abb. 22. Azimutale Intensitätsverteilung.

Ein ausgeprägtes Intensitätsminimum im Azimut 0° und von hier beiderseits einen Anstieg zu dem ziemlich scharfen Maximum. Schon früher hatte FRIEDRICH (l. c.) das Minimum, allerdings sehr schwach, nachweisen können; er benutzte als Antikathode eine sehr dünne Platinschicht, welche durch Kathodenzerstäubung auf einer Aluminiumfolie niedergeschlagen war. Bei etwas dickerer Platinschicht verschwand das Minimum, da dann die schräg hindurchtretenden Strahlen wegen des größeren Weges im Platin durch Absorption zu stark geschwächt werden. So ist es verständlich, daß die symmetrische Anordnung von LOEBE den Intensitätsunterschied klarer hervortreten läßt. Zudem treten diese nach den vorliegenden Messungen allgemein bei leichten Elementen stärker hervor. Unter vergleichbaren Bedingungen fand KIRSCHBAUM¹⁾ für das Verhältnis der Intensitäten unter $\vartheta = 80^\circ$ und $\vartheta = 120^\circ$ bei einer Kohleantikathode im Mittel den Wert 1,7, bei Platin dagegen nur 1,08. Es ist möglich, daß dies nur auf verschieden starker Diffusion der Kathodenstrahlen beruht.

Die Lage des Intensitätsmaximums wurde von LOEBE bei verschiedenen Röhrensparnungen bestimmt und mit der nach der SOMMERFELDSchen Formel (19) zu erwartenden verglichen. Abb. 23 zeigt die überraschend gute Übereinstimmung; der Unterschied von etwa 2° zwischen der experimentellen und der theoretischen Kurve fällt gegenüber den Schwierigkeiten einer derartigen Messung garnicht ins Gewicht.

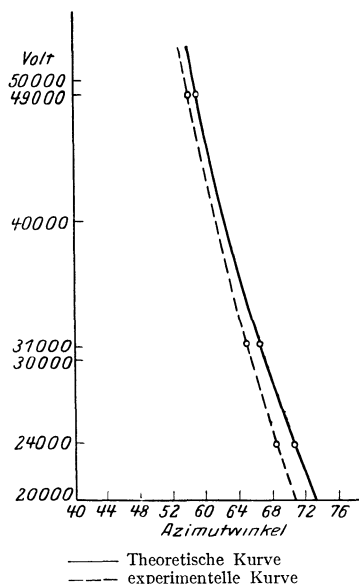


Abb. 23. Lage des Intensitätsmaximums in Abhängigkeit von der Spannung.

32. Der Dopplereffekt der Impulsbreite. Gleichzeitig mit der Dissymmetrie der Intensitätsverteilung bei großen Kathodenstrahlgeschwindigkeiten, wie sie

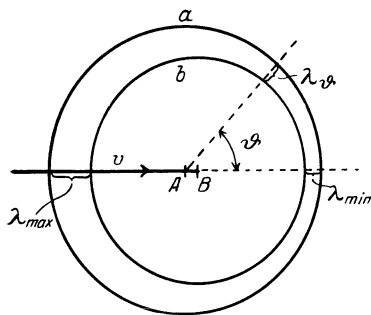
¹⁾ H. KIRSCHBAUM, Ann. d. Phys. Bd. 46, S. 85. 1915.

sich in dem Voreilen des Maximums äußert, ist auch ein Unterschied in der mittleren Härte der Strahlung zu vermuten. W. WIEN¹⁾ hat zuerst auf diese Folgerung der Bremstheorie hingewiesen; sie läßt sich rein geometrisch als ein Dopplereffekt auffassen, wie dies aus Abb. 24 hervorgeht. Ein Elektron von der Anfangsgeschwindigkeit v werde auf der Strecke AB gebremst. Um A breitet sich das stationäre Feld des gleichförmig bewegten, um B das statische des ruhenden Elektrons aus. Zwischen den beiden Kugelschalen a und b ist also der Röntgenimpuls eingeschlossen und ihr Abstand ist gleich der Impulsbreite λ .

Eine einfache Rechnung zeigt, daß diese in Abhängigkeit vom Azimutwinkel ϑ durch

$$\lambda_{\vartheta} = L \cdot \left(\frac{2}{\beta} - \cos \vartheta \right)$$

gegeben ist, wenn mit L die Länge des Bremsweges AB bezeichnet wird; beim Vergleich der Impulsbreiten unter zwei Azimuten fällt diese unbekannte Größe L heraus. Für das Verhältnis $\lambda_{\max} : \lambda_{\min}$ berechnete WIEN beispielsweise bei einer Spannung von 59 kV den Wert 1,63, also einen beträchtlichen Unterschied.



Andererseits verschwindet der Härteunterschied bei kleinen Kathodenstrahlgeschwindigkeiten, ebenso wie das Voreilen des Maximums.

Auf den Begriff der Wellenlänge ist diese Ableitung nicht ohne weiteres übertragbar, aber wir dürfen erwarten, daß mit der Breite des Impulses sich auch sein Spektrum ändert.

Abb. 24. Abhängigkeit der Impulsbreite vom Azimut.

Die älteren Untersuchungen über diesen Gegenstand mußten sich naturgemäß darauf beschränken, den Absorptionskoeffizienten der Gesamtstrahlung unter verschiedenen Azimuten zu bestimmen. STARK²⁾ fand im Sinne der theoretischen Erwartung recht erhebliche Unterschiede in der Härte der Strahlen, die sich

jedoch bei einer späteren Fortsetzung der Arbeiten nur qualitativ bestätigen ließen; dem Betrage nach ergaben sie sich als sehr gering³⁾. Die Intensität wurde hier photographisch durch die Schwärzungen gemessen, und es ist schwer, ohne genaue Kenntnis des Schwärzungsgesetzes hieraus Intensitätsverhältnis und Absorptionskoeffizient zu bestimmen. Zuverlässiger sind die Ergebnisse von FRIEDRICH⁴⁾, der die Ionisierung zur Intensitätsmessung benutzte. Einige seiner Beobachtungen, bei denen die prozentische Schwächung der Strahlung durch Zwischenschalten von Platinfolien bestimmt wurde, sind in der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3. Bestimmung der mittleren Härte der Gesamtstrahlung in verschiedenen Azimutrichtungen durch die prozentische Schwächung in Platin.

Azimutwinkel ϑ	133°	103°	70°	55°
Schwächung durch 0,0025 mm Pt	28,9%	28,8%	26,2%	—
„ „ 0,005 „ „	—	45,4%	44,8%	41,5%

¹⁾ W. WIEN, Ann. d. Phys. Bd. 18, S. 991. 1905; vgl. auch A. SOMMERFELD, Fußnote S. 470.

²⁾ J. STARK, Phys. ZS. Bd. 11, S. 107. 1910.

³⁾ H. KIRSCHBAUM, Ann. d. Phys., Bd. 46, S. 124. 1915.

⁴⁾ W. FRIEDRICH, Ann. d. Phys. Bd. 39, S. 377. 1912.

Auch die Ionisierung kann, bei der nicht monochromatischen Strahlung, keine exakten Werte geben, doch beweisen diese Versuche die stetige Zunahme der Härte mit abnehmendem ϑ .

33. Spektrale Untersuchungen; Grenzwellenlänge und Intensitätsverteilung. Es entsteht damit die wichtige Frage, wie sich der Härteunterschied im Spektrum des Impulses äußert, und insbesondere die, ob etwa die Grenzwellenlänge des Spektrums selbst im Sinne eines Dopplereffekts sich mit dem Emissionsazimut ändert.

WAGNER¹⁾ hat zuerst eine experimentelle Untersuchung in Angriff genommen. Er benutzte eine Röhre mit zwei Kathoden, die so angeordnet waren, daß der stets in gleicher Richtung aus der Röhre austretende Röntgenstrahl mit der Kathodenstrahlrichtung einen Winkel ϑ von 90° oder 150° bildete; die Justierung des Spektrometers brauchte also beim Wechsel des Azimuts nicht geändert zu werden.

Es wurden zunächst für zwei Wellenlängen Isochromaten aufgenommen, und es ergab sich, wie Tabelle 4 zeigt, für die beiden Azimute mit größter Genauigkeit der gleiche Wert des Minimumpotentials V_{\min} ; die Grenze des Spektrums zeigt also keinen Dopplereffekt. WEBSTER²⁾ bestätigte dieses Resultat für höhere Spannungen zwischen 38 und 67 kV, allerdings nur mit einer Genauigkeit von 1%. Sehr sorgfältige Messungen haben schließlich noch DUANE, PALMER und CHI-SUN YEH³⁾ ausgeführt, welche nach der Isothermenmethode die Grenze des Spektrums bei 24413 Volt für die beiden Azimute 90° und 135° bestimmten. In der Tabelle ist das von ihnen direkt gemessene Produkt $V \cdot \sin \varphi$ (Kalkspat)

Tabelle 4. Bestimmungen der Grenzwellenlänge des Spektrums in verschiedenen Azimutrichtungen.

a) WAGNER (Isochromaten)			b) DUANE, PALMER und CHI-SUN YEH (Isothermen)		
$\text{\AA} \lambda$	V_{\min} (Volt)		V (Volt)	$V \cdot \sin \varphi$	
	$\vartheta = 90^\circ$	$\vartheta = 150^\circ$		$\vartheta = 90^\circ$	$\vartheta = 135^\circ$
1,538	8008	8005	24 413	2040,0	2039,9
1,232	9990	9990			

angegeben, als Mittelwert mehrerer Versuchsreihen, die nur in den Zehnteln differieren und wiederum die völlige Konstanz der Grenzwellenlänge beweisen.

Ein gegenteiliges Resultat von ZECHER⁴⁾, der eine Verschiebung der Grenze zu finden glaubte, ist durch die Mängel der von ihm benutzten photographischen Methode zu erklären.

WAGNER hat ferner mit der gleichen Zweikathodenröhre die Intensitätsverteilung im Spektrum bei der konstanten Spannung von 10200 Volt untersucht, um festzustellen, ob sich beim Wechsel des Azimuts schon bei dieser geringen Spannung ein Unterschied in der Verteilungskurve zeigt. Die Antikathode der Röhre war so angeordnet, daß ihre Oberfläche symmetrisch zu den beiden Kathoden stand; dann ist die Absorption der Strahlen in ihr für beide Beobachtungsrichtungen die gleiche und braucht, ebenso wie die übrigen Korrekturen, nicht berücksichtigt zu werden, da nur eine relative Untersuchung angestrebt wurde.

¹⁾ E. WAGNER, Phys. ZS. Bd. 21, S. 621. 1920.

²⁾ D. L. WEBSTER, Phys. Rev. Bd. 18, S. 155. 1921.

³⁾ W. DUANE, H. H. PALMER u. CHI-SUN YEH, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 5, S. 213. 1921, u. Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 7, S. 237. 1921.

⁴⁾ G. ZECHER, Ann. d. Phys. Bd. 63, S. 28. 1920.

Die beiden Spektren der Abb. 25 zeigen wiederum die unveränderte Lage der Grenzwellenlänge, während ihr Verlauf verschieden ist. Das Verhältnis der Intensitäten beträgt unmittelbar an der Grenze etwa 1 : 1,7; nach langen Wellen

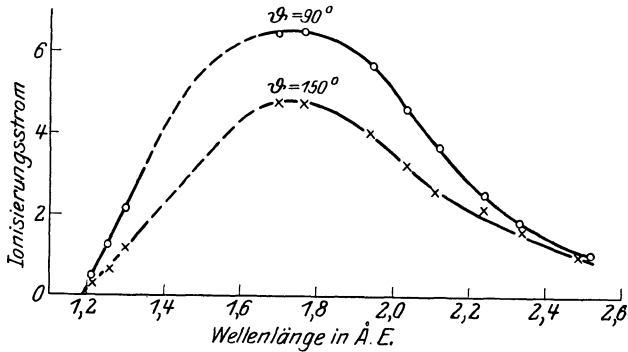


Abb. 25. Spektrale Intensitätsverteilung in Abhängigkeit vom Azimut.

hin wird der Unterschied immer geringer. Man entnimmt also den beiden Kurven unmittelbar: Die Gesamtintensität nimmt zu, die Strahlung wird im Mittel härter beim kleineren Azimut. Wir erinnern aber daran, daß bei der massiven Antikathode jeder Richtungseffekt durch die Diffusion der Kathodenstrahlen herabgemindert wird, was sich wiederum vor

allem im langwelligen Teil des Spektrums äußern muß. Es ist also möglich, daß sich auch dort stärkere Intensitätsunterschiede zeigen würden, wenn es möglich wäre, die Kathodenstrahldiffusion auszuschalten. Der Unterschied in der mittleren Härte würde dann geringer werden, vielleicht sogar ganz verschwinden.

Kapitel 5.

Anregung von Emission durch Einstrahlung¹⁾.

Von

PETER PRINGSHEIM, Berlin.

Mit 64 Abbildungen.

a) Allgemeine Vorbemerkungen.

1. Begriffsdefinition. Da die Absorption von Lichtstrahlung unter Energieaufnahme erfolgt, entsteht hierdurch eine energiereichere Modifikation des absorbierenden Systems, ein „erregtes“ Atom oder Molekül. Ein der Absorption entsprechender Prozeß muß auch, falls nicht dem erregten System vorher durch äußere Störungen seine Energie ganz oder teilweise auf anderem Wege entzogen wird, im umgekehrten Sinne — unter Energieabgabe in Form von Strahlung — durchlaufen werden können. Eine derartige Lichtemission durch Moleküle, die durch Einstrahlung erregt wird, heißt Fluoreszenz, wenn die Dauer der Emission nur von der für atomare Vorgänge charakteristischen Größenordnung ist, also mit Abschneiden der erregenden Strahlung praktisch momentan verlöscht; sie wird als Phosphoreszenz bezeichnet, wenn zwischen Absorption und Emissionsprozeß eine meßbare Zeit verfließt, die je nach den Umständen geringe Bruchteile einer Sekunde oder viele Jahre betragen kann. Da die mittleren Erregungszeiten sich auf die einzelnen Elementarprozesse nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen verteilen, tritt in diesem Fall ein allmählich abklingendes Nachleuchten der erregten Substanz nach Aufhören der Bestrahlung mit dem erregenden Licht in die Erscheinung. An Gasen und Dämpfen wird (mit wenigen Ausnahmen, bei denen komplizierte Zwischenphänomene sich einschalten) stets nur Fluoreszenz, bei festen Körpern im allgemeinen Phosphoreszenz beobachtet. Bei Flüssigkeiten ist die Nachleuchtdauer in der Regel auch äußerst kurz ($\approx 10^{-9}$ sec), mit wachsender Zähigkeit der Flüssigkeit geht die Fluoreszenz hier aber stetig in Phosphoreszenz über. Da der Begriff einer „momentan“ kurzen Zeit ein relativer ist, ist die Abgrenzung zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz phänomenologisch keine absolut eindeutige. Aber auch die theoretische Definition, nach der von Fluoreszenz dann die Rede sein soll, wenn die Rückkehr in den unerregten Zustand nur durch die Übergangswahrscheinlichkeit im Molekülinnern bedingt ist, ist nicht ganz scharf, da selbst bei einfachen Atomen schon je nach der Stabilität des erregten Zustandes diese Wahrscheinlichkeiten sich um Zehner-

¹⁾ Wegen vollständiger Literaturnachweise bis zum Jahre 1908 vgl. KAISER, Handb. d. Spektroskopie Bd. IV, Leipzig 1908; für die Zeit 1903—1923 P. PRINGSHEIM, Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie, 2. Aufl., Berlin: Springer 1923 (im weiteren als KAISER bzw. PRINGSHEIM zitiert). Nur in besonderen Fällen werden Arbeiten aus dieser Periode hier im einzelnen angeführt.

potenzen unterscheiden können und die mittlere Leuchtdauer der Atome sich durch äußere Umstände (Gasdruck usw.) beeinflussen läßt.

Im Fall der Phosphoreszenz ist die Abklingungszeit, d. h. die Geschwindigkeit, mit der die in einem bestimmten Moment nach Aufhören der Erregung von den erregten Molekülen angesammelte Energie ausgestrahlt wird, von äußeren Bedingungen abhängig; unter diesen Umständen ist die Leuchtintensität nur ein Maß für die in der Zeiteinheit in den unerregten Zustand zurückkehrenden, nicht aber für die Zahl der eben noch erregten Moleküle; diese bestimmt sich vielmehr aus der Lichtmenge, die von dem fraglichen Augenblick an im ganzen noch ausgesandt wird, eine Größe, für die LENARD die Bezeichnung „Lichtsumme“ eingeführt hat. Die Lichtsumme mißt man nach LENARD, indem man die unter einem räumlichen Winkel ω von dem Phosphor¹⁾ emittierte Strahlung in eine ELSTER- und GEITELSche Photozelle einfallen läßt und die gesamte Elektrizitätsmenge bestimmt, die bis zum vollständigen Verlöschen des Phosphors durch die Zelle fließt. Ist diese für Licht der betreffenden Wellenlänge geeicht, d. h. kennt man das Verhältnis zwischen einfallender Strahlungsenergie pro Sekunde und lichtelektrischer Stromstärke, so kann man unter Berücksichtigung des Wertes von ω die Lichtsumme im absoluten Maße in Kalorien bezw. Erg oder nach Division durch $h \cdot \nu$ als Zahl der ausgesandten Lichtquanten angeben. Während die Fluoreszenzhelligkeit immer und innerhalb der weitesten Grenzen der Intensität des primären Lichtes streng proportional ist, da ja bei sofortiger Reemission die Zahl der erregten Systeme im Verhältnis zur Gesamtzahl der Moleküle stets klein bleibt, gilt das für die Phosphoreszenz nicht mehr, und zwar ebensowenig bezüglich der Helligkeit in einem gegebenen Augenblick wie bezüglich der totalen Lichtsumme; denn all die Moleküle, die über eine längere Zeit hin im erregten Zustande bleiben, scheiden für diese Zeit für eine nochmalige Erregung aus. Im Grenzfall kann dann eine weitere Steigerung der Primärintensität die Phosphoreszenzintensität überhaupt nicht mehr erhöhen, die Substanz ist „voll erregt“. Langsam abklingende Phosphore besitzen auch eine gewisse Anklingungsperiode, da zunächst die Zahl der erregten Moleküle immer mehr anwächst, bis der Gleichgewichtszustand erreicht wird, bei dem die Zahl der in der Zeiteinheit ausstrahlenden und absorbierenden Atome gleich groß ist. Eine wesentliche Rolle spielen diese Phänomene jedoch nur bei Substanzen mit sehr großer Nachleuchtdauer, wie sie vor allem in Ziff. 45 ff. behandelt werden sollen.

2. Apparate zur Messung kurzdauernden Nachleuchtens. Versuchsanordnungen, die dazu dienen, das Vorhandensein kurzdauernder Phosphoreszenz nachzuweisen und eventuell das Abklingen solchen Nachleuchtens messend zu verfolgen, heißen nach J. BECQUEREL Phosphoroskope. Es kommt dabei im Prinzip immer darauf an, in meßbaren und dabei variablen kurzen Zeitabständen die Beobachtung der Lumineszenz auf ihre Erregung folgen zu lassen, so daß also immer eine Periode, während welcher der Phosphor mit erregendem Licht beleuchtet wird, und eine Periode, während welcher der augenblicklich nicht bestrahlte selbst leuchtende Phosphor dem Auge sichtbar wird, miteinander abwechseln. Am einfachsten wird das erreicht mit einem der von BECQUEREL²⁾ selbst konstruierten Phosphoroskope: Der Phosphor befindet sich zwischen zwei auf einer

¹⁾ Die Bezeichnung „Phosphor“ (zunächst wohl „hermetischer Phosphor“) für Substanzen, die nach vorangegangener Belichtung im Dunkeln selbst leuchten, findet man schon bei verschiedenen Autoren, z. B. BAUDOIN, in der Mitte des 17. Jahrhunderts, noch vor Entdeckung des Elementes, das den gleichen Namen erhielt.

²⁾ Die Ergebnisse seiner zahlreichen Arbeiten über Fluoreszenz und Phosphoreszenz sind zusammengestellt in dem Buch: E. BECQUEREL, La Lumière. Paris: Firmin Didot 1867.

Achse montierten rotierenden Scheiben M und N (Abb. 1), an denen gegeneinander versetzte sektorförmige Ausschnitte a bzw. d angebracht sind. Durch die Ausschnitte der einen Scheibe tritt das erregende Licht ein, durch die der anderen gelangt das Lumineszenzlicht ans Auge. Durch Änderung der Rotationsgeschwindigkeit, des Öffnungswinkels der Sektoren und der Winkel, um die die Sektoren der beiden Scheiben gegeneinander versetzt sind, läßt sich die Zeit zwischen Erregung und Beobachtung und die Länge der Erregungsperiode selbst innerhalb gewisser Grenzen variieren; Nachleuchtdauern bis 10^{-4} sec lassen sich so ohne Schwierigkeit feststellen. Dieses BECQUERELSche Phosphoroskop kann nur gebraucht werden, wenn der Phosphor zum mindesten für die erregende oder die sekundäre Strahlung einigermaßen durchlässig ist; anderenfalls muß die Anordnung dahin abgeändert werden, daß Erregung und Beobachtung von derselben Seite („von vorne“) erfolgt. Das kann z. B. durch Verwendung zweier rotierender Spiegel geschehen, von denen der eine zur intermittierenden Belichtung des Phosphors dient, während der andere in den zwischenliegenden Zeitintervallen die Phosphoreszenzstrahlung ins Auge des Beobachters bzw. in das Objektiv der photographischen Kamera reflektiert. LENARD hat eine Apparatur angegeben, bei der eine bewegliche Blende, die periodisch den Phosphor für den Beobachter verdeckt, gleichzeitig die Schließung einer Funkenstrecke betätigt, deren Licht zur Phosphoreszenzerregung dient. In einem von WOOD gelegentlich beschriebenen Phosphoroskop wird ein punktförmiges Bild der primären Lichtquelle auf die phosphoreszierende Substanz entworfen, die in größerer Fläche auf einer schnell rotierenden Scheibe befestigt ist: findet Nachleuchten statt, so wird der leuchtende Punkt in ein Band ausgezogen, dessen Länge in Verbindung mit der Umlaufgeschwindigkeit der Scheibe über die Leuchtdauer Aufschluß gibt; mit dieser Anordnung soll es gelingen, Nachleuchten von weniger als 10^{-6} sec noch nachzuweisen. Weitere Modifikationen des BECQUERELSchen Phosphoroskops sind von verschiedenen

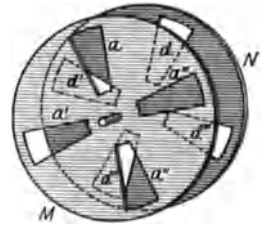


Abb. 1. Phosphoroskop nach E. BECQUEREL.

Autoren vorgeschlagen worden. In neuester Zeit ist zur Messung sehr kurzer Nachleuchtdauer der bekanntlich ganz trägheitslos verlaufende Kerreffekt verwandt worden. Die erste auf diesem Prinzip beruhende Anordnung

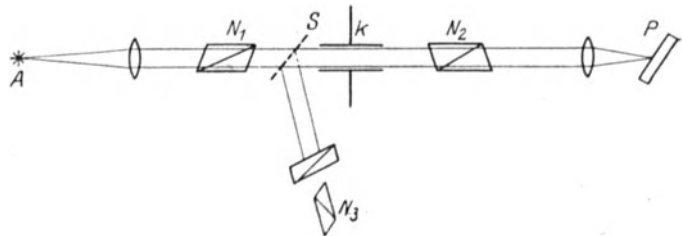


Abb. 2. Versuchsanordnung zur Messung sehr kurzer Nachleuchtdauern.

von GOTTLING¹⁾, bei der durch die aperiodische Entladung eines Kondensators ein schnell abklingendes elektrisches Feld zwischen den Platten einer mit Nitrobenzol gefüllten Kerrzelle erzeugt wurde, ist von E. GAVIOLA²⁾ durch Verwendung hochfrequenter, ungedämpfter elektrischer Schwingungen wesentlich verbessert worden; es handelt sich bei GAVIOLA im wesentlichen wieder nur um eine Modifikation des BECQUERELSchen Phosphoroskops (Abb. 2). Das erregende Licht A , durch das NICOLSche Prisma N_1 linear polarisiert, geht zwischen den Platten K der Kerrzelle und dann durch einen zweiten Nicol N_2

¹⁾ F. GOTTLING, Phys. Rev. (2) Bd. 22, S. 566. 1923.

²⁾ E. GAVIOLA, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 748, 1926.

hindurch, ehe es auf die lumineszenzfähige Substanz P auftrifft. Von hier durchläuft das Lumineszenzlicht rückwärts denselben Weg. Da N_1 und N_2 gekreuzt sind, werden die Strahlen durch das ganze System in beiden Richtungen immer nur während der Perioden hindurchgelassen, während deren in der Kerrzelle durch das schnell wechselnde elektrische Feld Doppelbrechung erzeugt wird. Bei geeigneter Wahl der Entfernung N_2P kann daher, wenn kein Nachleuchten stattfindet, kein Lumineszenzlicht durch N_2 zurückkommen; sobald dagegen die Phosphoreszenzdauer die halbe Wechselperiode übertrifft, findet in keiner Stellung von P mehr Auslöschung statt. Größere Meßgenauigkeit wird noch ermöglicht, wenn man — bei beliebiger Entfernung N_2P — das Lumineszenzlicht, ehe es nach N_1 gelangt, durch einen halbdurchlässigen Spiegel S nach der Seite reflektiert und den Elliptizitätsgrad seiner Polarisierung mißt, der je nach dem Moment, in dem es die Kerrzelle durchsetzt hat, verschieden ausfallen muß. Auf diese Weise lassen sich — bei einer Schwingungszahl von $5 \cdot 10^6$ ($\lambda = 15,5$ m) im Kerrfeld — mittlere Nachleuchtdauern¹⁾ von $3 \cdot 10^{-9}$ sec noch mit ziemlicher Sicherheit messen²⁾.

Wenn, was vor allem bei festen Substanzen schwer zu vermeiden ist, die lumineszierende Oberfläche das erregende Licht diffus zerstreut, ist es sehr oft vorteilhaft, mit komplementären Farbfiltern zu arbeiten, von denen das erste, in den Weg der Primärstrahlung eingeschaltet, nur die zur Erregung notwendigen Wellenlängen hindurchläßt; das zweite Filter ist umgekehrt nur für die Sekundärstrahlung durchsichtig, während es die zerstreute Primärstrahlung absorbiert: es befindet sich unmittelbar vor dem Auge des Beobachters. Dieser Kunstgriff wurde schon von STOKES³⁾ angegeben; er ist natürlich nur dann anwendbar, wenn die beiden Wellenlängengebiete der Erregung bzw. Emission spektral hinreichend getrennt sind. Dann aber gestattet er auch, Fluoreszenz während der Erregung in der Richtung des Primärstrahls zu untersuchen, was häufig bequem und in manchen Fällen von besonderem Interesse ist. Wird zur Erregung ausschließlich ultraviolettes Licht verwandt, so kann man das zweite Filter weglassen; ein geeignetes Ultravioletfilter, bestehend aus einer Kombination von Blauviolettglas, Nitrosodimethylanilin und Kupfersulfatlösung, ist nach Angaben von R. W. WOOD von H. LEHMANN hergestellt worden: es ist für das ganze sichtbare Spektralgebiet so gut wie vollständig undurchlässig, absorbiert dagegen zwischen 4000 und 3000 Å verhältnismäßig wenig; das Maximum der Durchlässigkeit liegt bei etwa 3500 Å. Durch ein solches Filter hindurchgegangenes Licht wird häufig als „Filterultraviolett“ bezeichnet.

3. Resonanzstrahlung und Streuung. Der einfachste Fall der Fluoreszenz ist die Resonanzstrahlung. Sie tritt auf, wenn nur ein einziger möglicher Übergang aus dem erregten in den unerregten Zustand existiert, der die direkte Umkehrung des Absorptionsprozesses darstellt: dann wird dieselbe Linie reemittiert, die zur Erregung dient, und nur diese. Sind dagegen in dem Atom bzw. Molekül aus dem erregten Zustand noch andere strahlende Übergänge — etwa auf irgendwelche energetische Zwischenniveaus — möglich, so kommen in der Emission neben der erregenden Linie noch andere, eben jenen anderen Übergängen entsprechende Linien vor: man spricht dann von Resonanzspektren. Nach den neueren theoretischen Anschauungen, wie sie zuerst von BOHR, KRAMERS und

¹⁾ Zeit, in der die Helligkeit auf $\frac{1}{2}$ gesunken ist.

²⁾ Bezüglich indirekter Methoden zur Messung der Abklingungsdauer von Resonanzstrahlung in Dämpfen vgl. Ziff. 10.

³⁾ Diese sowie zahlreiche andere wichtige Angaben finden sich in den grundlegenden Veröffentlichungen von G. G. STOKES, Phil. Trans. Bd. 143 II, S. 463. 1852; Bd. 143 III, S. 385. 1853.

SLATER¹⁾ entwickelt wurden, sind bei diesen Erscheinungen tatsächlich zwei Vorgänge im Spiel: erstens die eigentliche Fluoreszenzstrahlung, die von den durch Absorption in einen erregten Zustand versetzten Systemen ausgeht; und zweitens eine Streuung der einfallenden, nicht zur Absorption kommenden Strahlung an den unerregten Atomen bzw. an deren „virtuellen“ Oszillatoren. Eine solche Streuung findet für alle Wellenlängen statt, erreicht aber in der Nähe der typischen Absorptionsfrequenzen sehr ausgesprochene Maxima: im Sinne der klassischen Optik ist dies die einzige Ursache für das Auftreten einer Resonanzstrahlung, während umgekehrt die reine Lichtquantentheorie nur eine Lichtemission bei Übergängen zwischen den quantenmäßig festgelegten Energieniveaus kennt. Nach KRAMERS sollen die beiden Anteile, Fluoreszenz und Streuung, wenn die Vorgänge sich ganz ungestört, also bei sehr niedrigen Dampfdrücken, abspielen, etwa gleich stark, d. h. zu je 50% an der Gesamtstrahlung beteiligt sein. Da aber nach der Theorie keinerlei Mittel existiert, die beiden Phänomene voneinander zu unterscheiden, und da bisher auch kein Experiment bekannt ist, in denen ein darauf beruhender Unterschied zutage träte, so soll im folgenden der Einfachheit halber die Darstellung durchweg so gehalten werden, als kämen immer nur die Quantenübergänge in Betracht.

4. Erregungsverteilung und STOKESSche Regel. Infolge von zeitlich und örtlich veränderlichen Störungen durch benachbarte Moleküle können die einzelnen Quantenzustände ihre scharfe Definiertheit verlieren, das betreffende Molekül kann je nach der gerade zufällig vorhandenen äußeren Konfiguration merklich verschiedene Energieinhalte besitzen, die nun aber nicht mehr stufenweise streng gegeneinander abgegrenzt sind, sondern stetig ineinander übergehen. Dann treten an Stelle scharfer Absorptions- bzw. Emissionslinien mehr oder weniger verwaschene Banden: solche werden bei fast allen Substanzen im flüssigen und festen Aggregatzustande beobachtet. In der Regel aber fallen bei solchen Substanzen, insofern sie überhaupt fluoreszenzfähig sind, die Emissionsbanden mit den Absorptionsbanden, in denen die Lumineszenz erregt werden kann und die man darum auch häufig als die „Erregungsverteilung“ bezeichnet, nicht mehr zusammen. Der erste Prozeß ist dann nicht mehr die einfache Umkehr des zweiten, es muß sich irgendeine Art von Zwischenmechanismus einschalten, der häufig — zumal wenn es sich um Phosphoreszenz handelt — wohl in einer vollständigen lichtelektrischen Abtrennung eines Elektrons von dem absorbierenden Molekül bestehen mag. Ganz allgemein gilt dann nur noch gemäß dem Gesetz von der Erhaltung der Energie, daß die bei der Emission ausgestrahlte Energie im Höchstfall gleich oder kleiner sein muß als die bei der Absorption aufgenommene; oder, da diese nach dem Quantenpostulat durch $h\nu_a$ bzw. $h\nu_e$ gemessen werden, es muß sein:

$$\nu_e \leq \nu_a.$$

Das ist der Inhalt der rein phänomenologisch schon lange bekannten STOKESschen Regel und ihre quantenmäßig energetische Deutung nach EINSTEIN. Abweichungen von der Regel können nur insoweit vorkommen, als das erregte Atom imstande ist, aus dem Wärmehalt des Systems Energie im Überschuß über die absorbierte Energie zu gewinnen; bei mittleren Temperaturen sind diese Energieüberschüsse relativ niemals sehr groß, sie genügen aber zur Erklärung der gleichfalls lange bekannten Tatsache, daß die STOKESSche Regel häufig nicht streng erfüllt ist.

Um die spektrale Lage der Erregungsverteilung zu bestimmen, entwirft man nach STOKES ein reelles Spektrum auf die lumineszenzfähige Fläche;

¹⁾ BOHR, KRAMERS u. SLATER, ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 69. 1924.

an den Stellen des Primärspektrums, die erregend wirken, tritt dann die Lumineszenzemission hervor; handelt es sich um Fluoreszenz, die während der Erregung beobachtet werden muß, so kann evtl. diese Methode mit derjenigen der kompensierten Filter kombiniert werden. Besonders vorteilhaft erweist sie sich aber bei der Untersuchung langsam abklingender Phosphore, die nach Abblenden des primären Spektrums nur an den „Dauererregungsstellen“ weiterleuchten.

5. Unterschied zwischen Photolumineszenz und anderer Erregungsarten.

Da die Lichtemission von seiten eines Atoms oder Moleküls ausschließlich bedingt ist durch den Erregungszustand, in dem sich das System bei Beginn der Emission befindet, und durch die Übergangswahrscheinlichkeiten aus diesem Zustand in Zustände geringerer Energie, so muß die Natur der Strahlung prinzipiell ganz unabhängig von der Art sein, wie der erregte Zustand ursprünglich erreicht worden ist, also von der Art des Erregungsprozesses. In diesem Sinne unterscheidet sich die Fluoreszenzstrahlung in nichts von sonstiger Lichtemission der gleichen Atome oder Moleküle, sei diese nun durch Elektronenstöße, durch thermische Agitation oder durch chemische Prozesse verursacht: alle charakteristischen Eigenschaften etwa einer bestimmten Spektrallinie oder Bande, wie Abhängigkeit von Druck und Temperatur, Beeinflußbarkeit durch magnetische, durch elektrische Felder muß sich hier wiederfinden. Ausgezeichnet ist die Fluoreszenzstrahlung allein dadurch, daß man bei ihr in viel feinerer Weise als sonst den Erregungsmechanismus beherrscht, daß man durch Absorption von Strahlung einer scharf definierten Frequenz aus der Gesamtzahl der vorhandenen Atome nur die in einem ganz bestimmten Anfangszustand befindlichen in einen ganz bestimmten Erregungszustand versetzen kann. In einer Flamme z. B. oder in einem Lichtbogen tritt — nur innerhalb ziemlich weiter Grenzen durch die Temperatur modifiziert — das vollständige Spektrum aller dort vorhandenen Atome und Moleküle auf. Bei Anregung durch Elektronenstoß kann man wohl all die Frequenzen aus dem Spektrum ausschließen, deren Anregungsspannung oberhalb der gewählten Elektronenenergie liegt; aber alle unterhalb dieser Energiestufe liegenden Zustände werden gleichzeitig erregt, und zu wirklich feinsten Differenzierung reicht die Genauigkeit der Methode keineswegs aus. Durch Einstrahlung dagegen werden nicht nur beinahe beliebig nahe beieinander liegende Energiezustände unabhängig angeregt, sondern man kann sogar auch noch den Polarisationszustand, der für den betreffenden Übergang charakteristisch ist, festlegen, und so die in schwachen Magnetfeldern spektral evtl. überhaupt nicht mehr unterscheidbaren Zeemanniveaus trennen. Auch noch bei festen Verbindungen, deren Lumineszenzspektren man evtl. auf anderem Wege — durch Flammenerregung, Kathodenstrahlen, Kanalstrahlen — hervorgerufen kann, gilt mit gewissen Einschränkungen das gleiche, auch hier hat die Erregung durch Einstrahlung den Vorzug weit größerer Differenziertheit: sie gestattet es, statt die Gesamtheit aller Saiten des Instrumentes gleichzeitig zu erschüttern, jeden Ton nach Wahl einzeln anzuschlagen.

b) Resonanzstrahlung.

6. Bedingungen für das Auftreten der Resonanzstrahlung. Voraussetzung für das Auftreten reiner Resonanzstrahlung ist, daß einerseits der Prozeß vom Moment der Absorption bis zur vollendeten Emission sich ungestört abspielt und also die aufgenommene Energie dem erregten System auf keinem anderen Wege als durch spontane Ausstrahlung entzogen wird: der Dampfdruck sowohl der absorbierenden Atomart als auch evtl. fremder Zumischungen muß so niedrig sein, daß die mittleren freien Stoßzeiten groß sind gegenüber der mittleren Leuchtdauer.

Andererseits muß, wie schon erwähnt, aus dem erregten Zustand kein anderer strahlender Übergang möglich sein, als der in den unerregten Anfangszustand: dieser muß somit einfach sein, was für alle Atome erfüllt ist, deren Leuchtelektron unerregt eine S-Bahn beschreibt, wie bei den Alkalimetallen, den Elementen der zweiten Vertikalreihe des periodischen Systems usw.; und die erregte Bahn muß zwar nicht die der Grundbahn energetisch nächste sein, aber der spontane Übergang nach etwa zwischenliegenden Bahnen aus dem erregten Zustand muß durch die Auswahlregeln verboten sein. Derartige Bahnen sind bei den eben erwähnten Elementen durch die Termsymbole 2^2P_1 und 2^2P_2 bzw. 2^1P_1 und 2^3P_1 charakterisiert¹⁾. Man ersieht hieraus, daß eine Atomart sehr wohl mehrere echte Resonanzlinien besitzen kann, sofern diese nur erregten Niveaus entsprechen, die untereinander nicht kombinieren. Das gilt z. B. für die beiden *D*-Linien des Na, von denen bei niedrigem Druck nur eine in der Resonanzstrahlung auftritt, wenn das erregende Primärlicht nur diese enthält.

Um das nachzuweisen, ohne zur Trennung der *D*-Linien einen Monochromator mit relativ engem Spalt und daher von sehr kleiner Lichtstärke verwenden zu müssen, hat WOOD die folgende Versuchsanordnung angegeben (Abb. 3): Die Strahlung der primären Lichtquelle *L*, die beide *D*-Linien enthält, wird durch einen ersten Polarisator P_1 linear polarisiert; dann durchsetzt sie eine Quarzplatte *Q*, deren optische Achse in der Plattenebene liegt und um 45° gegen die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors im einfallenden Strahlenbündel gedreht ist; die Dicke der Platte

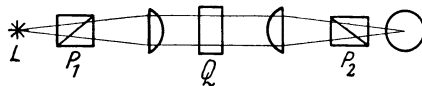


Abb. 3. Erregung der Na-Resonanz mit einer *D*-Linie.

(ca. 32 mm) ist so gewählt, daß infolge der Dispersion die Drehung der Polarisations-ebene für D_1 gerade um 90° mehr beträgt als für D_2 . Ein zweiter entsprechend orientierter Polarisator P_2 läßt dann nach Belieben nur D_1 oder D_2 austreten.

Ebenso besitzt das Quecksilber zwei Resonanzlinien: $\lambda = 2536,7 \text{ \AA}$ ($1^1S_0 - 2^3P_1$) und $\lambda = 1849 \text{ \AA}$ ($1^1S_0 - 2^1P_1$), von denen aber die zweite in das intensive Absorptionsgebiet des Sauerstoffs fällt, daher nur bei Ausschluß aller atmosphärischen Luft aus dem Strahlengang erhalten werden kann und in der Tat bei Erregung durch Einstrahlung bis jetzt nur einmal beobachtet wurde²⁾. Ganz analog diesen Linien des Hg sind die beiden Resonanzlinien des Cd: $\lambda = 3261 \text{ \AA}$ und 2289 \AA ³⁾. Hiermit sind bereits alle Fälle wirklich experimentell festgestellter einfacher Resonanzstrahlung aufgezählt. Es besteht aber wohl nicht der geringste Zweifel, daß alle anderen Elemente, bei denen die obengenannten Bedingungen erfüllt sind, sich genau ebenso verhalten.

Daß bisher fast ausschließlich die Resonanzstrahlung des Na und Hg untersucht worden ist, liegt allein an versuchstechnischen Gründen. Dabei handelt es sich nicht so sehr um den Umstand, daß gerade für diese beiden Materialien der Dampfdruck schon bei niedrigen Temperaturen relativ hoch ist; denn es sind für die Untersuchungen so geringe Dampfdichten notwendig, daß sie auch für viele andere Metalle ohne größere experimentelle Schwierigkeiten erzielt werden können. So läßt sich die Hg-Resonanz, die bei 0° bereits sehr kräftig ist, bis zu Sättigungstemperaturen von -50° verfolgen, was einem Druck von etwa 10^{-7} mm Hg entspricht; und sie ist für Na bei 100° ($p = 10^{-7}$ mm Hg)

¹⁾ Vgl. hierzu Abb. 13 und 15. Die in diesem Kapitel gebrauchten Termbezeichnungen sind durchweg die von RUSSELL und SAUNDERS vorgeschlagenen. Siehe hierzu die Zusammenstellung auf S. 278 ds. Bds.

²⁾ W. RUMP, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 901. 1925.

³⁾ A. TERENIN, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 26. 1925.

so intensiv, daß alle wünschenswerten Messungen leicht visuell ausgeführt werden können.

7. Lichtquellen. Um Reinheit der Versuchsbedingungen zu erzielen, sind gerade möglichst geringe Dampfdrucke erforderlich. Die Folge davon ist aber, daß die Absorptionslinien außerordentlich schmal werden, und somit bedarf man primärer Lichtquellen, die ohne Selbstumkehr die betreffenden Linien mit größtmöglicher Intensität in der Linienmitte liefern. Verwendet man z. B., wie es in den früheren Arbeiten WOODS und DUNOYERS über die Na-Resonanz geschah, eine Kochsalzflamme, so ist es charakteristisch, daß eine natriumreiche sehr viel heller gelb leuchtende Flamme keine kräftigere Resonanzstrahlung hervorzurufen vermag als eine natriumarme Flamme: bekanntlich wird durch Zunahme der Na-Konzentration in der Flamme wesentlich nur die Breite der Emissionslinie, nicht aber die Intensität in der Linienmitte vergrößert. Demgemäß scheiden Funkenentladungen in Luft oder Hochdrucklichtbogen als Strahlungsquellen vollständig aus. Am meisten verwandt werden neben der Na-Flamme Vakuumbogen, deren Elektroden aus Hg, Cd bzw. Na oder auch aus flüssigen Amalgamen der letztgenannten Metalle bestehen, und die entweder ganz oder doch teilweise von außen derart gekühlt werden, daß der Dampfdruck im Entladungsraum nicht zu hoch ansteigt; zudem wird der Lichtbogen meist noch durch ein Magnetfeld dicht an eine Stelle der Rohrwandung angedrückt und so die bei Durchgang der Strahlung durch eine Schicht nicht leuchtenden Dampfes auftretende Selbstumkehr der Linien vermieden. Neuerdings kommen immer mehr Geislerentladungen¹⁾ in Rohren mit Edelgasfüllung in Verwendung, in die geringe Mengen des gewünschten Metalles eingeführt sind, und die bei entsprechender, evtl. durch die Entladung selbst aufrechterhaltener Temperatur, außerordentlich helle und scharfe Linien ohne jede Selbstumkehr ergeben. Das gleiche Resultat hat schließlich R. C. BURT²⁾ dadurch erhalten, daß er den Elektronenstrom einer Glühlektrode durch eine Na-Dampfatosphäre hindurch mittels einer das Anregungspotential übersteigenden Spannung beschleunigte.

Für Untersuchungen, bei denen es darauf ankommt, daß die Linienbreite in der erregenden Strahlung absolut konstant und definiert ist, muß man als Primärstrahler bereits eine „Resonanzlampe“ benutzen, d. h. ein hochevakuiertes Gefäß, das den Dampf des in Frage stehenden Metalls von bestimmter Temperatur enthält und in dem seinerseits mit Hilfe einer der eben beschriebenen Lichtquellen Resonanzstrahlung erregt wird.

8. Linienbreite und Nutzeffekt; Oberflächenresonanz. Die Breite der Resonanzlinien ist, solange die Dampfdichte so niedrig gehalten wird, daß Störungen der Elektronenbahnen durch benachbarte Moleküle nicht in Betracht kommen, wesentlich durch die Temperatur des Dampfes bzw. durch den aus dieser resultierenden Dopplereffekt bedingt. Beobachtet man, wie das häufig geschieht, in einer Richtung senkrecht zur primären Strahlung, so ist auch die Breite der erregenden Linie ohne Einfluß, weil jedes Atom — vom Standpunkt eines mitbewegten Beobachters — immer nur, gleichviel wie es in den erregten Zustand versetzt wurde, genau die der Linienmitte entsprechende Frequenz ausstrahlt; die vom ruhenden Beobachter wahrgenommene Linienbreite aber wird allein durch die MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung bestimmt, welche die erregten Atome in bezug auf ihn besitzen. Wie RUMP³⁾ am Quecksilber gezeigt hat, nimmt die Breite der Resonanzlinie so zu, wie es die Theorie er-

¹⁾ R. LADENBURG, ZS. f. Phys. Bd. 28, S. 51. 1924; ELLETT, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 10, S. 427. 1925.

²⁾ R. C. BURT, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 11, S. 87. 1925.

³⁾ W. RUMP, ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 196. 1924.

warten läßt, wenn man bei konstant gehaltener Primärerregung und konstanter Dichte des Dampfes im Resonanzgefäß dessen Temperatur variiert. Diese relativen Messungen über Änderungen in der Linienbreite wurden so ausgeführt, daß die Absorbierbarkeit der Resonanzstrahlung in einer Zelle bestimmt wurde, die mit Hg-Dampf von konstanter Temperatur und Druck gefüllt war. Einer Methode, die größere Feinheiten zu verfolgen gestattet, bediente sich MALINOWSKI zur absoluten Messung der Breite der Hg-Resonanzlinie, indem er das Gefäß mit dem absorbierenden Dampf zwischen die Pole eines Elektromagneten brachte, durch allmähliche Verstärkung des Magnetfeldes die Zeemankomponenten der Absorptionslinie im Spektrum verschob und zu jeder Feldstärke die zugehörige Absorbierbarkeit der von einer unverändert bleibenden Resonanzlampe emittierten Resonanzstrahlung feststellte. Er fand auf diese Weise, daß die Hg-Resonanzlinie bei Zimmertemperatur aus zwei oder mehr Komponenten besteht, die bei einer Breite von ca. $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ um $3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ gegeneinander verschoben sind. Es ist allerdings denkbar, daß bei diesen Versuchen infolge der Anwendung von Magnetfeldern ganz andere, damals noch unbekannte Komplikationen mitgespielt haben mögen, die weiter unten ausführlich zu besprechen sein werden. In letzter Zeit hat WOOD Versuche mitgeteilt, denen zufolge die Hg-Resonanzlinie bei Auflösung mit einer Lummer-Gehrke-Platte aus Quarz nicht aus zwei, sondern aus fünf annähernd äquidistanten Komponenten zusammengesetzt ist¹⁾.

Die Halbwertbreite der D_2 -Linie in der Resonanzstrahlung des Na bei 300° ist durch interferometrische Methoden von DUNOYER und WOOD sowie von STRUTT zu $0,02 \text{ \AA}$ bestimmt worden, was in guter Übereinstimmung mit dem Wert ist, den man aus der reinen Dopplerverbreiterung bei 550° abs. für eine beim absoluten Nullpunkt unendlich schmale Linie errechnet. Dies bedeutet, daß unter den erwähnten Versuchsbedingungen die Linienbreite praktisch nur durch den thermischen Dopplereffekt, nicht aber durch Strahlungsdämpfung oder äußere Störungen bedingt wird.

Bei sehr niedriger Dampfdichte ist die Absorption der Primärstrahlung pro Längeneinheit eine geringe, die Resonanzstrahlung ist daher auf einer relativ großen Wegstrecke entlang der Bahn des erregenden Lichtes zu beobachten, und da das Resonanzlicht auch nur wenig einer sekundären Absorption im Dampfraum unterliegt, erhält man auf der photographischen Platte bzw. bei visueller Beobachtung ein scharf begrenztes, in seiner Längsrichtung nach einer e -Funktion an Intensität abklingendes Strahlenbündel. Bei Zimmertemperatur ($p = \text{ca. } 1 \cdot 10^{-3} \text{ mm Hg}$) wird die Hg-Resonanzstrahlung in einer Dampfschicht von 5 mm Dicke etwa auf die Hälfte geschwächt. Wird der Dampfdruck erhöht, so nimmt die Absorption sowohl für das primäre als für das sekundäre Licht zu, d. h. das Strahlenbündel klingt auf immer kürzere Strecken ab und wird gleichzeitig diffuser. Schließlich zieht sich das ganze Leuchtphänomen auf eine unmeßbar dünne Haut unmittelbar an der Eintrittsstelle des erregenden Strahles in die Resonanzlampe zusammen: die „Volumenresonanz“ hat sich in „Oberflächenresonanz“ verwandelt. Dieser Zustand ist für gesättigten Na-Dampf bei etwa 300° , für Hg schon unter 100° erreicht. Dabei gelangt dann wesentlich nicht mehr das direkt erregte Resonanzlicht zur Beobachtung, sondern es hat unter Umständen eine beträchtliche Anzahl von wiederholten Reabsorptionen und Reemissionen durchgemacht. Daneben tritt infolge der jetzt herrschenden größeren Dampfdichte noch eine andere Art von Energieübertragung auf ursprünglich unerregte Atome in Wirkung, nämlich durch Stöße 2. Art; hierauf wird in anderem Zusammenhang weiter eingegangen.

¹⁾ R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 106, S. 679. 1924; Phil. Mag. (6) Bd. 50, S. 767. 1925.

Für die Oberflächenresonanz des Na ist von WOOD und DUNOYER durch eine einfache Versuchsanordnung bewiesen worden, daß der Nutzeffekt des Vorganges von der Größenordnung 1 ist, d. h. daß die gesamte absorbierte *D*-Linienenergie auch wieder in gleicher Form ausgestrahlt wird, ein Resultat, das unbedingt zu erwarten ist, solange wirklich keine andere Möglichkeit der Energieabgabe für die erregten Atome besteht, und das daher für die Volumenresonanz bei geringeren Dampfdichten a fortiori gültig bleiben muß. Wird ein Na-Dampf enthaltendes Rohr bei 300° zur Oberflächenresonanz erregt, so erscheint, von vorn betrachtet, die leuchtende Schicht ebenso hell wie eine an die gleiche Stelle gebrachte vollkommen weiße Fläche, falls in dem erregenden Licht nur die vom Na-Dampf absorbierten Frequenzen enthalten sind.

9. Zeeman- und Starkeffekt. Polarisation. Daß die Linien der Resonanzemission in starken Magnetfeldern dieselben Zeemanaufspaltungen aufweisen müssen wie die gleichen Linien bei andersartiger Erregung, folgt zwangsläufig aus der Tatsache, daß die Resonanzlinien die direkte Umkehrung der Absorptionslinien sind; die in diesen auftretenden „inversen“ Zeemanefekte entsprechen aber nach Größe und Polarisation vollkommen den direkten Effekten der etwa einer Geisleröhre entstammenden Emissionslinien. Das gleiche konnte R. LADENBURG¹⁾ für den Starkeffekt der *D*-Linien zeigen, der — allerdings nur mit den feinsten Interferometermethoden und bei Anwendung sehr starker elektrischer Felder — in der Resonanzemission sich ebenso nachweisen läßt wie in der Absorption.

Aber selbst in Magnetfeldern so geringer Intensität, daß eine Zeemanaufspaltung spektrometrisch unter keinen Umständen mehr nachgewiesen werden kann, da sie noch ganz durch die Dopplerbreite der Linien verdeckt wird, können für den Fall der Resonanzstrahlung gleichwohl die π - und σ -Komponenten eines Zeemanmultipletts getrennt angeregt werden, indem man zur Erregung linear oder zirkular polarisiertes Licht verwendet. Die unmittelbare Folge hiervon ist eine Polarisation des Resonanzlichtes, die stark von Größe und Orientierung sehr schwacher (evtl. zufälliger) äußerer Magnetfelder relativ zum elektrischen Vektor der primären Strahlung und zur Beobachtungsrichtung abhängt sowie auch von der Natur der Resonanzlinie selbst. Dieses Phänomen ist, nachdem vorher lange Meinungsverschiedenheiten über den Polarisationszustand der Resonanzstrahlung geherrscht hatten, eben weil man den Einfluß schwacher Magnetfelder nicht beachtete, von WOOD und ELLETT²⁾ entdeckt und dann sehr bald durch eine Reihe von Autoren als durch direkte Wirkung von Zeemanefekten in der Absorption und Emission verursacht, erkannt worden³⁾.

Als Polarisationsgrad wird definiert das Verhältnis: $p = \frac{J'' - J'}{J'' + J'}$, wenn J'' und J' die Intensitätskomponenten der Gesamtstrahlung $J = J'' + J'$ darstellen, deren elektrische Vektoren in zwei zueinander senkrechten Richtungen (etwa \parallel und \perp zum magnetischen Feld \mathfrak{H}) schwingen. Experimentell gemessen wird p in der Regel entweder (meist für die ultraviolette Hg-Strahlung) dadurch, daß man mit Hilfe eines doppelbrechenden Systems zwei senkrecht zueinander polarisierte Bilder der zu untersuchenden Lichtquelle entwirft und deren relative Helligkeit auf der photographischen Platte ausphotometriert; oder indem man (gewöhnlich für sichtbares Licht angewandt) die partiell polarisierte Strahlung durch eine SAVARTSche Platte oder einen Quarzkeil und einer Nicol hindurch

¹⁾ R. LADENBURG, Naturwissensch. Bd. 12, S. 414. 1924.

²⁾ R. W. WOOD u. A. ELLETT, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 103, S. 396. 1923.

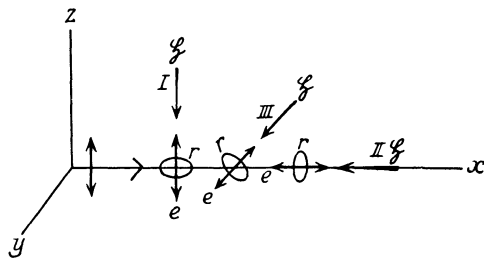
³⁾ W. HANLE, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. Bd. IV, S. 214. 1925, wo man eine vollständige Zusammenstellung der Literatur findet.

betrachtet, und die im Gesichtsfeld auftretenden Interferenzstreifen durch Schrägstellung eines im Strahlengang befindlichen Glasplattensatzes zum Verschwinden bringt; aus dem Kompensationswinkel kann man unter Berücksichtigung der optischen Konstanten des Glases sowie der Mehrfachreflexionen an den Plattenoberflächen die Werte von p mit großer Genauigkeit berechnen¹⁾.

Der experimentelle Befund von WOOD und ELLETT hatte gezeigt, daß in bezug auf ihre Polarisation die Hg-Resonanzlinie sich quantitativ ganz anders verhielt als die D-Linien; theoretisch erklärte sich das ohne weiteres aus den verschiedenen Typen ihrer Zeemaneffekte. Der einfachste Fall wäre durch eine ganz normale Zeemanaufspaltung gegeben, wie sie z. B. die Hg-Linie 1849 aufweist. Ein solcher Fall ist experimentell noch nicht untersucht worden, doch kann für die meisten hier auftretenden Probleme der Typ der bekannten Hg-Linie 2537 als praktisch gleichartig angenommen werden; das Zeemantriplett dieser Linie ist vom normalen Lorentztriplett nur durch den „Aufspaltungsfaktor“ $\frac{3}{2}$ unterschieden. Um das Verhalten einer solchen Linie bei Resonanz-erregung in einem schwachen Magnetfeld \mathfrak{H} zu diskutieren, ist es am übersichtlichsten, wenn man — ohne damit über den tatsächlichen Mechanismus etwas aussagen zu wollen — annimmt, daß jedes Atom drei unabhängige Resonatoren von nahezu gleicher Eigenfrequenz enthält: einen linearen Oszillator e , der sich parallel zu \mathfrak{H} einstellt, und zwei im entgegengesetzten Sinn umlaufende Rotoren r , deren Bahnebenen $\perp \mathfrak{H}$ liegen. Die Abb. 4 veranschaulicht, wie für bestimmte Orientierung des elektrischen Vektors \mathfrak{E} im erregenden Licht und des Magnetfeldes \mathfrak{H} nur e bzw. nur die r erregt werden und demgemäß bei linear polarisierter Primärstrahlung auch die Resonanzstrahlung in der Beobachtungsrichtung $\parallel Y$ vollkommen linear polarisiert sein müßte. Experimentell haben WOOD und ELLETT für den Fall I $p = 90\%$, für II $p = 60\%$ gemessen. Diese scheinbare Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment erklärt sich ohne weiteres dadurch, daß weder zur Erregung noch zur Beobachtung genau parallele Strahlenbündel verwandt werden, demgemäß in keinem der in der Abb. 4 dargestellten Fälle \mathfrak{E} streng parallel zu e bzw. ganz in der r -Ebene schwingt. Eine vollständige Durchführung der Rechnung zeigt, daß man unter durchaus plausiblen Voraussetzungen über die Öffnungsverhältnisse zu sehr befriedigender Übereinstimmung gelangt. Man sieht ferner, daß im Falle II der Abb. 4 die Polarisation der Primärstrahlung überhaupt keine Rolle mehr spielt, da es für die Emission der dann (im Idealfalle) allein erregten Rotoren nichts ausmacht, auf welche Weise sie erregt worden sind. Geht man von I stetig nach II über, so gibt es eine Orientierung III des Magnetfeldes (unter 54° gegen Y)²⁾, in die durch \mathfrak{E} die r und e gleich stark erregt, auch gleich viel zur Emission beitragen und also vollständige Depolarisation der Fluoreszenzstrahlung eintritt.

Für Orientierungen von \mathfrak{H} , die zwischen I und III bzw. II und III liegen, ergibt sich entsprechend eine allmähliche Drehung des Polarisationsazimuts aus der Richtung X in die Richtung III bei gleichzeitiger Abnahme des Polarisationsgrades p bis zu $p = 0$. In ganz analoger Weise läßt sich für jede andere Orien-

Abb. 4. Orientierung der Resonatoren im Magnetfeld \mathfrak{H} . x Richtung des Primärstrahls. y Beobachtungsrichtung.



¹⁾ E. GAVIOLA u. P. PRINGSHEIM, ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 24. 1924.

²⁾ W. HANLE, ZS. f. Phys. Bd. 30, S. 93. 1924.

tierung von \mathfrak{E} und \mathfrak{H} der Polarisationsgrad der Resonanzstrahlung in vollkommener Übereinstimmung mit dem Experiment konstruieren. Von besonderem Interesse ist noch mit Rücksicht auf das Verhalten in sehr schwachen Magnetfeldern der Fall, daß die Beobachtung $\parallel \mathfrak{H}$ erfolgt. Dann kommen für die Beobachtung immer nur die beiden entgegengesetzt zirkularen Wellen, die von den Rotoren ausgesandt werden, in Betracht (longitudinaler Zeemaneffekt). Da nun aber im Sinne der strengen Quantentheorie nicht in einem Atom die drei Oszillatoren gleichzeitig erregt werden, sondern in jedem Atom immer nur einer der drei Übergänge stattfindet, der einer der drei Schwingungsmöglichkeiten entspricht, die Emissionsprozesse in den verschiedenen erregten Atomen aber unabhängig voneinander verlaufen, so sind auch die beiden entgegengesetzt zirkularen Wellenzüge, die zur Beobachtung gelangen, inkohärent und setzen sich zu vollkommen unpolarisierter Strahlung zusammen. Wirklich wird unter diesen Bedingungen auch im allgemeinen unpolarisierte Fluoreszenz beobachtet.

Für kompliziertere Zeemaneffekte, wie sie etwa bei den D -Linien vorliegen, ist diese einfache modellmäßige Veranschaulichung der Polarisationsverhältnisse

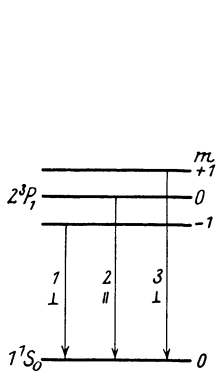


Abb. 5. Zeeman-Schema der Hg-Resonanzlinie.

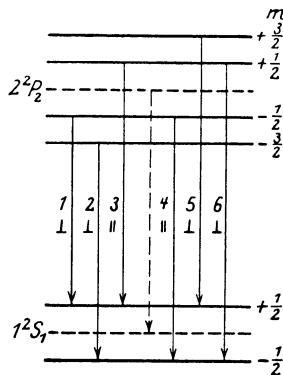


Abb. 6. Zeeman-Schema von D_2 .

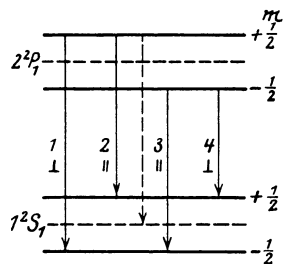


Abb. 7. Zeeman-Schema von D_1 .

nicht mehr möglich. Hier erhält man die theoretische Deutung der Versuchsergebnisse am bequemsten, wenn man die bekannte LANDÉsche Darstellung des Zeeman-Energieniveaus einführt, wie sie in den Abb. 5 bis 7 für die Hg-Resonanzlinie und die beiden D -Linien wiedergegeben sind. Darin entsprechen Übergängen, bei denen die magnetische Quantenzahl m unverändert bleibt, eine lineare Polarisation der emittierten Strahlung $\parallel \mathfrak{H}$, Übergängen, bei denen m um ± 1 springt, zirkuläre Polarisation $\perp \mathfrak{H}$. Wird durch die Erregung ein Niveau erreicht, von dem aus nur Übergänge der einen Art möglich sind (wie in Abb. 5), so tritt auch in der Emission nur die ihnen zugehörige Polarisation auf; gibt es dagegen (wie in Abb. 6 und 7) aus dem angeregten Zustand auch mögliche Übergänge der anderen Art, so erhält man eine teilweise oder vollständige Depolarisation selbst bei rein polarisierter Erregung. Der Depolarisationsgrad berechnet sich dabei aus der relativen Wahrscheinlichkeit der einzelnen möglichen Übergänge. So ist, was durch das Experiment bestätigt wird, die D_1 -Resonanz immer ganz unpolarisiert. Die Emission der D_2 -Linie dagegen ist in den vorher für das Hg behandelten Fällen I und II partiell polarisiert, und zwar wenn man die wahrscheinlichsten Werte für die relative Intensität der Zeemankomponenten annimmt, zu 60% (I) bzw. zu 42% (II). Gemessen wurden von ELLETT¹⁾ 48% bzw. 28% für die totale Na-Resonanzstrahlung, wobei dann

¹⁾ A. ELLETT, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 10, S. 427. 1925.

einerseits der nicht genau bekannte unpolarisierte Anteil an D_1 -Licht abgezogen werden muß, andererseits wieder die mangelnde Parallelität der Strahlenbündel zu berücksichtigen ist. Bei Beobachtung $\parallel \xi$ ist auch hier wieder — mit der im folgenden anzugebenden Einschränkung — die Depolarisation vollständig.

Die bisherigen Ausführungen beziehen sich nämlich auf zwar schwache Magnetfelder, die nicht zu spektroskopisch nachweisbarer Aufspaltung der Linien ausreichen, die aber doch für die Hg-Resonanzlinie 2 Gauß, für die D_2 -Linie 20 Gauß übertreffen müssen. In noch schwächeren Magnetfeldern werden die Verhältnisse ganz andere und das kommt am deutlichsten bei Beobachtung der Fluoreszenz in Richtung der magnetischen Kraftlinien zum Ausdruck. Wäre nämlich die ursprünglich gemachte Annahme über die Inkohärenz der beiden zirkular polarisierten Wellenzüge bis zu den niedrigsten magnetischen Feldstärken hinab korrekt, so müßte ein beliebig schwaches Magnetfeld in der Beobachtungsrichtung stets vollständige Depolarisation herbeiführen. In Wahrheit aber ist, wie HANLE zuerst am Hg, später auch WOOD und ELLETT am Na beobachteten, bei ganz schwachen Feldern die Depolarisation nur gering; gleich-

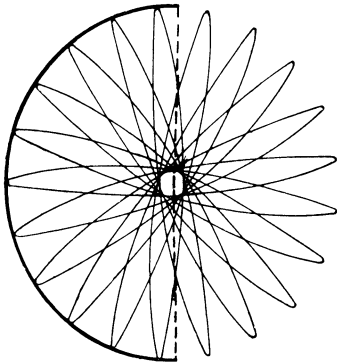


Abb. 8. Präzessionsbewegung in starken Magnetfeldern.

zeitig tritt eine Drehung der Polarisationssebene auf: beide Effekte nehmen mit wachsender Feldstärke zu, und erst wenn diese die obengenannten Werte überschreitet, ist praktisch der letzte Rest von linearer Polarisation in der Resonanzstrahlung vernichtet. Nach der klassischen Theorie ist ein derartiges Verhalten zu erwarten, wenn als Resonator ein quasi elastisch und ganz isotrop ge-

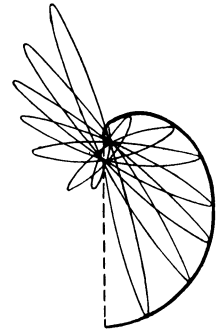


Abb. 9. Präzessionsbewegung in sehr schwachen Magnetfeldern.

bundenes Elektron angenommen wird. Die LORENTZsche Zerlegung in einen linearen und zwei zirkuläre Oszillatoren ist rein formal, in Wahrheit führt ein einziges Elektron eine komplizierte Bewegung aus, die in einer Präzession um eine zu ξ parallele Achse besteht. Die Projektion dieser Bewegung auf eine Ebene $\perp \xi$ ist eine Rosette, wie sie in Abb. 8 dargestellt ist. Die Präzessionsgeschwindigkeit, also die Umlaufgeschwindigkeit der Rosette, ist der Feldstärke ξ proportional; ist diese Umlaufgeschwindigkeit klein gegenüber der Abklingungszeit des erregten Resonators, so nimmt die Rosette die in Abb. 9 angedeutete Gestalt an: die Figur ist nicht mehr kreissymmetrisch, sondern es bleibt eine partielle Vorzugsrichtung für den elektrischen Vektor erhalten, die aber gegen die ursprüngliche Polarisationsrichtung um einen bestimmten Winkel gedreht ist.

Da sich die Resonanzstrahlung, was ihre Polarisation in sehr schwachen Magnetfeldern angeht, in Wahrheit genau so verhält, wie es die LORENTZsche Theorie fordert, muß man annehmen, daß bei hinreichend kleinen Feldstärken, für welche die Umlaufdauer der Präzessionsbewegung groß wird gegenüber der mittleren Erregungsdauer, die einzelnen Zeeman-Quantenzustände nicht mehr scharf getrennt sind: die Quantelung ist unvollkommen, das System „teilweise entartet“. Im ganz feldfreien Raum fehlt eine Quantenbedingung — diejenige nämlich, welche die räumliche Einstellung des Atoms festlegt — durchaus, das System ist vollkommen entartet: es gibt beliebig viele energetisch gleichwertige Übergänge zwischen einem irgendwie im Raume orientierten An-

fangszustand nach einem ebenfalls beliebig orientierten Endzustand; ein derartiges entartetes System verhält sich bezüglich der Lichtabsorption und -emission gerade wie ein vollkommen isotroper Oszillator. Auf diese Weise deutet BOHR¹⁾ die sonst ganz unverständliche von WOOD und ELLETT aufgefundene Tatsache, daß bei Abwesenheit jeden Magnetfeldes die Resonanzstrahlung des Hg bei polarisierter Erregung genau so polarisiert ist, wie wenn ein kräftiges Magnetfeld $\mathfrak{H} \parallel \mathfrak{E}$ vorhanden wäre (Fall I der Abb. 4), nämlich $p = 90\%$. Nach HEISENBERG²⁾ müßte

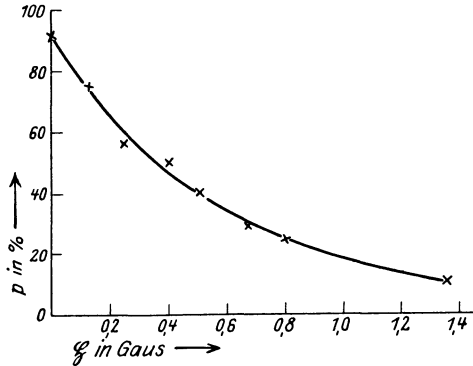


Abb. 10. Depolarisation der Hg-Resonanz bei Beobachtung $\parallel \mathfrak{H}$.

ein analoges Verhalten in allen Fällen beobachtet werden, für die D-Linien also entsprechend den Messungen von ELLETT ein Polarisationsgrad von 48%. Tatsächlich stimmt das mit dem experimentellen Befund verschiedener Forscher nicht überein; vielmehr wurde statt dessen bei verschwindender magnetischer Feldstärke für die Na-Resonanzlinien $p = 16\%$ gemessen, was etwa bei rein statistischer Orientierung anisotroper Resonatoren zu erwarten wäre. Ob an diesem Versuchsergebnis das Vorhandensein fremder, noch nicht festgestellter depolarisierender Ursachen schuld ist, muß erst noch entschieden werden.

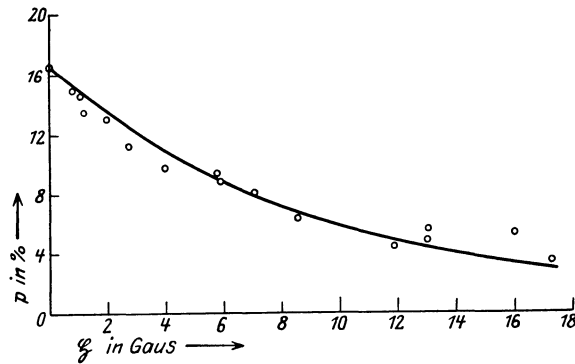


Abb. 11. Depolarisation der Na-Resonanz bei Beobachtung $\parallel \mathfrak{H}$.

Ohne weiteres verständlich ist es dagegen, daß die Oberflächenresonanz, an der WOOD zuerst nach einer Polarisation gesucht hatte, immer gänzlich unpolarisiert ist; die bei den hohen Dampfdrücken häufigen Zusammenstöße der erregten Atome, ebenso wie die sich immer wiederholenden Prozesse von Reabsorption und Reemission, müssen jede ursprünglich vorhandene Polarisation der Sekundärstrahlung zerstören.

10. Nachleuchtdauer. Die Zunahme der Depolarisation mit wachsendem Magnetfeld in der Beobachtungsrichtung sowie die gleichzeitige Drehung der Polarisationssebene sind in den Kurven 10 und 11 bzw. 12 wiedergegeben. Sind die so dargestellten Funktionen quantitativ bestimmt, so ist man imstande, die Leuchtdauer bzw. die mittlere Verweilzeit der Atome im erregten Zustande zu berechnen, wenn die Präzessionsgeschwindigkeit ν als bekannt angenommen werden darf. Sie berechnet sich für den normalen Zeemaneffekt zu $\nu = \frac{e}{4\pi c m} \cdot \mathfrak{H}$. Für anormale Zeemanaufspaltungen ist diese Größe noch mit dem entsprechenden Aufspaltungsfaktor zu multiplizieren, der für die Hg-Resonanzlinie $\frac{3}{2}$, für die D₂-Linie $\frac{2}{3}$ beträgt. Je kürzer die Nachleuchtdauer ist, desto größer muß — wie man aus den Abb. 10 und 11 leicht erkennt — ν und folglich auch \mathfrak{H} sein,

¹⁾ N. BOHR, Nature Bd. 12, S. 115. 1924.

²⁾ W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 617. 1925.

um einen bestimmten Wert der Depolarisation bzw. der Drehung der Polarisationssebene zu ergeben. Zahlenmäßig berechnet sich so die Halbwertszeit τ der Abklingung für die Linie 2536,7 des Hg zu $\tau \approx 1 \cdot 10^{-7}$ sec und für die D_2 -Linie zu $\tau \approx 1 \cdot 10^{-8}$ sec.

Wendet man statt konstanter Magnetfelder solche an, die durch Wechselströme in einem Solenoid hervorgerufen werden, so bleibt dies auf das Resultat ohne Einfluß, solange die Wechselperiode groß ist im Verhältnis zur der Feldstärke entsprechenden Präzessionsumlaufperiode. Sobald aber die Wechselzahl größer wird als die Umlauffrequenz — für die Hg im 2^3P_1 -Zustand also, bei Feldstärken zwischen 1 und 3 Gauß, von der Größenordnung 10^6 —, vollführt die Präzessionsbewegung nie einen ganzen Kreis, sondern wird bei jedem Wechsel rückläufig und artet mit weiter zunehmender Wechselzahl in eine Pendelung von immer abnehmender Amplitude um die Lage des ursprünglichen linearen Oszillators aus: so verschwindet die Depolarisation schließlich vollständig; je größer die effektive Feldstärke des verwandten Wechselfeldes ist, desto größer ist auch die Wechselzahl, bei der dieser Zustand erreicht wird. Für ein Feld von 1,13 Gauß fanden FERMI und RASSETTI¹⁾ bei der Wechselzahl $n = 5 \cdot 10^6$ praktisch keine depolarisierende Wirkung mehr, bei 1,87 Gauß war bei gleichem n die Wirkung schon deutlich vorhanden, während bei 2,13 Gauß der Depolarisationsgrad in diesem Wechselfeld noch ebenso groß war wie in einem konstanten Magnetfeld. Es folgt hieraus als selbstverständlich, daß der Woodsche Versuch, den Polarisationsgrad der Hg-Resonanz durch das magnetische Wechselfeld eines die Resonanz nicht selbst erregenden Lichtstrahls großer Intensität zu beeinflussen, ohne positives Resultat bleiben mußte: im Verhältnis zu den hier vorhandenen hohen Wechselzahlen sind die dabei auftretenden magnetischen Feldintensitäten noch viel zu klein.

Die Messung der Wirkung eines longitudinalen Magnetfeldes auf den Polarisationszustand der Resonanzstrahlung ist die einzige Methode, die es bis jetzt ermöglicht hat, die Nachleuchtdauer einer Linie bei Erregung durch Einstrahlung zu messen: die Ergebnisse sind in bester Übereinstimmung mit den auf ganz andere Weise von W. WIEN an Kanalstrahlen ausgeführten Beobachtungen. Dagegen mußten alle Versuche, ein dieser WIENSchen Methode analoges Prinzip auch für die Resonanzstrahlung anzuwenden, scheitern, weil die hier allein vorhandenen thermischen Geschwindigkeiten der erregten Atome — ganz anders als die großen durch elektrische Beschleunigung erzeugten Kanalstrahlgeschwindigkeiten — im Vergleich zur Nachleuchtdauer zu gering sind, als daß zwischen dem Moment der Erregung und dem Abschluß des Ausstrahlungsprozesses ein meßbarer Weg zurückgelegt werden könnte. Derartige ergebnislose Versuche sind von DUNOYER an Na-Atomstrahlen, von WOOD (um dies der Kürze halber hier vorwegzunehmen) an fluoreszierenden Joddampfstrahlen vorgenommen worden; sie liefern ebenso wie ähnliche Überlegungen von STERN und VOLMER, welche die freien Weglängen der erregten Jodmoleküle durch Veränderung des Dampfdruckes variierten, nur eine obere Grenze für die Nachleuchtdauer bis

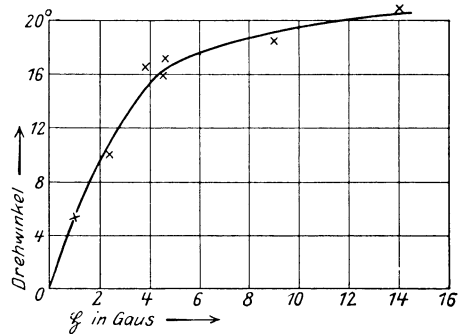


Abb. 12. Drehung der Polarisationssebene der Na-Resonanz in schwachen Magnetfeldern bei Beobachtung $\parallel \xi$.

¹⁾ E. FERMI u. F. RASSETTI, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 246. 1925.

etwa 10^{-6} sec. Aber auch Versuche über die Auslöschung der Fluoreszenz durch Zusammenstöße mit fremden Molekülen¹⁾ können bestenfalls nur unter Zuhilfenahme mehr oder weniger willkürlicher Zusatzannahmen auf die Frage nach der Leuchtdauer Antwort geben, weil in diese Betrachtungen immer die Querschnitte der erregten Atome eingehen, die keinesfalls den aus der kinetischen Gastheorie hergeleiteten Querschnitten der unerregten Atome gleichgesetzt werden dürfen; derartige Versuche sind daher viel eher umgekehrt dazu geeignet, wenn die Nachleuchtdauer als bekannt angenommen werden darf, die Radien der erregten Atome zu berechnen.

Bei höheren Dampfdrucken kann die eingestrahelte Energie infolge wiederholter Reabsorption und Reemission viel länger im absorbierenden Dampf „gefangen“ bleiben, als es der mittleren Verweilzeit der einzelnen erregten Atome entspricht; besondere Versuche hierüber sind für die eigentliche Resonanzstrahlung nicht veröffentlicht, wohl aber für die Erregung der Resonanzlinien durch Elektronenstoß²⁾; theoretisch ist die Frage von K. T. COMPTON diskutiert worden³⁾.

c) Direkte Erregung anderer als der eingestrahelten Linie.

11. Höhere Serienglieder. Absorptionslinien von Atomen, deren unerregtes Leuchtelektron auf einer $1S$ -Bahn umläuft (allein von solchen war bis hier die Rede), sind im Normalzustande nur die Linien der Hauptserien, unter denen jedesmal das erste Glied als „Resonanzlinie“ besonders ausgezeichnet ist. Wird statt ihrer in einem Metaldampf eine Hauptserienlinie von höherer Ordnungsnummer zur Absorption gebracht, so befinden sich zwischen dem so erreichten Erregungszustand und dem Normalzustand energetische Zwischenniveaus von der Art, daß das Leuchtelektron nicht mehr ausschließlich auf dem Erregungswege in die stabilste Bahn zurückkehren muß: es kann den Weg dorthin nunmehr in mehreren Etappen zurücklegen, und so können neben der eingestrahelten Linie in der Emission eine Reihe anderer Linien auftreten. Ein derartiger Vorgang ist bis jetzt nur in einem Falle untersucht worden: die Erregung der Na-Dampf-Fluoreszenz durch das 2. Hauptseriendublett bei 3303 \AA . Dabei findet man, wenn alles D -Licht aus der Primärstrahlung sorgfältig ausgefiltert ist, in der Fluoreszenz des Dampfes immer die D -Linien. Damit dies möglich sei, müssen Atome aus den durch die Absorption des 2. Hauptseriendubletts erreichten Zuständen 3^2P_2 und 3^2P_1 in die Zustände 2^2P_2 und 2^2P_1 überführt werden (Abb. 13), aus dem dann die D -Linienemission erfolgt. Ein solcher direkter Übergang ist durch Auswahlprinzip verboten; doch kann er auf Umwegen vor sich gehen, nämlich wie in der Abbildung durch ausgezogene Linien angedeutet, über die Zwischenniveaus 2^2S_1 oder 3^2D_2 : die dabei auftretenden, gleichfalls aus der Abbildung ersichtlichen ultraroten Linien können der Beobachtung entgangen sein. Es ist aber, wie später gezeigt werden soll, wahrscheinlich, daß wenigstens zu einem großen Teil diese „verbotenen“ Übergänge sich auf einem ganz anderen Wege vollziehen, nämlich infolge von Stößen 2. Art⁴⁾. Beide Deutungsmöglichkeiten erklären die von STRUTT beobachtete Tatsache, daß wenn das erregende Licht nur eine Komponente des ultravioletten Dubletts enthält, in der Fluoreszenz doch beide D -Linien vorhanden sind.

Es muß in diesem Zusammenhang noch darauf hingewiesen werden, daß die „Röntgenfluoreszenzstrahlung“, d. h. die Erregung der charakteristischen

¹⁾ Hierüber weiteres in Ziff. 20 u. f.

²⁾ Vgl. den Artikel von FRANCK und JORDAN, Kap. 7 d. Bds.

³⁾ K. T. COMPTON, Phys. Rev. (2) Bd. 21. S. 207. 1923.

⁴⁾ Vgl. Ziff. 21.

Röntgenstrahlen einer Atomart durch einfallende primäre Röntgenstrahlung den hier behandelten optischen Phänomenen vollständig analog ist; nur wird dort die Erregung stets durch eine Frequenz hervorgerufen, welche die vollständige Loslösung des „Leuchtelektrons“ verursacht, so daß aus allen möglichen höheren Niveaus, soweit Übergänge von dort erlaubt sind, Elektronen in die frei gewordene Stelle übergehen können; diese höheren Niveaus sind — und auch dies ist noch ein charakteristischer Unterschied zwischen der Fluoreszenz im Röntgen- und im sichtbaren Gebiet — stets mit Elektronen besetzt, und so wird immer die gesamte Serie emittiert, die den erwähnten Übergängen entspricht. Ausführlich werden diese Fragen in Kap. 1 und 7 des vorliegenden Bandes besprochen.

12. Stufenweise Erregung. Ist ein Atom auf irgendwelche Weise — durch Einstrahlung einer Resonanzlinie etwa oder durch Elektronenstoß — in einen erregten Zustand versetzt, so kann es aus diesem heraus, ehe es spontan durch Strahlung in den Normalzustand zurückfällt, auch die Linien anderer Serien absorbieren, und aus den so erreichten höheren Erregungszuständen eine große Anzahl weiterer Linien als Fluoreszenz emittieren. Dies Phänomen ist zuerst von FÜCHTBAUER am Hg-Dampf aufgefunden, dann von WOOD¹⁾ mit verbesserter Versuchsanordnung im einzelnen untersucht worden. WOOD ging dabei derart vor (Abb. 14), daß er den in einem Quarzrohr *R* enthaltenen Hg-Dampf durch eine gekühlte Quecksilberbogenlampe *I* unter Zwischenschaltung eines Filters *F*₁, der alle Wellenlängen > 3000 Å abblendete, zur Resonanz erregte und den so erregten Dampf der Strahlung einer anderen Quecksilberbogenlampe *II* aussetzte, die nicht gekühlt war und infolge starker Linienumkehr darum für sich allein keine Resonanzstrahlung hervorzurufen vermochte. Die Strahlung der Lampe *II* hatte auch sonst keinerlei Wirkung, wenn nicht gleichzeitig die Lampe *I* eingeschaltet war und einen Teil der Hg-Atome in den 2^3P_1 -Zustand versetzte. War aber diese Bedingung erfüllt, so traten alle Linien im Fluoreszenzspektrum auf, deren Ausgangsniveaus für die Emission durch Absorption aus dem 2^3P_1 -

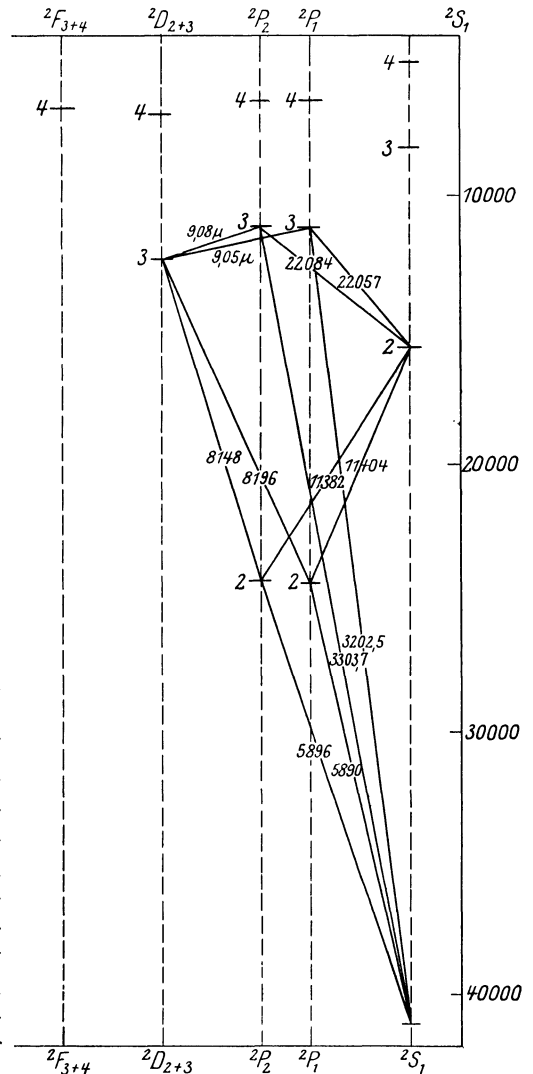


Abb. 13. Serienschema des Na-Bogenspektrums.

¹⁾ R. W. WOOD, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 106, S. 679. 1924. Phil. Mag. (6) Bd. 50, S. 774. 1925.

Zustand erreicht werden können (vgl. Abb. 15). Wenig verständlich ist dabei vorläufig nur noch die Ungleichheit in der relativen Intensität der einzelnen

Linien, die in der Emission erscheinen, je nachdem welche Wellenlängen der Lampe *II* (durch geeignetes Filter F_2) zur Erregung verwandt wurden. So gibt als Beispiel Tabelle 1 für ein Triplet die relativen Intensitäten in willkürlichen Einheiten, wenn *a* die Gesamtstrahlung der Hg-Lampe zur Fluoreszenzerregung dient, *b* die erregende Strahlung durch eine Schicht verdünnter Salizylsäure, welche praktisch nur die Hg-Linien 3125 und 3131 Å absorbiert, gefiltert ist, und *c* an die Stelle dieses Filters eine dicke Platte aus kristallinischem Quarz gebracht ist, die nur das Licht kürzester Wellenlängen, vor allem also die Hg-Linie 1849 nicht hindurchläßt. Warum vor allem in der letzten Horizontalreihe die sonst intensivste Linie des Triplets ganz ausfällt, ist nicht zu erklären und deutet darauf hin, daß die Wahrscheinlichkeit eines strahlenden Überganges aus einem

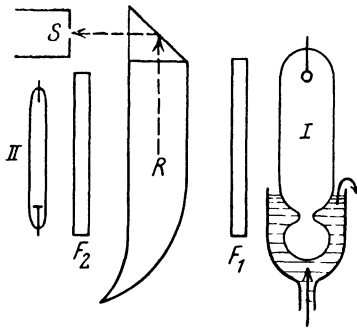


Abb. 14. *I* gekühlte, *II* ungekühlte Hg-Lampe. *R* Resonanzgefäß, *S* Spektrographenspalt, F_1 und F_2 Strahlenfilter. Resonanzbestrahlung, Kühlwasser. Anordnung zur stufenweisen Anregung der Hg-Fluoreszenz.

vorgegebenen Erregungszustand noch von Bedingungen abhängt, die sich bis jetzt unserer Kenntnis entziehen. Auf eng damit zusammenhängende Erscheinungen wird weiter unten nochmals zurückzukommen sein.

Tabelle 1. Relative Intensität der Linien einer Hg-Triplette bei verschiedener Erregungsart.

Termebezeichnung Wellenlänge	} der Linien	$3^3D_3 - 2^3P_2$	$3^3D_2 - 2^3P_2$	$\left. \begin{matrix} 3^3D_1 \\ 3^1D_2 \end{matrix} \right\} - 2^3P_2$ ¹⁾
		3650	3655	3663
Intensität	a	5	3	3
	b	5	3	1
	c	0	1	1

Prinzipiell ist es ohne Bedeutung, ob die erste Erregung durch Einstrahlung oder durch Elektronenstoß hervorgerufen wird. Wasserstoff z. B., der durch eine schwache Geislerentladung elektrisch erregte Atome enthält, vermag, wie R. LADENBURG gezeigt hat, die Linien der Balmerreihe zu absorbieren. Es scheint fraglos, obwohl bis jetzt noch nicht experimentell beobachtet, daß diese Linien dann auch wieder als Fluoreszenzstrahlung nach allen Seiten emittiert werden, freilich wohl nur mit geringer Intensität, weil aus dem oberen Erregungszustand mit größerer Wahrscheinlichkeit auch die Linien der Lymanreihe ausgesandt werden können, wobei das Leuchtelektron auf die unterste Quantenbahn zurückfällt. Anders liegen die Verhältnisse, wenn der durch elektrische Erregung erreichte Zustand metastabil ist, d. h. also sich nicht durch Strahlung spontan zurückbilden kann, wie das beim 2^3S_1 -Zustand des Heliums („Orthohelium“) der Fall ist (Abb. 16); das Orthohelium ist aber bekanntlich noch dadurch ausgezeichnet, daß auch seine höheren Niveaus, die durch Einstrahlung vom 2^3S_1 -Zustand erreicht werden können, in keiner Weise, auch über keinerlei Umwege, mit dem Normalzustand 1^1S_0 des unerregten He-Atoms kombinieren. Daher funktioniert der

¹⁾ Diese beiden Linien waren in den Woodschen Spektrogrammen nicht getrennt.

durch 2^3S_1 charakterisierte Grundzustand des Orthoheliums gerade wie der Normalzustand 1^1S_0 eines unerregten Metallatoms und kann als Ausgangsniveau für eine echte Resonanzstrahlung dienen. Zudem reichern sich im Gase diese metastabilen Orthoheliumatome relativ sehr stark an, weil sie nur infolge von

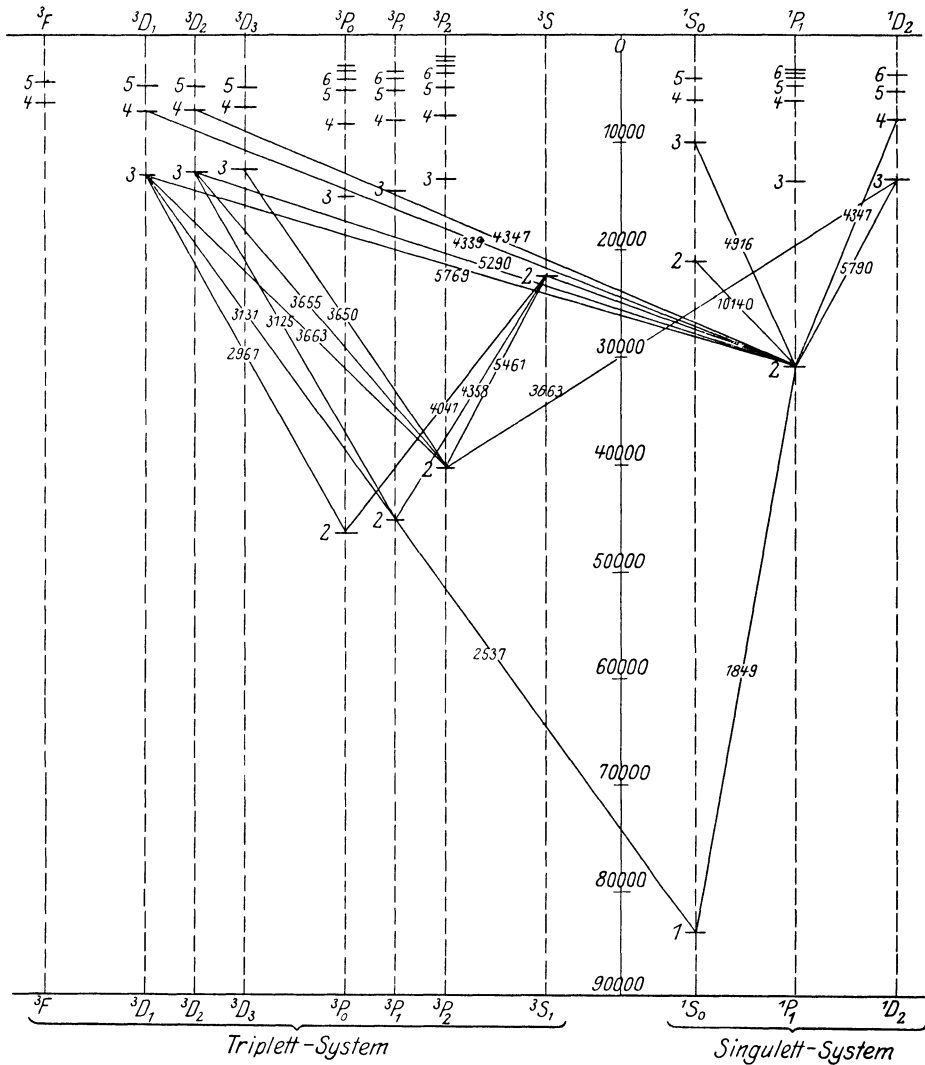


Abb. 15. Serienschema des Hg-Bogenspektrums.

Zusammenstößen wieder vernichtet werden können. Die Resonanzlinien des Orthoheliums (es handelt sich um ein Dublett) wurden von PASCHEN entdeckt: in einem von schwachem elektrischen Strom durchflossenen Rohr, das mit He von niedrigem Druck gefüllt ist, wird das von einer He-Geislerröhre emittierte ultrarote Dublett 10830 und 10829 ($2^3P_2-2^3S_1$ und $2^3P_0-2^3S_1$) sehr stark absorbiert — bis zu 95% in einer 5 mm dicken Schicht bei einem Druck von 1,5 mm Hg. Die Strahlung wird mit denselben Wellenlängen nach allen Richtungen remittiert, und zwar, wie PASCHEN gleichfalls zeigen konnte, ohne merklichen Energieverlust. Auch der Grundzustand 2^1S_0 des „Parheliums“ ist an sich metastabil, doch ist der Grad der Metastabilität ein sehr viel kleinerer, da von

ihm aus auf Umwegen, etwa über 2^1P_1 oder 3^1P_1 usw., das Atom immer wieder spontan in den unerregten Zustand zurückkehren kann. Daher reichern sich

Atome des Parheliums nicht merklich an, und seine erste Absorptionslinie ($2^1P_1 - 2^1S_0$, 20582 Å) besitzt im elektrisch erregten Gas schon nur relativ kleine Intensität; überdies aber können die auf die 2^1P_1 gehobenen Elektronen direkt in die Grundbahn 1^1S_0 unter Emission einer ultravioletten Linie zurückfallen; d. h. die genannte ultrarote Linie des Parheliums ist keine Resonanzlinie, sie tritt in der Fluoreszenz, wenn überhaupt, dann nur mit so kleiner Intensität auf, daß sie der Beobachtung entgeht.

13. Erregung von Atomen mit mehrfachen Grundbahnen. Eine Emission anderer Linien neben der direkt eingestrahlichten Linie muß unter allen Umständen bei solchen Atomen erwartet werden, deren unterster Quantenzustand in mehrere benachbarte Energieniveaus zerfällt. Derartige Atome besitzen keine Resonanzlinien im strengen Sinne des Wortes. Als einfachstes Beispiel kann das Thallium dienen; sein energieärmster Zustand ist durch

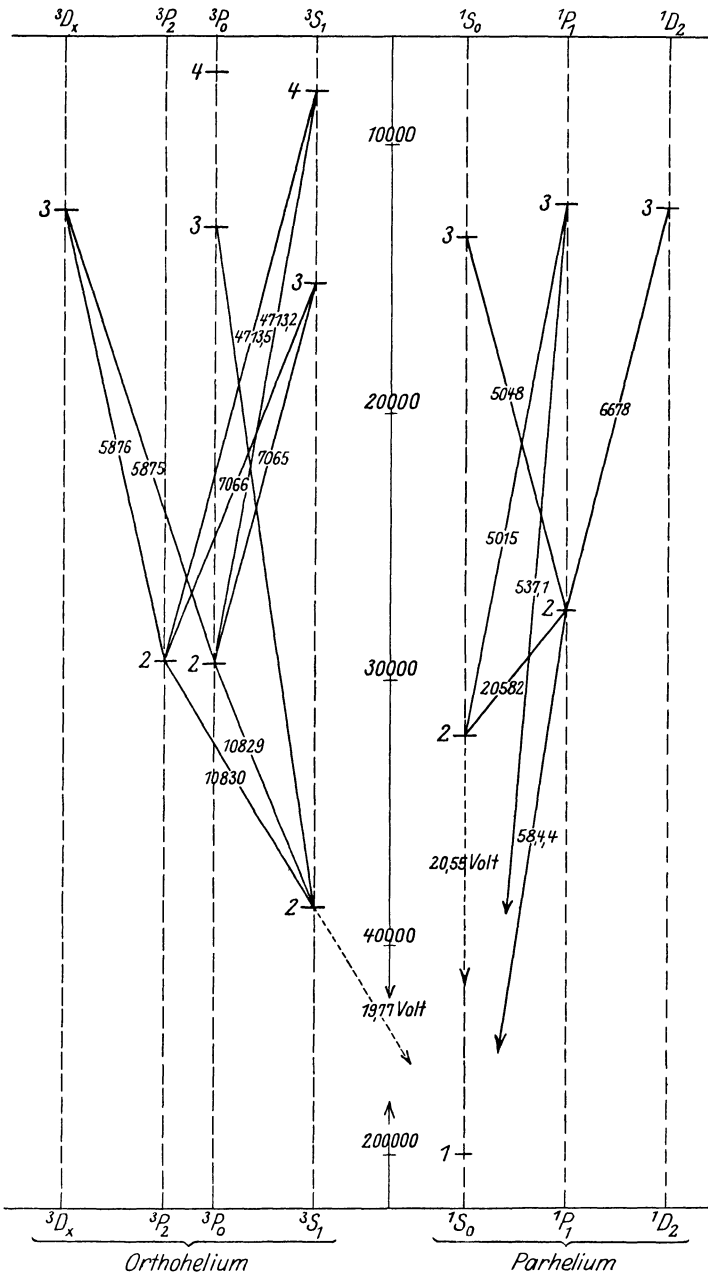


Abb. 16. Serienschema des He-Bogenspektrums.

eine 2^2P_1 -Bahn für das Leuchtelektron charakterisiert; die von diesen ausgehenden ersten Absorptionslinien (3776 und 2768 Å) heben das Elektron auf die Niveaus 2^2S_1 und 3^2D_2 ; von dort kann es aber nicht nur nach 2^2P_1 zurückfallen, sondern ebensowohl nach 2^2P_2 , und demgemäß treten in der Emission nun auch noch die Linien 5350 bzw. 3529 Å auf (Abb. 17). Bei hohen Tem-

peraturen (oberhalb 800°) erscheinen diese Linien im Absorptionsspektrum gleichfalls, weil dann ein Teil der Atome im Wärmegleichgewicht sich im 2^2P_1 -Zustand befindet. Die von TERENIN¹⁾ am Thalliumdampf im Vakuum zwischen 200 und 800° angestellten Beobachtungen erweisen die Richtigkeit dieser Darstellung.

Im allgemeinen wird durch die Anwesenheit fremder Gase von hohem Druck, vor allem durch Sauerstoff, wie später gezeigt werden soll, die Resonanzstrahlung vollkommen unterdrückt. Es ist daher einigermaßen überraschend, daß nach NICHOLS²⁾ in einer mit Thalliumchlorid beschickten, schwach grün leuchtenden Flamme die Intensität der grünen Linie (5350 \AA) auf etwa das 50fache anwächst, wenn man die Flamme mit dem Licht eines Tl-Hg-Amalgambogens bestrahlt: wirksam ist dabei allein zur Erregung die Tl-Linie 3776 .

Analoge Resultate wie am Tl erhielt TERENIN am Pb und Bi, deren Serienschema noch nicht ganz analysiert ist und durch diese Fluoreszenzbeobachtungen etwas weiter geklärt werden konnte; die hier in Betracht kommenden Absorptions- und Emissionslinien lassen sich aus den Abb. 18 und 19 ohne weitere Erklärung ablesen.

14. Absorptionsbanden und Resonanzspektra. Die Vorgänge, die sich bei der Absorption und Emission in zweiatomigen Molekülen abspielen, lassen sich

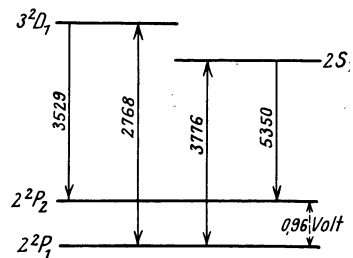


Abb. 17. Absorption und Fluoreszenz des Tl-Dampfes.

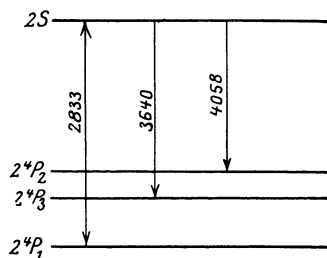


Abb. 18. Absorption und Fluoreszenz des Pb-Dampfes.

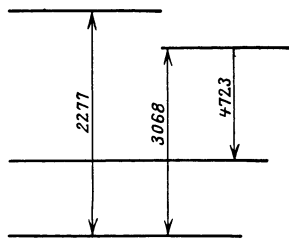


Abb. 19. Absorption und Fluoreszenz des Bi-Dampfes.

genau so behandeln wie bei Atomen mit mehrfacher Grundbahn; jetzt ist die Unterteilung des energetischen Normalzustandes in mehrere Niveaus immer, auch wenn man annehmen dürfte, daß die Elektronenbahn einfach ist, dadurch gegeben, daß die beiden Atomkerne verschiedene quantenmäßig festgelegte Schwingungsenergie und überdies die Moleküle als Ganzes noch Rotationsenergie besitzen, die ebenfalls einer Quantenbedingung genügen muß. Der Gesamtzustand des Moleküls wird also durch drei Quantenzahlen n , p und m für Elektronenbahn, Kernschwingung und Molekülrotation definiert. Bei gleichem Elektronenübergang $n_1 \rightarrow n_2$ (der im einfachen Atom eine bestimmte Emissionslinie verursachen würde) entspricht jeder Übergang mit geändertem $p_1 \rightarrow p_2$ bzw. $m_1 \rightarrow m_2$ einer anderen Linie derselben Bandengruppe. Dabei ist zu bemerken, daß für homöopolare Moleküle (J_2 , S_2 usw.), die ja keine ultraroten Kernschwingungs- oder Rotationsbanden besitzen, mit Strahlung verbundene Übergänge $p_1 \rightarrow p_2$ oder $m_1 \rightarrow m_2$ ohne gleichzeitigen Elektronensprung nicht

¹⁾ A. TERENIN, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 26. 1925.

²⁾ E. L. NICHOLS u. H. L. HOWES, Phys. Rev. (2) Bd. 23, S. 472. 1924.

vorkommen; ferner ist noch für die Rotationsquantenzahl nach dem Auswahlprinzip auch bei einem Elektronensprung stets nur eine Änderung von 0 oder ± 1 erlaubt,

Unter vorläufiger Vernachlässigung der Molekülrotation läßt sich das Niveauschema für die optisch unerregten und die nächstbenachbarten, durch Einstrahlung erreichbaren Zustände durch die Abb. 20 darstellen. Die Abstände a_{n_i} der einzelnen Teilniveaus für eine gegebene Elektronenbahn mit der Quantenzahl n_i sind dabei in erster Näherung konstant wegen der nahezu

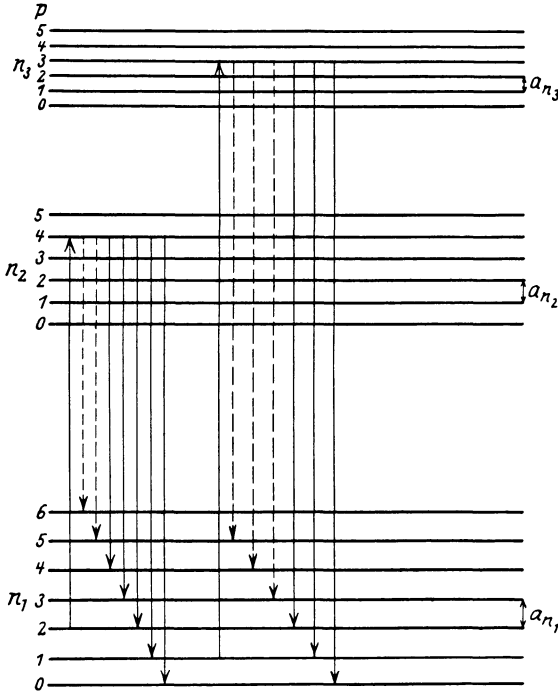


Abb. 20. Niveauschema von Resonanzspektren. n_i = Elektronenquantenzahl. p_i = Kernschwingungszahl.

harmonischen Bindung zwischen den Atomkernen; d. h. der Abstand der p ten Niveaus vom 0-Niveau ist ungefähr $p \cdot a_{n_i}$; in Wahrheit muß er, da die Bindung der Atomkerne nicht streng harmonisch ist, durch eine kompliziertere Funktion $p a_n + p^2 b_n + \dots$ dargestellt werden. Für sehr große Werte von p rücken die einzelnen Kernschwingungs-Energieniveaus immer enger zusammen, wie das aus dem beobachteten Verlauf der Joddampf-Absorptionsbanden hervorgeht¹⁾. Dagegen können die Teilniveaudifferenzen für verschiedene Elektronenbahnen sehr ungleiche Werte (a_{n_1} , a_{n_2} , a_{n_3} usw.) annehmen, weil durch die veränderte Elektronenkonfiguration die Bindungskraft zwischen den Atomkernen stark beeinflußt werden kann. Schließlich werden durch die bisher noch unberücksichtigten verschiedenen Molekularrotationszustände alle Teilniveaus der Abbildung nochmals in eine dichte

Folge von Einzelniveaus (in der Abbildung nicht angedeutet) auseinandergezogen, die den ganzen Grund beinahe kontinuierlich ausfüllen; infolgedessen entfallen z. B. im Absorptionsspektrum des Joddampfes auf 1 Å bis zu 20 feine Einzellinien der Banden²⁾.

15. Resonanzspektre des Joddampfes. Nach diesen Vorbemerkungen erklärt das Schema der Abb. 20 fast alle Beobachtungen, die zuerst von WOOD an den grüngelben Banden des Joddampfes von Zimmertemperatur angestellt wurden³⁾. Wird eine monochromatische Linie des Spektralbereiches zwischen 5200 und 6000 Å in den Joddampf eingestrahlt, die einem möglichen Übergang, etwa $(n_1, p = 2) \rightarrow (n_2, p = 4)$, entspricht, so braucht bei der Rückkehr des Elektrons

¹⁾ E. G. DYMOND, ZS. f. Phys. Bd 34, S. 553. 1925.

²⁾ Wegen einer vollständigen Darstellung der Bandentheorie vgl. ds. Handb. Bd. XXI und XXII.

³⁾ Die grüne Fluoreszenz des Joddampfes, wenn er in einem evakuierten Gefäß mit Sonnenlicht bestrahlt wird, ist zuerst von E. WIEDEMANN und G. C. SCHMIDT beschrieben worden (Ann. d. Phys. Bd. 56, S. 18. 1895), doch mußte diesen Forschern wegen der von ihnen verwandten Versuchsanordnung die Bandenstruktur und die damit eng verknüpfte Erscheinung der Resonanzspektre entgehen.

nach n_1, p nicht wieder auf 2 zurückzuspringen, sondern es kann jeden beliebigen anderen Wert annehmen: alle in der Abbildung durch abwärts gerichtete Pfeile angedeuteten Übergänge sind möglich, jedesmal unter Emission einer anderen Linie, von denen eine allein mit der erregenden Linie zusammenfällt und die in der Frequenzskala untereinander ungefähr gleiche Abstände haben; jedes erregte Atom führt natürlich nur einen dieser Übergänge aus, wie sich ihre relative Häufigkeit auf die Atome verteilt, wird durch ein Wahrscheinlichkeitsgesetz bedingt. So entsteht bei monochromatischer Erregung eine Serie annähernd äquidistanter Linien: für dieses Gebilde hat WOOD ursprünglich den Ausdruck Resonanzspektrum geprägt, der aber logisch nun wohl auch auf die im vorangehenden Abschnitt behandelten Fälle einatomiger Dämpfe angewandt werden sollte. Die Zahl der Linien in einem Resonanzspektrum, deren Frequenz größer ist als die des Primärlichtes, der „antistokesschen Glieder“, ist naturgemäß klein, sie ist gleich der Kernschwingungszahl p des Zustandes, von dem aus der Absorptionsprozeß seinen Ausgang nahm (vgl. Abb. 20). Dagegen ist prinzipiell die Zahl der Linien nach kleineren Wellenlängen zu unbegrenzt; daß in Wahrheit die Resonanzspektren am roten Ende ziemlich scharf abbrechen, spricht dafür, daß Übergänge, wie sie in der Abbildung durch punktierte Pfeile angedeutet sind, und bei denen die Kernschwingungsenergie auf Kosten der Strahlungsenergie beim Emissionsprozeß noch zunimmt, zum mindesten sehr unwahrscheinlich sind.

Bei jedem Übergang springt ferner noch die Rotationsquantenzahl m um ± 1 , d. h. die ausgestrahlte Energie $h\nu$ ist um den Betrag eines Rotationsenergiequants kleiner oder größer, als sie es ohne Berücksichtigung dieses Zusatzgliedes wäre. Somit tritt an die Stelle jeder aus einem Übergang $n_2 p_2 \rightarrow n_1 p_1$ resultierenden Einfachlinie ein Dublett, dessen Komponentenabstand durch die Größe des Rotationsquants bestimmt ist. Da dieser aber seinerseits sich aus dem Trägheitsmoment der Moleküle berechnen läßt, gestattet der Dublettabstand einen Rückschluß auf die Größe des Molekülradius. Diese Deutung hat zuerst W. LENZ für das tatsächliche Vorkommen von Dublettserien in den Resonanzspektren des Joddampfes gegeben; aus dem beobachteten Schwingungszahlenintervall $\Delta\nu = 5 \text{ cm}^{-1}$ bestimmte er das Trägheitsmoment

$$J \approx 2 \cdot 10^{-38} \quad \text{und den Kernabstand } d \approx 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Bei weitem am eingehendsten untersucht ist das Resonanzspektrum des Joddampfes von Zimmertemperatur, das durch Einstrahlung der grünen Hg-Linie 5462,23 entsteht; diese Linie überdeckt jedoch, wenn sie von einer vollbelasteten Bogenlampe her stammt, nicht weniger als neun Jodabsorptionslinien, nur wenn man als Lichtquelle eine gekühlte schwach belastete Lampe verwendet, wird sie hinreichend scharf, um nur mit einer Jodlinie zu koinzidieren und daher nur Moleküle eines ganz bestimmten Anfangszustandes zu erregen. Unter diesen Umständen erzielten WOOD und KIMURA die in Tab. 2 wiedergegebene Resonanzserie, von der ein Teil auch in den Abb. 21 und 22 reproduziert ist. Sie läßt sich durch die Formel:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} - 212,5 p + 0,637 p^2$$

gut darstellen. Die Serie besitzt kein antistokessches Glied (der Anfangszustand wäre also durch $p = 0$ charakterisiert) und erstreckt sich bis zur Gliednummer 27: für den erregten Zustand wäre nach dem oben Gesagten also wohl $p = 27$ zu setzen. Wenig verständlich ist nach dem heutigen Stand der Theorie noch die zwar in der Hauptsache nach langen Wellen zu abnehmende, aber doch sehr ungleich-

mäßige relative Intensität der einzelnen Linien, von denen einige, wie die Tabelle lehrt, gänzlich ausfallen. Ein solches Fehlen bestimmter Serienglieder wird auch in allen anderen Resonanzspektren beobachtet.

Wird zur Erregung der Jodfluoreszenz die verbreiterte Linie einer heißen Hg-Lampe verwandt, so treten nun auch eine Anzahl anderer Absorptionslinien in Funktion, anderen Anfangszuständen unerregter Moleküle entsprechend und zu anderen Endniveaus führend: von jeder nimmt eine volle Resonanzserie ihren Ausgang, und da in jeder von diesen die Frequenzdifferenzen etwas andere Werte besitzen, laufen die Serien in höheren Ordnungen immer stärker auseinander, überschneiden sich schließlich sogar, so daß am roten Ende des Spektrums eine schwer entwirrbare Linienfolge erscheint. Einzelne dieser neuen Serien besitzen, freilich mit relativ geringer Intensität, auch ein oder sogar zwei antistokesscher Glieder; diese müssen offenbar Molekülen zugehören, deren Kernschwingungszahl im unerregten Zustande $p = 1$ bzw. $p = 2$ war. Erhitzt man den Dampf bei konstanter Dichte auf 300° , so tritt sogar noch ein 4. antistokessches Glied in die Erscheinung, während gleichzeitig die anderen an Intensität gewinnen: im kalten Dampf befinden sich nur wenige Moleküle mit Kernschwingungszahlen > 0 , bei höheren Temperaturen kommen auch noch Moleküle mit größerer innerer Energie vor. Dieser Vorstellung entspricht es, daß, wenn man das von einer monochromatischen Linie erregte Resonanzlicht durch eine auf Zimmertemperatur gehaltene Joddampfschicht hindurchgehen läßt, allein die antistokesschen und die ersten positiven Glieder absorbiert werden, die mehr nach Rot zu gelegenen Linien aber praktisch ungeschwächt bleiben, was fürs

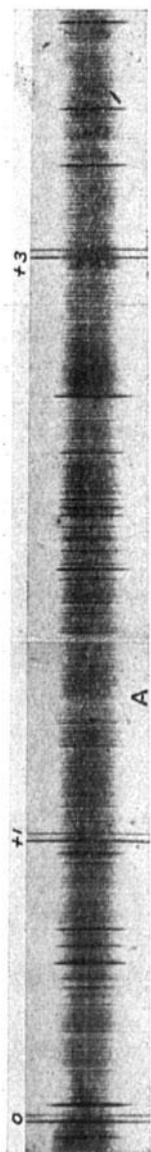


Abb. 21. 1—3. Ordnung im Resonanzspektrum des Joddampfes bei Erregung mit der Linie 5462. Darstellung unter das karellierte Bandenspektrum.

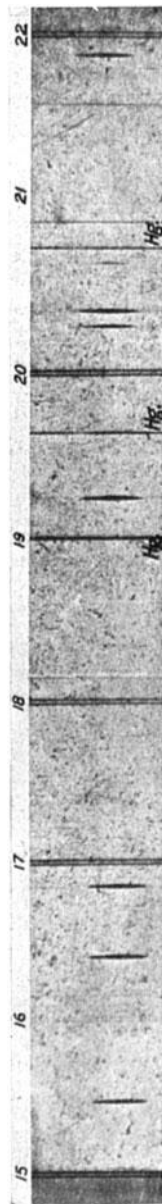


Abb. 22. 15—22. Ordnung im Resonanzspektrum des Joddampfes bei Erregung mit der Linie 5462.

Auge ein deutliches Umschlagen der Resonanzfarbe ins Rötliche zur Folge hat. Denn die Absorption der Glieder höherer Ordnung müßte in Molekülen mit größeren Kernschwingungsenergien vor sich gehen, als sie im Joddampf von 20° in hinreichender Zahl vorhanden sind. Erhitzt man den Dampf im Absorptionsgefäß auf 300° , so werden auch noch Linien von höherer Ordnung in steigendem Maße geschwächt. Es folgt weiter, daß, wenn man die Fluoreszenz des Jod-

Tabelle 2. Das Resonanzspektrum des Jods bei Erregung mit der grünen Hg-Linie 5462,23.

Ordnungs- zahl <i>n</i>	Wellenlänge Å λ	Wellenzahl cm ⁻¹ $\frac{1}{\lambda}$	Ordnungs- zahl <i>n</i>	Wellenlänge Å λ	Wellenzahl cm ⁻¹ $\frac{1}{\lambda}$
0	{ 5462,23 5463,74	{ 18 312,5 18 307,5	13	{ 6396,08 6398,05	{ 15 634,6 15 629,7
1	{ 5526,55 5528,10	{ 18 094,5 18 089,5	14	fehlt	—
2	fehlt	—	15	{ 6560,56 6562,68	{ 15 242,6 15 237,7
3	{ 5658,71 5660,38	{ 17 671,9 17 666,7	16	{ 6645,0 6647,0	{ 15 048,9 15 044,3
4	{ 5726,59 5728,25	{ 17 462,4 17 457,3	17	{ 6731,2 6733,25	{ 14 856,4 14 851,5
5	{ 5795,79 5797,51	{ 17 253,9 17 248,8	18	{ 6818,63 6820,01	{ 14 665,7 14 660,8
6	{ 6866,14 6867,85	{ 17 046,9 17 042,0	19	?	—
7	fehlt	—	20	{ 6998,96 7001,39	{ 14 287,8 14 282,8
8	{ 6010,66 6012,50	{ 16 637,1 16 632,0	21	fehlt	—
9	fehlt	—	22	{ 7186,23 7188,68	{ 13 915,5 13 910,7
10	{ 6160,63 6162,48	{ 16 232,1 16 227,5	23	{ 7282,39 7284,92	{ 13 731,8 13 727,0
11	{ 6237,68 6239,56	{ 16 031,6 16 026,8	24	fehlt	—
12	{ 6316,16 6318,14	{ 15 832,4 15 827,0	25	{ 7480,4 7482,9	{ 13 368,2 13 363,8
			26	fehlt	—
			27	{ 7685,7 7688,5	{ 13 011,0 13 006,0

dampfes mit weißem Lichte erregt, ein Emissionsspektrum zustande kommen muß, das zwar dem Absorptionsspektrum ähnlich ist, aber weit linienreicher sein muß als dieses. Denn praktisch beginnen alle Absorptionslinien auf den Niveaus $p = 0$ oder $p = 1$ (Abb. 20), die Emissionslinien dagegen enden teilweise auf Niveaus mit sehr viel höheren p -Werten.

In derselben Bandengruppe sind, wenschon weniger eingehend, auch noch die durch die beiden gelben Hg-Linien sowie durch verschiedene Linien des Cd, Cn und Na¹⁾ erregten Resonanzspektra untersucht worden, ohne daß hierbei irgendwelche prinzipiell neuen Resultate zutage treten.

Eine zweite Absorptionsbandengruppe des Joddampfes liegt im Ultraviolett unterhalb von 2000 Å; auch in ihr lassen sich, wie OLDENBERG²⁾ gezeigt hat, Resonanzspektren hervorrufen; es gelang ihm dies unter anderen mit den Hg-Linien 1849 und 1943, der Bi-Linie 1903, der Zn-Linie 1900. Mit der letzteren erhielt er eine Serie von 35 positiven und einigen negativen Gliedern, die der Gleichung $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} - 219p + 0,895p^2$ folgen.

Die Schrittweite Δ , der Resonanzserien ist ein Maß für die Größe des Kernschwingungsquants im Endzustand, den das Molekül bei der Emission er-

¹⁾ E. G. DYMOND, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 553. 1925.

²⁾ O. OLDENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 1. 1923 u. Bd. 25, S. 136. 1924.

reicht; für die verschiedenen durchgemessenen Serien der sichtbaren und ultravioletten Joddampf-Fluoreszenz ist dieser Wert in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Wellenlänge der erregenden Linie	5893	5791	5769	5461	5218	1903	1900	1849
Schrittweite $\Delta\nu$	210	212	212	218	207	219	219	217

Aus der relativ guten Übereinstimmung folgt, daß der Emissionsprozeß der sichtbaren und ultravioletten Banden zum selben Endzustand führt, was auch kaum anders zu erwarten, da sie beide durch Absorption aus dem Normalzustand der Moleküle erregt werden; in Abb. 20 entspricht also die rechte Hälfte der schematischen Darstellung mit dem Erregungsniveau n_3 einer ultravioletten Resonanzserie.

Daß in Wirklichkeit die Verhältnisse bei den Joddampfmolekülen längst nicht so einfach liegen wie in dem Niveauschema der Abbildung, geht aus der Tatsache hervor, daß monochromatisches Licht, welches in der ultravioletten Absorptionsbande des Dampfes absorbiert wird, neben der charakteristischen Resonanzserie und an diese sich nach größeren Wellenlängen zu anschließend noch ein ganzes kompliziertes, ziemlich diffuses Bandenspektrum zur Emission anregt. Diese zuerst von Mc.LENNAN beobachteten Banden erstrecken sich von etwa 2000 bis 4800 Å, sie bestehen aus zahlreichen Teilbanden, die mit einer Schwingungszahldifferenz 500 cm^{-1} aufeinander folgen und die teilweise auch wieder noch in Einzelbanden aufgelöst werden konnten. Das gesamte Aussehen der Banden scheint wesentlich unabhängig von der Wellenlänge der erregenden Linie zu sein, sie treten mit ungefähr gleicher Verteilung auch bei elektrischer Anregung auf, im Absorptionsspektrum des Joddampfes fehlen sie. Zur Erklärung dieser Besonderheiten muß man wohl annehmen, daß aus dem durch die ultraviolette Einstrahlung hervorgerufenen Erregungszustand (n_3) die Moleküle statt auf dem direkten Wege über irgendwelche in der Abb. 20 nicht angedeutete Zwischenstufen ihre Energie unter — teils wohl ultraroter — Strahlung abgeben können, und daß das diffuse Bandenspektrum einem dieser stufenweisen Übergänge entspricht; das dabei erreichte Endstadium kann nicht mit dem Normalzustand (n_1) identisch sein, wegen des Fehlens der Banden im Absorptionsspektrum.

Bei konstanter Dichte ist die Fluoreszenzfähigkeit des Joddampfes (abgesehen von den spektralen Intensitätsverschiebungen aus den früher angeregten Gründen) von der Temperatur weitgehend unabhängig; sie nimmt erst ab, wenn Temperaturen erreicht werden, bei denen der Dampf merklich zu dissoziieren beginnt. Dieses Verhalten findet sich naturgemäß bei allen im folgenden zu behandelnden Spektren wieder, die von Molekülen herrühren. Dagegen tritt eine Dissoziation der Moleküle durch Aufnahme von strahlender Energie sehr oft selbst dann nicht ein, wenn die absorbierte Energie die Dissoziationsarbeit um ein Vielfaches übersteigt. So beträgt diese für das Jodmolekül nur 1,4 Volt, während der Wert von $h\nu$ für die Wellenlänge der grüngelben Resonanzlinien 2 Volt, für die ultravioletten Resonanzlinien sogar 6 Volt übersteigt. Es muß also die spontane Übertragung der wesentlich vom Leuchtelektron aufgenommenen Erregungsenergie auf den Dissoziationsvorgang einem verbotenen Übergang entsprechen. Nur wenn der beim Absorptionsprozeß von der Kernschwingung aufgenommene Energieanteil zur Dissoziation ausreicht, kann diese als Folge von Einstrahlung auftreten. Dem entspricht nach DYER die Lichtabsorption in einer an die kanellierte Bande des Joddampfes sich anschließenden kontinuierlichen Bande in Blaugrün: Licht, das in dieser Bande absorbiert wird, ist nicht imstande,

Fluoreszenz zu erregen, ob es tatsächlich Dissoziation hervorruft, ist noch nicht nachgewiesen. Die sichtbare Fluoreszenz des Joddampfes wird durch starke Magnetfelder sehr geschwächt, evtl. (bei ca. 50000 Gauß) ganz vernichtet, während das Absorptionsspektrum dabei keine merkliche Veränderung erleidet: nicht die unregelmäßig gewordenen Moleküle werden durch das Magnetfeld beeinflusst, sondern die erregten Moleküle werden verhindert, unter Strahlung in den Normalzustand zurückzukehren. J. FRANCK nimmt daher an, daß unter der Einwirkung des Magnetfeldes der sonst verbotene Übergang möglich wird und somit die energiereichen Moleküle in Atome bzw. Ionen zerfallen. Merkwürdig bleibt es dann allerdings, daß der Einfluß von Magnetfeldern auf die ultraviolette Resonanzstrahlung des J_2 viel kleiner ist als auf die sichtbare, obgleich im kurzwelligen Gebiet die aufgenommene Erregungsenergie noch weit größer ist.

16. Resonanzspektre anderer elektronegativer Elemente. Das Phänomen der Resonanzspektren ist wiederum wesentlich aus versuchstechnischen Gründen fast ausschließlich an einer Molekülart, nämlich am J_2 -Dampf, untersucht worden. Es ist zu vermuten, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen zum mindesten alle zweiatomigen Moleküle die gleichen Erscheinungen aufweisen; nur muß, wie weiter unten gezeigt werden soll, die Dampfdichte vor allem bei stark elektronegativen Elementen sehr niedrig gewählt werden. Am Brom konnte WOOD nur bei sehr tiefen Temperaturen (ca. -50°) entsprechenden Sättigungsdrücken das Auftreten einer schwachen Fluoreszenz feststellen, zur spektralen Analyse reichte die Lichtstärke nicht aus. An den Dämpfen von Schwefel, Selen, Tellur beobachtete STEUBING und nach ihm DIESTELMEIER bei Erregung mit dem spektral unzerlegten Licht verschiedener Funken sowie des Eisen- und Kohlenbogens ein aus kanellierten Banden bestehendes Fluoreszenzspektrum, das sich nach langen Wellen an die ähnlich gebauten Absorptionsbanden anschließt und sich mit ihm teilweise überlappt. Während aber die genannten Autoren der Meinung waren, daß es nicht möglich sei, durch monochromatische Erregung in diesen Dämpfen Lumineszenz hervorzurufen, vermochte neuerdings Herr B. ROSEN¹⁾ zunächst am Tellurdampf bei Einstrahlung von Hg-Bogenlicht das Auftreten von Resonanzspektren zu konstatieren, die denen des Joddampfes ganz analog sind. So erhielt er bei Erregung mit der blau-violetten Hg-Linie 4359 Å eine Serie von 27 Linien positiver Ordnung und zwei antistokeschen Gliedern, die sich gut durch die Formel

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} - 250p + 0,65p^2$$

darstellen lassen. Auch hier fehlen (gerade wie beim J_2) bestimmte Seriennummern ($p = 19, 23, 24$), die Intensität und Schärfe der Linien wechselt in unregelmäßiger Folge, bei höheren Temperaturen treten weitere Glieder negativer Ordnung hinzu; ähnliche Serien werden durch die Hg-Linien 4348 und 4339 Å hervorgerufen. Analog verhalten sich Schwefel und Selen; beim letzteren, dessen erste Fluoreszenzbandengruppe sich in der Hauptsache vom Violett bis zum Grün erstreckt, scheint auch schon das Vorhandensein einer zweiten, ultravioletten Bandengruppe in der Gegend von 3000 Å sichergestellt zu sein. Bemerkenswert ist, daß für diese drei Elemente die Frequenzdifferenzen zwischen den Linien der Resonanzserien, die ein Maß für die Größe der Kernschwingungsfrequenzen darstellen, sich sehr angenähert wie die Wurzeln aus den Atomgewichten verhalten.

Die Dämpfe von Arsen und Phosphor zeigen bei äußerst geringer Dichte und hoher Temperatur, wenn sie mit dem Licht des Eisenbogens erregt werden, ebenfalls sichtbare Fluoreszenz; nähere Angaben hierüber fehlen noch.

¹⁾ B. ROSEN, Diss. Berlin 1926.

Die meisten zweiatomigen Gase — H_2 , O_2 , N_2 , CO usw. — haben im unerrechten Zustande Absorptionsbanden, die weit im kurzwelligen Ultraviolett liegen; ihre Fluoreszenzspektren sind daher der Untersuchung schwer zugänglich, schon darum, weil sie (für O_2 und N_2 ist das ganz unvermeidlich) in zwischenliegenden Luftstrecken ganz absorbiert werden müssen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die von STEUBING als Fluoreszenz des O_2 gedeutete Erscheinung, die bei Durchstrahlung der atmosphärischen Luft mit dem kurzwelligsten Licht eines Hg-Bogens beobachtet wird, auf eine andere Weise erklärt werden muß. Nach E. SCHMIDT¹⁾ handelt es sich dabei in Wahrheit um die Absorptionsbanden des O_2 , die auf dem kontinuierlichen Hintergrund der Hg-Lampenstrahlung sich abheben.

17. Resonanzspektren der Alkalimetalle. Dagegen wurde das Auftreten von Resonanzspektren in einer ganzen Reihe von Metalldämpfen beobachtet, die früher als streng einatomig galten und in denen das Vorkommen mehratomiger Moleküle erst durch die Untersuchung ihrer Fluoreszenz- und der zugehörigen Bandenabsorptionsspektren nachgewiesen wurde. In erster Linie handelt es sich dabei um die Dämpfe der Alkalimetalle. Schon WIDEMANN hatte gefunden, daß, wenn man Na-Dampf nicht zu geringer Dichte mit weißem Licht (Sonnenlicht) bestrahlt, eine intensive grünliche Fluoreszenz entlang dem ganzen erregenden Strahlenbündel auftritt. Bei Betrachtung durch ein Spektroskop zerfiel das Leuchten in eine kanellierte Bandengruppe in Grün und eine zweite Gruppe vom Rot bis ins Orange; daneben traten mit großer Intensität die *D*-Linien hervor. Im selben Spektralgebiet zeigt auch das Absorptionsspektrum des Dampfes außer den Hauptserienlinien kanellierte Banden von analoger Struktur. WOOD hat diese Banden mit stark auflösenden Spektralapparaten eingehend analysiert und an ihnen bei Einstrahlung von monochromatischem Licht das Phänomen der Erregung von Resonanzspektren zuerst entdeckt. Er schrieb — entsprechend dem damaligen Stande der Wissenschaft — sowohl die Gruppen im Blaugrün als die im Orange dem Na-Atom zu; auch stellte er fest, daß ähnliche Bandengruppen die höheren Glieder der Na-Hauptserie im Ultraviolett begleiten. Später konnte aber DUNOYER zeigen, daß das Auftreten der Banden im Sichtbaren nicht stets für den Na-Dampf charakteristisch ist; durch sehr sorgfältige Reinigung des Ausgangsmaterials — wiederholte fraktionierte Destillation im Vakuum unter schließlicher Verwendung allein der mittleren Fraktion — gelang es ihm anscheinend, sie ganz zum Verschwinden zu bringen, so daß auch bei Erregung mit weißem Licht nur reine *D*-Linienfluoreszenz nachzuweisen war. Ein Teil des DUNOYERSchen Reinigungsverfahrens besteht nun sicher im Abdestillieren des stets im technischen Na als Verunreinigung enthaltenen K. Daß aber das Auftreten der Banden im Orange durch das gleichzeitige Vorhandensein von Na- und K-Atomen im Dampfraum bedingt wird, ist, nachdem es schon durch Beobachtungen von R. LADENBURG sehr wahrscheinlich gemacht worden war, in neuerer Zeit wiederholt nachgewiesen worden²⁾. Noch früher hatte schon BEVAN das Erscheinen neuer Banden im Absorptionsspektrum von Cs-K-Gemischen aufgefunden. Abb. 23 zeigt drei Aufnahmen, die unter ganz gleichen Bedingungen bei Erregung mit dem Licht eines Kohlenbogens gemacht wurden, wobei die auf 300° erwärmte Resonanzlampe einmal möglichst reines Na, einmal gereinigtes K und einmal ein äquimolekulares Gemisch von Na und K enthielt. Obwohl „Verunreinigungsspektren“ (vor allem in „reinem K“ die *D*-Linien) auf

¹⁾ E. SCHMIDT, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 425. 1925.

²⁾ R. LADENBURG u. R. MINKOWSKI, ZS. f. Phys. Bd. 6, S. 153. 1921; F. H. NEWMAN, Phil. Mag. (6) Bd. 48, S. 159. 1924; S. BARRAT, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 105, S. 221. 1924.

allen drei Aufnahmen wahrzunehmen sind, ist doch unverkennbar das Na durch die Banden im Blaugrün und sehr viel schwächeren Banden im Rot, das K durch die Banden im äußersten Rot charakterisiert, während die Banden im Orange, in unmittelbarer Umgebung der *D*-Linien, nur im K-Na-Gemisch beträchtliche Intensität annehmen. Wenn aber dementsprechend diese Banden einem K-Na-Molekül zuzuschreiben sind, so scheint es am natürlichsten, die beiden anderen Bandengruppen von einem K_2 - bzw. Na_2 -Molekül herzuleiten. Die relative Konzentration der zweiatomigen Moleküle, die zum Auftreten der entsprechenden Absorptionsbanden ausreicht, muß dabei so gering sein, daß sie bei der Messung des Dampfdruckes keine Rolle spielt.

Es bleibt dann aber noch die Frage zu beantworten, wieso DUNOYER im Na-Dampf auch die grünen Fluoreszenzbanden zu unterdrücken vermochte, ein

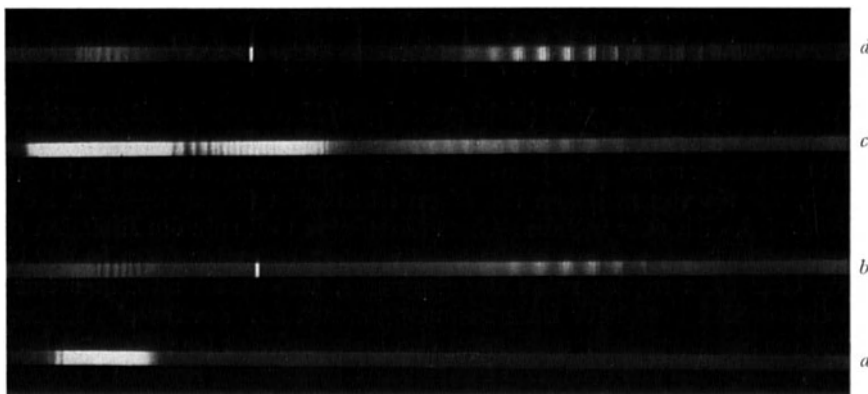


Abb. 23. Bandenfluoreszenz in K- und Na-Dampf bei 300°, erregt mit weißem Licht. *a* reines K, *b* reines Na, *c* K-Na-Gemisch, *d* reines Na aus NaN.

Experiment, das allerdings anscheinend bis jetzt noch nicht mit sicherem Erfolg wiederholt werden konnte. DUNOYER selbst neigte zu der Ansicht, daß diese Banden mit der Anwesenheit organischer Verbindungen, schwer flüchtiger Öle, zusammenhängen, die von der Aufbewahrung des Ausgangsmaterials unter Benzol stets in geringer Menge im Na okkludiert seien. Die Unhaltbarkeit dieser Erklärung erhellt aus der Tatsache, daß die Banden mit großer Intensität auftreten, wenn man das Na durch Erhitzen von Na-Azid (NaN) im Vakuum herstellt (Abb. 23d): hier ist das Ausgangsmaterial wohl mit K verunreinigt, irgendwelche Stickstoffverbindungen mögen übrigbleiben, sicher aber keine organischen Dämpfe der genannten Art. Denkbar wäre es vielleicht, daß der sehr schwer ganz aus den Alkalimetallen zu entfernende Wasserstoff oder Quecksilber, das, wie neuere Untersuchungen von HUGHES und POINDEXTER¹⁾ schon bei Zimmertemperatur von ihnen in großer Menge aufgenommen wird, eine Rolle spielen, möglicherweise nicht durch die Bildung von Alkali-Wasserstoff- oder -Quecksilberverbindungen, sondern durch eine Art katalysatorischer Wirkung. Bis eine weitere Klärung möglich ist, scheint es jedenfalls heute die größte Berechtigung zu besitzen, wenn man die Banden zweiatomigen Molekülen der Alkalimetalle selbst zuschreibt. Da die Banden sich ziemlich eng an die Hauptserienlinien der Atome anschließen, müssen die entsprechenden Elektronenbahnen im Atom und Molekül sehr ähnliche Energieinhalte besitzen, die Bindung der Moleküle dürfte also nur eine sehr lockere sein.

¹⁾ A. L. L. HUGHES u. F. E. POINDEXTER, Phil. Mag. (6) Bd. 50, S. 423. 1925.

Aus der Feinstruktur der Absorptionsbanden, die leichter mit großer Dispersion aufzunehmen sind, hat H. S. SMITH¹⁾ die Trägheitsmomente der hypothetischen Moleküle und dann unter Einsetzung der bekannten Atomgewichte die Kernabstände, die ihrerseits gleich der Summe der Atomradien r sein sollten, berechnet. Die Resultate, die in Tab. 4 wiedergegeben sind, stimmen, was die r -Werte betrifft, mit den sonst angenommenen ziemlich gut überein; die zweite, eingeklammerte Zahl für KNa ist durch Einsetzen der aus den K_2 - und Na_2 -Banden erhaltenen Werten für die r gewonnen: auch sie fällt ziemlich gut mit dem aus der KNa-Bande direkt errechneten Wert zusammen.

Tabelle 4. Trägheitsmoment J und Kernabstand ($r_1 + r_2$) zweiatomiger Alkalimoleküle aus der Bandenfeinstruktur berechnet.

	K_2	Na_2	K-Na	
$J \cdot 10^{39}$	18,4	2,5	6,6	(6,45)
$r_1 + r_2 \cdot 10^8$	3,07	1,25	2,14	

Was nun die Erregung des (nicht gereinigten) Na-Dampfes mit monochromatischem Licht angeht, so bedeckt infolge der großen Dichte der Absorptionslinien auch wieder so ziemlich jede Spektrallinie des in Frage stehenden Spektralgebietes, wie sie von zwischen beliebigen Elektroden überspringenden Funken geliefert wird, eine oder mehrere Absorptionslinien und ruft die Emission einer Resonanzserie hervor. Eine solche Serie verläuft entweder ganz in der blaugrünen oder ganz in der roten Bandengruppe, von denen allerdings nur die erste Gegenstand genauerer Untersuchung gewesen ist. Da für alle Resonanzspektren die Schrittreihe Δr annähernd den gleichen Wert ($\sim 140 \text{ cm}^{-1}$) besitzt, so folgt, daß, wenn das erregende Funkenlicht gleichzeitig mehrere Frequenzen enthält, z. B. aus einem Triplett besteht, sich dieses Triplett mit geringfügigen Verschiebungen über das ganze Resonanzspektrum hin wiederholt. Das gilt z. B. für die Erregung mit dem grünen Magnesiumtriplett 5167,4—5172,5—5183,7 Å; die von der mittleren Komponente ausgelöste Serie ist in Tab. 5 mitgeteilt, die Zahlen der letzten Horizontalreihe sind dabei berechnet nach der Formel:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} - 142,3 p + 0,845 p^2.$$

Tabelle 5. Resonanzspektrum des Na-Dampfes bei Erregung mit der Mg-Linie 5173,5.

p	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4
λ	4 946	4 984	5 022	5 060	5 098	5 136	5173,5	5 212	5 250	5 288	5 327
λ { gemessen	20 219	20 064	19 912	19 763	19 615	19 470	19 329	19 187	19 048	18 911	18 773
λ { berechnet	20 214	20 062	19 912	19 764	19 617	19 472	19 329	19 188	19 077	18 910	18 774

Eine Dublettstruktur hat WOOD nur in zwei Resonanzserien des Na-Dampfes feststellen können, nämlich bei Erregung mit der Cd-Linie 5086 und mit der Cu-Linie 5106; der Dublettabstand beträgt in beiden Fällen etwa 6 Å. Die Zahl der antistokeschen Glieder ist im allgemeinen außerordentlich groß, häufig größer als die der Glieder mit positiver Ordnungszahl; schon aus dem in Tab. 5 gegebenem Beispiel ist dies ersichtlich, in dem durch die langwelligste Komponente des Mg-Tripletts ausgelösten Spektrum stehen sogar neun Gliedern der ersten Art nur drei Glieder der zweiten Art gegenüber. Möglicherweise erklärt sich das durch

¹⁾ H. S. SMITH, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 106, S. 400, 1924.

die relativ hohen Versuchstemperaturen (ca. 500°), bei denen WOOD gearbeitet hat; der etwas geringere Wert der Kernschwingungsquanten, wie er durch die Schrittweite der Resonanzserie gemessen wird (140 cm^{-1} beim Na_2 gegenüber 215 cm^{-1} beim J_2), begünstigt ebenfalls das Vorkommen größerer p -Werte in den optisch unerregten Molekülen. Die Frequenzdifferenzen der Resonanzspektren in der roten Na-Bande haben dieselbe Größe wie die in der blaugrünen Bande.

An die Resonanzspektren der blaugrünen Na-Bande schließt sich in der Regel am langwelligen Ende noch eine Linienfolge an, die augenscheinlich nicht in die gleiche Serie gehört und in gewisser Weise an das Auftreten der diffusen Banden bei der ultravioletten Joddampf-Fluoreszenz erinnert, nur daß jetzt anscheinend doch je nach der Wellenlänge der erregenden Linie jedesmal andere Linienkombinationen beobachtet werden. So entsteht z. B. bei Erregung mit der blauen Bi-Linie 4723 \AA ein Resonanzspektrum, das zwischen 4624 und 5017 \AA aus 12 äquidistanten Linien besteht; darauf folgt, durch eine Lücke getrennt, im Intervall zwischen 5300 und 5530 \AA ein System von über 50 Linien, meist geringer Intensität und ohne erkennbare Seriengesetzmäßigkeit: über den Entstehungsmechanismus dieser Linien läßt sich kaum irgendeine plausible Annahme machen.

Einer besonderen Erwähnung bedarf noch das Auftreten der *D*-Linien bei Erregung mit weißem Licht. WOOD hat gezeigt, daß sie selbst dann im Emissionsspektrum vorhanden sind, wenn aus der Primärstrahlung alle Wellenlängen oberhalb 5400 \AA sorgfältig ausgefiltert sind, also eine Lichtabsorption sicher nur in den blaugrünen Banden der Na_2 -Moleküle stattfindet: unter diesen Umständen kann eine von Na-Atomen herrührende *D*-Linienemission nur sekundär ausgelöst werden, dadurch, daß das ursprünglich angeregte Molekül einen Zusammenstoß erleidet und dabei entweder in ein erregtes und ein unerregtes Atom zerfällt, was bei der schwachen Bindung der Moleküle recht wahrscheinlich sein dürfte, oder seine Erregungsenergie auf das kollidierende Na-Atom überträgt. Von derartigen Prozessen wird im folgenden noch ausführlich die Rede sein. Ganz sicher aber und namentlich viel häufiger wird die *D*-Linienemission bei Einstrahlung von weißem Licht in gesättigten Na-Dampf von mehr als 260° durch Frequenzen hervorgerufen, die sehr nahe mit den *D*-Linien selbst koinzidieren. Das zeigen wiederum Filterversuche, bei denen diesmal alle Wellenlängen unter 5800 \AA aus der erregenden Strahlung ausgeblendet waren. Aber auch durch typische *D*-Linien-Lichtquellen — eine stark mit Kochsalz beschickte Flamme (WOOD) oder ein Na-Lichtbogen (Strutt) — wird im Innern einer Na-Dampfwolke relativ hoher Dichte neben der eigentlichen Resonanz, die unter diesen Umständen nun als Oberflächenresonanz zu beobachten ist, eine *D*-Linien-volumenfluoreszenz hervorgerufen. Die Linien müssen dabei sowohl im Absorptions- wie im Emissionsspektrum sehr stark verbreitert sein, sonst könnte weder die Primärstrahlung so tief in den Na-Dampfraum eindringen, noch die Sekundärstrahlung aus ihm heraus an das Auge des Beobachters gelangen. Um eine bloße Dopplerverbreiterung kann es sich bei den immerhin noch nicht sehr hohen Temperaturen nicht handeln, ebensowenig um eine „Druckverbreiterung“ der gewöhnlichen Art, da ja bei 300° der Druck des Na erst 10^{-3} mm Hg beträgt. Auch müßte unter diesen Voraussetzungen die Helligkeit der Volumenfluoreszenz von der Eintrittsstelle des Primärstrahls aus sehr steil nach einer *e*-Funktion abfallen, was nicht der Fall zu sein scheint. So wird man zu der Vermutung geführt, daß diese sehr verbreiterte *D*-Linienabsorption und -emission im Na-Dampf größerer Dichte ebenfalls einer Art mehratomiger, sehr locker gebundener Moleküle (Quasimoleküle) angehört, deren Konzentration gegenüber denjenigen der Atome

gering ist, und in denen die Leuchtelektronen noch praktisch identische Bahnen besitzen wie in den Atomen.

An den Dämpfen des K und Rb ist bisher die Fluoreszenz nur bei Erregung mit weißem Licht beobachtet worden. Das Emissionsspektrum des K besteht aus kanellierten Banden, die sich von 6350 Å bis an die Grenze des Ultrarot erstrecken; am Rubidium hat DUNOYER drei Bandengruppen festgestellt, die keinerlei Struktur erkennen ließen: eine im Rot, eine im Orange, eine im Grün. Bei tieferen Temperaturen herrscht die rote Bande vor, oberhalb 300° tritt sie, vielleicht infolge von Selbstumkehr, immer mehr gegen die kurzwelligeren Banden zurück.

18. Fluoreszenzbanden anderer Metaldämpfe. Wie es scheint, bilden sehr viele andere gewöhnlich als einatomig geltende Metaldämpfe gleichfalls bei hinreichend hohem Dampfdruck zweiatomige Moleküle in so großer Zahl, daß sie sich durch Bandenabsorption und Floreszenz optisch bemerkbar machen. So besitzt gesättigter Bi-Dampf, dessen Atomresonanzspektrum in Ziff. 12 beschrieben wurde, bei 1300° eine Absorptionsbandengruppe zwischen 4500 und 6500 Å, die in mehr als 4000 Einzelbanden aufgelöst werden konnte. In der korrespondierenden orangegelben Fluoreszenzemission vermochte NARRAJAN und Row¹⁾ bei Einstrahlung weißen Lichtes zwischen 5000 und 6600 Å 24 Teilbanden zu unterscheiden. In diesem Fall ist zwischen dem Bandenspektrum des Moleküls und den wichtigsten Resonanzlinien des Atoms, die allerdings im nicht in die Untersuchung mit einbezogenen Teil des Spektrums liegen, kein erkennbarer Zusammenhang vorhanden, es sei denn, daß man die Banden mit der Linie 4723 Å in Verbindung bringen will, die bei der hohen Temperatur auch schon als Absorptionslinie eine Rolle spielen dürfte (vgl. Abb. 19). Man wird zu dieser Vermutung dadurch geführt, daß auch Cd- und Hg-Dampf Absorptionsbanden besitzen, die sich zweifellos an die Resonanzabsorptionslinien der betreffenden Atomart anschließen. Beim Cd-Dampf handelt es sich um eine kanellierte Bande, welche die Resonanzlinie 2288 Å zu beiden Seiten umschließt: durch Einstrahlung der verbreitesten Cd-Funkenlinie läßt sich ein Teil dieser Bande (zwischen 2288 und 3305 Å) zur Fluoreszenz erregen. Desgleichen besitzt der Hg-Dampf ein fast das ganze kurzwellige Ultraviolett überdeckendes Absorptionsgebiet, das bei nicht zu großer Dampfdichte in drei Teilbanden zerfällt: die eine schließt sich bei 2540 Å nach längeren Wellen an die Linie 2537 an, die andere umgibt die Linie 1849 symmetrisch, während die dritte sich etwa von 2346 bis 2100 Å erstreckt. Die beiden ersten Banden sollten nach FRANCK und GROTRIAN auch wieder in sehr lose gebundenen Hg₂-Molekülen aus den Resonanzlinien der normalen Atome entstehen. Ihre Zugehörigkeit zu einem leicht dissoziierenden Molekül folgt daraus, daß sie in der Absorption verschwinden, wenn der Dampf überhitzt wird. Bei der größten erreichbaren spektralen Auflösung konnte bisher keinerlei Struktur in ihnen nachgewiesen werden: infolge des hohen Atomgewichtes von Hg dürfte das Trägheitsmoment der Hg₂-Moleküle so groß sein, das ihm umgekehrt proportionale Rotationsenergiequant so klein sein, daß die von den diskreten Rotationsquantenzustände herrührende Feinstruktur verwischt wird, während diese bei der Cd-Bande wie gesagt noch angedeutet ist. Bei Einstrahlung der verbreiterten Hg-Linie 2537 tritt die Bande bei 2540 auch in der Emission auf, allerdings stets verbunden mit einer Reihe weiterer Fluoreszenzbanden, die sicher nur als Folge von Kollisionen zwischen den erregten Molekülen und anderen Atomen zu verstehen sind und daher ebenso wie einige weitere damit zusammenhängende Erscheinungen besser erst später besprochen werden sollen.

19. Polarisation der Bandenfluoreszenz von Dämpfen. Wie zuerst WOOD gezeigt hat, ist auch die Bandenfluoreszenz des Joddampfes und der Alkalidämpfe

¹⁾ A. L. NARRAJAN u. K. RANYADHAMA ROW, Nature Bd. 114, S. 645. 1925.

partiell polarisiert, wenn man in einer Richtung senkrecht zu der des Primärstrahls beobachtet. Die gemessenen Polarisationsgrade betragen zwischen 16 und 38%, wenn das erregende Licht polarisiert, etwa die Hälfte davon, wenn es unpolarisiert ist; diese Werte entsprechen ungefähr der Voraussetzung, daß man es mit zufällig orientierten, vollkommen anisotropen Resonatoren zu tun hat, von denen die parallel zum elektrischen Vektor liegenden am stärksten, die senkrecht dazu liegenden gar nicht angeregt werden; bei vollständiger Ruhe der Moleküle würde das einen Polarisationsgrad von 50% ergeben, die thermische Rotation aber verursacht eine weitere, jedoch, wie sich leicht zeigen läßt, nicht vollständige Depolarisation; nach dieser Hypothese muß der Polarisationsgrad von der Temperatur praktisch unabhängig sein, was ebenfalls mit den Beobachtungen übereinstimmt. Schließlich konnte zum mindesten für die Joddampf-Fluoreszenz auch gezeigt werden, daß die Intensität des emittierten Lichtes in der Richtung des primären elektrischen Vektors um so viel kleiner ist als in den Richtungen senkrecht zu diesem Vektor, wie es die Annahme linearer Oszillatoren erwarten läßt. Derartige Helligkeitsunterschiede bei variierender Beobachtungsrichtung sind übrigens auch an der polarisierten Resonanzstrahlung des Hg und Na sichergestellt worden, ebenfalls in vollständiger Übereinstimmung mit den für diese entwickelten modellmäßigen Vorstellungen.

d) Störung der Resonanzstrahlung durch Zusammenstöße.

20. Die verschiedenen Wirkungsmöglichkeiten von Zusammenstößen. Der ungestörte Verlauf einer Resonanzemission, wie er bis jetzt im allgemeinen angenommen wurde, hat zur Voraussetzung, daß die erregten Atome zwischen dem Moment der Absorption und der vollendeten Ausstrahlung keine Zusammenstöße mit fremden Molekülen erleiden; ist diese Bedingung nicht erfüllt, so ist die Folge eine zwiefache: einerseits wird der durch die Einstrahlung erreichte Zustand des erregten Systems verändert, andererseits wird die Erregungsenergie ganz oder teilweise auf das kollidierende System übergehen. Die Wirkung eines Zusammenstoßes ist daher in hohem Grade abhängig von der Natur der beiden an dem Vorgang beteiligten Atome oder Moleküle, für die großen Unterschiede in der spezifischen Wirksamkeit solcher Kollisionen läßt sich jedoch heute erst in den wenigsten Fällen eine theoretische Deutung geben. Sehr klein ist die Wahrscheinlichkeit, daß bei dem Zusammenstoß der Hauptteil der Erregungsenergie in kinetische Energie überführt wird, obwohl auch dieser Fall eintreten muß, da ja umgekehrt durch den Zusammenstoß schnell bewegter Moleküle — etwa in Kanalstrahlen — Lichtemission angeregt werden kann. Es bleibt also vor allem die Möglichkeit, daß entweder das primär erregte System — evtl. unter Durchbrechung des Auswahlprinzips — in einen nah benachbarten Quantenzustand übergeht, wobei der kleine positive oder negative Energieüberschuß aus dem Reservoir der kinetischen Wärmeenergie kompensiert wird: dann wird im allgemeinen ein anderes als das normal zu erwartende Resonanzspektrum zur Emission gelangen. Oder aber das zweite (stoßende) System besitzt Energiestufen, die ihm gestatten, den größten Teil des primär eingestrahnten $h \cdot \nu$ seinerseits als Erregungsenergie zu übernehmen: dies führt zu einer vollkommenen Vernichtung der direkt angeregten Fluoreszenz, kann dagegen zu irgendwelchen tertiären Vorgängen den Anlaß geben. Dabei braucht es sich nicht um rein optische Phänomene zu handeln, wie sie hier im allgemeinen mit Erregungsprozessen in Verbindung gebracht werden: vollständige Ionisation, Dissoziation oder endotherme Neubildung von Molekülen sind mit unter die möglichen energieaufnehmenden Veränderungen zu rechnen, und ebenso Deformationen in den

Elektronenschalen stark elektronegativer Moleküle (Sauerstoff, Halogene), über deren Natur noch kaum etwas bekannt ist, die aber sicher imstande sind, erregten Atomen ihre Energie zu entziehen; denn durch Anwesenheit von elektronegativen Gasen wird jede bekannte Dampffluoreszenz vollkommen ausgelöscht. Umgekehrt ist bei den abgeschlossenen Elektronenschalen der Edelgase irgendein Übergreifen elektrischer Molekularfelder am wenigsten zu erwarten, und da auch ihre Erregungspotentiale durchweg sehr hoch liegen, geht von ihnen bei Zusammenstößen mit erregten Atomen fast ausschließlich eine Wirkung der zuerst beschriebenen Art aus.

21. Überführung der erregten Systeme in benachbarte Quantenzustände.

Jede Art von Zusammenstoß genügt, um eine etwa infolge der besonderen Erregungsart vorhandene Polarisierung der Resonanzstrahlung zu zerstören. Die Zeemanniveaus eines Erregungszustandes weisen, zumal in schwachen Magnetfeldern, so minimale Energiedifferenzen auf, daß auch bei niedrigen Temperaturen alle stoßenden Atome hinreichende Energie besitzen, um das erregte Atom aus einem Niveau in ein benachbartes zu befördern; daher denn bei der Emission alle Zeeman-Komponenten gleichmäßig auftreten können — das aber ist identisch mit vollständiger Depolarisation. Tatsächlich wird die Resonanzstrahlung des Hg sowohl als des Na mit wachsendem Druck fremder zugemischter Gase — je nachdem H_2 , Hg, He usw. — auch bei polarisierter Erregung immer weniger polarisiert. So mag auch die fehlende Polarisierung in der Oberflächenresonanz, die ja erst bei relativ großer Dichte des fluoreszierenden Dampfes selbst auftritt, neben der früher besprochenen Ursache teilweise zu erklären sein. Wirken die Kollisionen jedoch auslöschend, oder verwandeln sie auch nur die Resonanz in eine andere Strahlungsart, so behält der erhaltene Anteil an ursprünglicher Resonanzstrahlung auch ihren ursprünglichen Polarisierungsgrad bei, da in ihm nur solche Atome mitwirken, die keinen Zusammenstoß erlitten haben; das gilt z. B. bei der Mischung von Wasserstoff zum Quecksilber (nicht aber zum Natrium). Besonders auffallend tritt dieser Effekt bei der Drehung der Polarisierungsebene der Hg-Resonanzstrahlung in schwachen longitudinalen Magnetfeldern zutage: gleichzeitig mit abnehmender Intensität der Gesamtstrahlung wird bei wachsendem H_2 -Druck die Drehung geringer, weil, wie früher gezeigt wurde¹⁾, die Drehung desto kleiner sein muß, je kleiner die Lebensdauer der leuchtfähigen Atome im Verhältnis zur Präzessionsgeschwindigkeit ist. Auch die Polarisierung der Joddampffluoreszenz wird durch Zusatz von Helium stark geschwächt, aber nicht ganz vernichtet, solange noch ein Teil der Moleküle ohne vorangehende Kollision die ursprüngliche Resonanzserie aussendet. Hier muß man sich die Wirkung wohl so vorstellen, daß auch die sonst erhaltene Rotationsachse der Moleküle durch die Zusammenstöße noch eine Richtungsänderung erleidet, wodurch jede polare Orientierung der Resonatoren zerstört wird.

Die beiden $2P$ -Niveaus des Na (2^2P_1 und 2^2P_2) sind, entsprechend dem engen Dublettbestand der D -Linien, energetisch gleichfalls nur sehr wenig — um ca. 0,01 Volt — voneinander entfernt, daher erscheint, auch wenn die erregende Strahlung nur eine der D -Linien aufweist, in der Emission alsbald neben dieser die andere D -Linie, wenn die Resonanzlampe außer dem Na-Dampf noch Wasserstoff von geringem Druck enthält; erreicht der Partialdruck des H_2 die Größenordnung von 1 mm, so strebt die relative Intensität der beiden Linien — ganz unabhängig, ob D_1 oder D_2 zur Erregung dient — dem Normalwert 1:2 zu, wie er etwa in einer schwach beschickten Kochsalzflamme vorhanden ist: durch die Zusammenstöße mit den H_2 -Molekülen wird die statistisch wahrscheinlichste

¹⁾ Vgl. Ziff. 10.

Verteilung der Elektronen auf die 2^2P -Bahnen der einzelnen erregten Atome erreicht. Ebenso wirkt Erhöhung des Na-Dampfdruckes selbst. Die gleiche Erklärung muß man wohl für die Tatsache annehmen, daß nach PASCHEN das Resonanzdublett des Orthoheliums in der normalen Intensitätsverteilung reemittiert wird, obwohl die in der Primärstrahlung sehr viel schwächere kurzwellige Komponente $10829,11 \text{ \AA}$ dementsprechend von den durch Elektronenstoß in den metastabilen 2^3S_1 -Zustand versetzten He-Atomen auch viel weniger stark absorbiert wird als die Hauptlinie des Dubletts. Aber auch die Emission der *D*-Linien bei primärer Bestrahlung des Na-Dampfes mit dem zweiten Hauptseriendublett (3303 \AA), die früher durch eine spontane stufenweise Rückkehr des Leuchtelektrons erklärt wurde, muß teilweise zum mindesten auf Zusammenstöße zurückgeführt werden. Eine solche Deutung ist zulässig, weil bei den in Frage stehenden Versuchen von STRUTT sicher hinreichend große Dampfdichte vorhanden war; ihre Richtigkeit aber hat FRANCK durch folgende Überlegung in hohem Grade wahrscheinlich gemacht: Wenn durch Absorption der ultravioletten Linien Atome in einen der 3^2P -Zustände versetzt worden sind und dann durch einen Zusammenstoß in einen 2^2P -Zustand zurückfallen, so muß die dabei frei werdende Energie von $1,64 \text{ Volt}$ als Bewegungsenergie auf die kollidierenden Moleküle sich verteilen, diese müssen also viel größere Geschwindigkeit besitzen als es dem Temperaturgleichgewicht entspricht, und somit muß die dann von einem solchen Atom in 2^2P ausgesandte Strahlung einen abnorm großen Dopplereffekt besitzen: d. h. die Linien sollten stark verbreitert sein. Tatsächlich wird das unter diesen Bedingungen emittierte *D*-Licht beim Durchgang durch eine dicke Schicht Na-Dampf nicht merklich geschwächt, während die normale unter den gleichen Versuchsbedingungen hervorgerufene Resonanzstrahlung in einer solchen Dampfschicht vollkommen absorbiert wird.

22. Die metastabilen Zustände des Hg. Der Hg-Dampf ist dadurch besonders ausgezeichnet, daß dicht unterhalb des durch Einstrahlung der Resonanzlinie 2537 \AA erreichten Energieniveaus 2^3P_1 , der metastabile Zustand 2^3P_0 liegt¹⁾: die Überführung des erregten Atoms aus dem ersten in den zweiten Zustand durch einen Zusammenstoß besitzt daher große Wahrscheinlichkeit. Die Energiedifferenz von $0,2 \text{ Volt}$ ist aber doch groß genug, daß eine Rückkehr des Leuchtelektrons aus der 2^3P_0 -Bahn in die 2^3P_1 -Bahn infolge eines abermaligen Zusammenstoßes bei Zimmertemperatur kaum je vorkommt; daher scheidet bei dieser Temperatur jedes Atom, das erst einmal in den metastabilen Zustand gelangt ist, für die Emission der Resonanzlinie aus, die betreffenden Zusammenstöße wirken auslöschend für die Resonanzstrahlung. Da aber andererseits wegen des großen Energierestes von $4,7 \text{ Volt}$ ein Übergang der metastabilen Atome in den Normalzustand (1^1S_0) durch Kollision verhältnismäßig unwahrscheinlich ist, solange nicht die kollidierenden Moleküle im oben definierten Sinne diese Energie als Erregungsenergie aufnehmen können, reichern sie sich in großer Zahl an. Daß die metastabilen Hg-Atome tatsächlich eine große Reihe von Zusammenstößen mit Argonatomen oder anderen Hg-Atomen überleben können, folgt aus weiter unten zu beschreibenden Versuchen von STUART sowie von ORTHMANN und PRINGSHEIM. Infolgedessen müssen im Hg-Dampf die Linien, die von der 2^3P_0 ihren Ausgang nehmen, also keine Absorptionslinien des unerregten Dampfes sind — vor allem 4047 und 2967 \AA (vgl. Abb. 15) — stark absorbiert werden, wenn bei Anwesenheit eines geeigneten Fremdgases gleichzeitig die Resonanzlinie

¹⁾ In dieser Hinsicht ist das Hg auch gegenüber Metallen wie Zn oder Cd, deren Spektren im übrigen ganz analogen Bau besitzen, prinzipiell ausgezeichnet, weil bei ihnen der metastabile 2^3P_0 -Zustand dem 2^3P_1 -Zustand energetisch bei weitem nicht so nahe liegt.

2536,7 eingestrahlt wird. Wie WOOD¹⁾ gezeigt hat, wirkt in diesem Sinne besonders stark Stickstoff, sehr viel weniger Helium und Kohlenoxyd, während STUART²⁾ auf eine mehr indirekte Methode das gleiche für Argon nachgewiesen hat. Für eine Entscheidung darüber, warum der Wirkungsgrad verschiedener Gaszusätze so ungleich ist, reicht das vorliegende Versuchsmaterial noch nicht aus. Dagegen scheint es wohl verständlich, daß beim Zusammenstoß eines erregten Hg-Atoms mit einem anderen Hg-Atom die Verhältnisse für einen solchen Übergang besonders günstig liegen: denn hier besteht nicht nur die Möglichkeit, für das primär erregte Atom in den metastabilen Zustand herabzufallen, sondern ebensowohl kann auch das stoßende Atom in diesen Zustand emporgehoben werden.

Nach den Woodschen Beobachtungen ist unter den erwähnten Versuchsbedingungen, schon wenn der Partialdruck des N₂ nur etwa 0,1 mm beträgt, die Absorption der Linie 4047 im Hg-Dampf deutlich erkennbar, bei 2 mm Stickstoffdruck wird sie außerordentlich intensiv, um dann bei noch höheren Drucken eine stark unsymmetrische Verbreiterung zu erleiden. Die Absorptionslinien des metastabilen Hg-Atoms sind aber nicht Resonanzlinien, wie das für die vom metastabilen Zustand des Orthoheliums ausgehenden Linien der Fall war, weil aus den durch sie erreichten höheren Quantenzuständen 2³S₁ und 3³D das Leuchtelektron unter Strahlung auch auf andere Bahnen, insbesondere 2³P₁, und von da nach 1¹S₀ zurückspringen kann (Abb. 15). Wohl aber müssen alle jene Linien jetzt bei der Erregung mit der Gesamtstrahlung des Hg-Bogens in der Fluoreszenz sehr stark an Intensität gewinnen, deren Emission von Bahnen ausgeht, die durch Absorption aus dem metastabilen Zustand 2³P₀ direkt oder indirekt erreicht werden. Die Tab. 6 gibt einen Teil der von WOOD mitgeteilten

Tabelle 6. Intensitätssteigerung von Hg-Fluoreszenzlinien infolge von N₂-Zusatz bei Erregung mit der Gesamtstrahlung eines Hg-Bogens.

Endbahn	2 ³ P ₂		2 ³ P ₁		2 ³ P ₀	
	λ	κ	λ	κ	λ	κ
2 ³ S ₁	5461	32	4358	16	4046	8
3 ³ S ₁	3344	5	2894	8	2753	16
3 ³ D ₁ + 3 ¹ D ₂ ³⁾	3663	4	3131	16	2967	4
3 ³ D ₂	3654	1	3125	2	—	—
3 ³ D ₃	3656	16	—	—	—	—

Ergebnisse wieder; dabei bedeuten die Zahlen unter κ das Verhältnis, in dem die Intensität einer Linie anstieg, wenn bei sonst konstanten Versuchsbedingungen dem Quecksilberdampf von Zimmertemperatur Stickstoff von etwa 2 mm Druck zugesetzt wurde.

Um die Intensitätsverhältnisse wirklich vergleichen zu können, muß man berücksichtigen, daß in dem an metastabilen Atomen reichen Dampf die für diesen Zustand charakteristischen Absorptionslinien, also die Linien der letzten Vertikalkolonne, sehr stark reabsorbiert werden und infolge dieser sekundären Schwächung sicher mit viel zu kleinem κ in der Tabelle erscheinen. Das gilt aber bestimmt nicht für die Linien der zweiten Vertikalkolonne, da im Gegenteil die Atome im 2³P₁-Zustand durch die Zusammenstöße an Zahl verlieren. So bleibt es unverständlich, warum in einer Horizontalreihe die κ-Werte der ersten und zweiten Kolonne nicht nur so ganz verschieden sind, sondern daß diese Unterschiede sogar noch beim Übergang von einer Horizontalreihe zur anderen im entgegengesetzten Sinne liegen können: man würde zunächst erwarten, daß die relative Intensität aller Linien, die aus demselben Anfangszustand heraus

nisse wirklich vergleichen zu

¹⁾ R. W. WOOD, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 106, S. 679. 1924; Phil. Mag. (6) Bd. 50, S. 774. 1925.

²⁾ H. A. STUART, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 262. 1925.

³⁾ Vgl. Fußnote S. 494.

emittiert werden (also alle in einer Horizontalreihe der Tab. 6 erhaltenen Linien) konstant wäre, und daß, wenn durch irgendwelche Ursachen die Häufigkeit dieses Atomzustandes vermehrt wird, dies allen in Frage stehenden Linien im gleichen Maße zugute kommen sollte. So aber gelangt man wieder zu dem Schluß, der freilich wohl noch durch weitere Versuche bestätigt werden muß, daß die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs aus einem gegebenen Zustand noch von der Vorgeschichte der Erregung oder von der Anwesenheit eines fremden Gases abhängt. Tatsächlich ist nach WOOD bei Zumischung von CO oder He zum Hg-Dampf nicht nur die absolute Intensitätssteigerung eine viel geringere, sondern sie verteilt sich relativ ganz anders auf die einzelnen Linien, und zwar bei CO wieder anders als bei He. So wird z. B. für die dritte Horizontalreihe der Tab. 6 die Veränderung der Linienintensität in Tab. 7 verglichen für eine Beimischung 2 mm N₂, 0,2 mm CO und 5 mm He; schwache Abnahme der Helligkeit ist durch —, schwache Zunahme ($\alpha < 2$) durch + angedeutet.

Auch hier zeigt es sich wieder, daß die Wirkung von Zusammenstößen mit He-Atomen relativ am kleinsten ist. Dagegen kann infolge einer mehr sekundären Ursache durch Zusatz von Helium oder eines anderen Edelgases von hohem Drucke unter Umständen die Helligkeit der Resonanzlinie selbst auf ein Vielfaches vermehrt werden: im Spektrum der primären Hg-Bogenlampe ist nämlich die Resonanzlinie trotz aller Vorsichtsmaßregeln immer noch schwach umgekehrt, so daß das Intensitätsmaximum nicht in der Linienmitte liegt; wird also durch den Fremdgasdruck die Absorptionslinie des Hg im Resonanzgefäß verbreitert, so wird dadurch die Intensität der für die Erregung in Betracht kommenden Primärstrahlung und damit auch die Fluoreszenzhelligkeit vermehrt.

23. Veränderung der Joddampffluoreszenz durch Zusammenstöße. Der Erregungszustand der Joddampfbandenfluoreszenz besteht entsprechend dem Schema der Abb. 20 aus einer sehr großen Anzahl dicht beieinander liegender Energieniveaus, zwischen denen bei Abwesenheit äußerer Störungen Übergänge nicht möglich sind. Aber im Gegensatz zu den einatomigen Gasen ist hier ein Teil der Erregungsenergie, und zwar gerade der für die Bandenstruktur maßgebende, nicht durch die Elektronenkonfiguration bestimmt, sondern durch Rotation des Moleküls und durch Schwingungen der Atomkerne. Für diese ist unter allen Umständen nach den Gesetzen der klassischen Mechanik anzunehmen, daß sie sich bei Zusammenstößen mit anderen Atomen ausgleicht, und zwar unter Wahrung des Impulssatzes; d. h. die Wirkung sollte von der Masse des stoßenden Atoms abhängen. Hat aber erst infolge eines Zusammenstoßes ein erregtes Molekül seine Kernschwingungs- und Rotationsquantenzahl geändert, so wird beim darauffolgenden Elektronenrücksprung jedesmal eine andere als die sonst zu erwartende Resonanzserie ausgesandt werden; die Mannigfaltigkeit dieser neuen Resonanzserien, gegen welche bei wachsender Häufigkeit der Stöße die ursprünglich angeregte immer mehr zurücktritt, wird in ein Bandensystem übergehen, das an die vollständige, bei Erregung mit weißem Licht auftretende Fluoreszenzbande erinnert, allerdings im allgemeinen weniger kompliziert ist als diese. Schon bei einer Zumischung von 2 mm He zum Joddampf erscheinen tatsächlich zwischen den Linien des durch die grüne Hg-Linie angeregten Resonanzspektrums deutliche Banden, bei gesteigertem Partialdruck des He werden die neuen Banden immer zahlreicher und heller, bei 10 mm Heliumdruck ist von den primären Resonanzlinien nichts mehr in der Bandenfolge zu erkennen, die sich nun auch

Tabelle 7. Änderung der Linienintensität in der Hg-Fluoreszenz beim Zusatz verschiedener Gase.

λ	3663	3131	2967
N ₂	4	16	4
CO	—	+	5
He	—	1	1

bedeutend weiter nach Rot erstreckt als das ursprüngliche Resonanzspektrum (Abb. 24). Diese Intensitätsverschiebung nach Rot ist ebenfalls leicht verständlich, da die angeregten energiereichen J_2 -Moleküle in der Regel beim Zusammenstoß Energie an die He-Atome abgeben und somit für die Emission nur ein kleinerer $h\nu$ -Wert zur Verfügung steht als vor dem Zusammenstoß. Gleichwohl ist, da

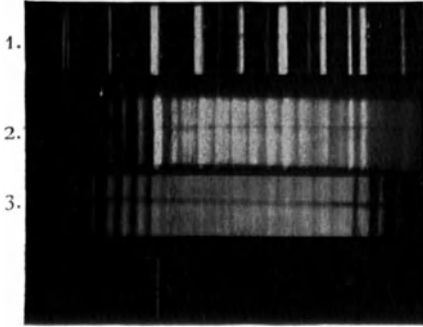


Abb. 24. Überführung des Joddampf-Resonanzspektrums in das Bandenspektrum durch He-Zusatz. 1. Reiner Joddampf. 2. 2 mm He. 3. 10 mm He.

ja weitaus der größte Teil der Erregungsenergie, der von dem auf eine höhere Quantenbahn gehobenen Leuchtelektron aufgenommen ist, bei dem Vorgang nicht in Mitleidenschaft gezogen wird, die Schwächung der Gesamthelligkeit der Joddampf-Fluoreszenz infolge der Zumischung von Helium nicht beträchtlich, noch bei 30 mm Heliumdruck ist, soweit die geänderte Farbe einen Vergleich gestattet, die Leuchtintensität nicht merklich herabgesetzt, selbst bei 80 mm, wo im Mittel jedes Molekül während seiner Erregungsdauer etwa 30 Zusammenstöße erleidet, ist die Fluoreszenz zwar vollständig ins Rot umgeschlagen, aber noch deutlich wahrnehmbar.

Beimischung anderer fremder Gase und schließlich Erhöhung des Joddampfdruckes selbst wirken ähnlich: auch hier treten bei monochromatischer Erregung zwischen den Resonanzlinien die Banden hervor, aber gleichzeitig wird, vor allem durch elektronegative Gase, aberauch schon durch die schwereren Edelgase, die totale Fluoreszenzhelligkeit viel stärker geschwächt.

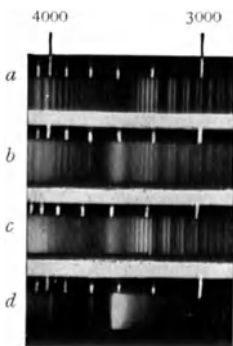


Abb. 25. Die diffusen Joddampfbanden bei verschiedenem Fremdgasdruck. a Fluoreszenz 0 mm N_2 . b Fluoreszenz 10 mm N_2 . c Elektrische Entladung 0 mm N_2 . d Fluoreszenz N_2 .

Die ultravioletten Resonanzspektren des Joddampfes verlieren durch Zumischung von Fremdgasen stark an Intensität, ohne daß jedoch ein Auftreten der vollständigen Banden zwischen den monochromatisch erregten Resonanzlinien zu erkennen wäre; dagegen treten gleichzeitig sehr bedeutende Intensitätsverschiebungen in den die ultraviolette Resonanz stets begleitenden diffusen Banden ein, wobei vor allem das langwellige Ende dieser Banden stark bevorzugt wird (vgl. Abb. 25): bei Drucken zwischen 15 und 50 mm N_2 oder He erscheinen zwischen 4000 und 4800 Å einige Teilbandengruppen, die vorher nur schwach angedeutet waren, immer deutlicher, sie sind selbst bei 760 mm Druck noch nicht verschwunden. Offenbar gelangen also infolge von Zusammenstößen die durch kurzwellige ultraviolette Einstrahlung erregten Jodmoleküle nicht in die benachbarten Energieniveaus, die einer bloßen Änderung der Rotations- oder Kernschwingungsquantenzahl entspricht, sondern sie werden vorzugsweise in jene sonst nicht näher bekannten Zustände überführt, in die sie auch mit kleinerer

Häufigkeit spontan gelangen können und aus denen heraus die Emission der diffusen ultravioletten Banden erfolgt. Daß ihrerseits die sonst gleichmäßige Reihe dieser Banden in ihren Teilen sehr ungleichmäßig durch Stöße zweiter Art ausgelöscht wird, beweist, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten bei Zusammenstößen von anderen Faktoren abhängt als die Wahrscheinlichkeit der spontanen Übergänge unter Strahlung.

24. Auslöschung der Fluoreszenz durch Stöße. Wenn man von Quecksilber absieht, dessen Resonanzstrahlung allein unter allen bisher untersuchten Beispielen

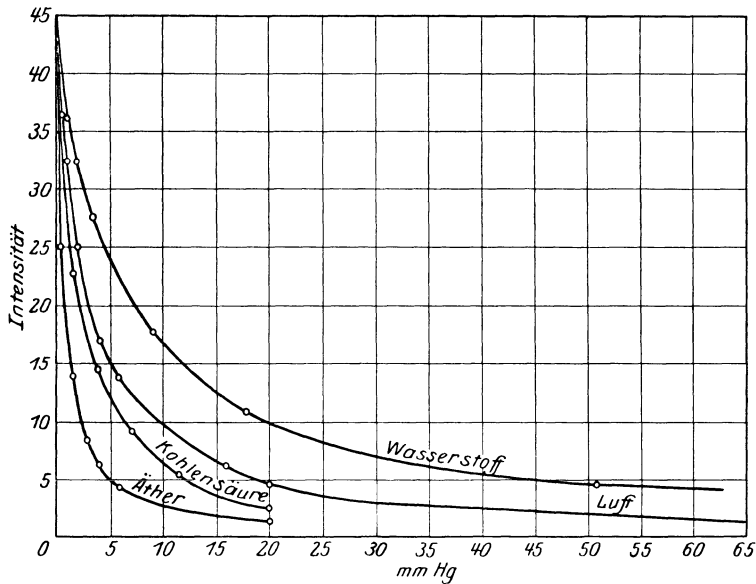


Abb. 26. Schwächung der Joddampffluoreszenz durch fremde Gase.

dadurch ausgelöscht werden kann, daß der Erregungszustand in den eng benachbarten metastabilen Zustand überführt wird, erfolgt eine starke¹⁾ Schwächung oder eine Vernichtung der Fluoreszenz nur dadurch, daß durch Zusammenstöße

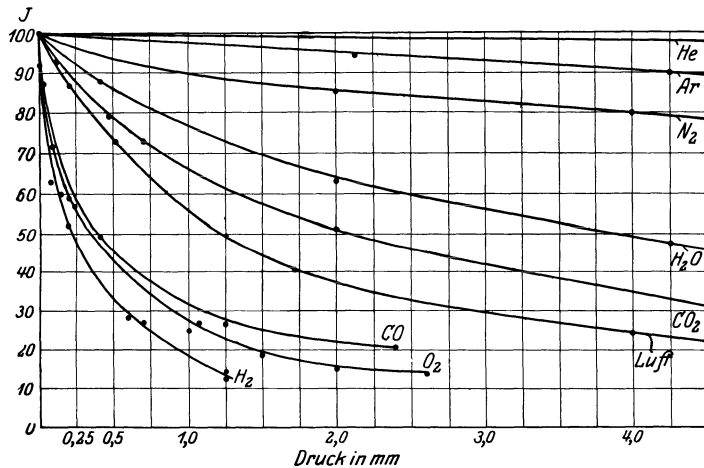


Abb. 27. Schwächung der Hg-Resonanzstrahlung durch fremde Gase.

den einzelnen erregten Atomen ihre Erregungsenergie entzogen wird: immer scheint dies bei Kollisionen mit stark elektronegativen Molekülen wie denen des Sauerstoffes einzutreten. WOOD hat die Abnahme der Joddampffluoreszenz bei Zusatz von Luft, H₂, CO₂ und Ätherdampf, STUART die Abnahme der Hg-Resonanzstrahlung sowohl bei Zusatz von Luft als auch von reinem Sauerstoff als Funktion des Fremdgasdruckes gemessen (Abb. 26 und 27). Nach einer von STERN und VOL-

¹⁾ Unberücksichtigt sollen durch diese Einschränkung jene Fälle bleiben, bei denen durch den Stoß das Atom oder Molekül in einem dicht benachbarten Zustand von nur wenig kleinerer Energie überführt wird.

MER durchgeführten Rechnung ist bei dem Druck, der die Fluoreszenzhelligkeit unter sonst konstant gehaltenen Bedingungen auf die Hälfte herabsetzt, und der darum als „Halbwertdruck“ bezeichnet wird, die mittlere Stoßzeit gleich der mittleren Lebensdauer der Moleküle im angeregten Zustand, wenn man voraussetzt, daß jeder Zusammenstoß wirklich auslöschend wirkt. Will man unter dieser Annahme einer 100prozentigen Ausbeute den von STUART experimentell gefundenen Halbwertdruck des O_2 in Einklang bringen mit der anderweitig bestimmten mittleren Verweilzeit der Hg-Atome im 2^3P_1 -Zustand ($\tau = 1,3 \cdot 10^{-7}$ sec), so berechnet sich daraus für die erregten Hg-Atome ein Durchmesser, der etwa 3,3mal so groß ist als der aus gaskinetischen Daten für die normalen Hg-Atome abgeleitete. Würde man im Gegenteil den letzteren in die von STERN und VOLMER aufgestellte Gleichung einsetzen, so würde man entweder zu längeren Abklingungszeiten gelangen, als es der Erfahrung entspricht, oder aber zu einer mehr als 100prozentigen Ausbeute an auslöschenden Stößen, was nicht möglich ist. Ähnliche Resultate erhielten STERN und VOLMER bei der Auswertung der an der Jodfluoreszenz durchgeführten Photometerkurven — auch hier muß man, um zu möglichen Abklingungszeiten zu gelangen, den erregten Molekülen größere Querschnitte zuschreiben als den unerregten.

Hat man auf diese Weise den Durchmesser der erregten Hg-Atome bestimmt, so läßt sich jetzt für alle anderen untersuchten Fremdgase aus den beobachteten Halbwertdrucken die mittlere Stoßzeit und somit auch die Ausbeute an auslöschenden Stößen berechnen; die Ergebnisse dieser Rechnung sind nach STUART in Tab. 8 zusammengestellt. Bei den Gasen vom Helium bis zum Stickstoff ist dabei offenbar fast ausschließlich die Überführung in den metastabilen Zustand maßgebend, beim CO spielt sie — freilich wohl nur mehr in geringem Grade — auch noch mit, während beim O_2 und H_2 nur die vollständige Energieübernahme durch die Fremdmoleküle Ursache für die Auslöschung sein dürfte. Während das für den sehr elektronegativen Sauerstoff mit allen sonstigen Erfahrungen im Einklang steht, liegen die Verhältnisse bei dem relativ wenig elektronegativen Wasserstoff prinzipiell anders. Wie CARIO und FRANCK¹⁾ gezeigt haben, entsteht bei diesem Vorgang atomarer Wasserstoff, d. h. die von den Hg-Atomen abgegebene Energie wird letzten Endes zur Dissoziation der H_2 -Moleküle verbraucht. Nach der ursprünglichen Ansicht der genannten Autoren sollte dieser Prozeß die unmittelbare Folge eines Zusammenstoßes sein, da die Dissoziationsarbeit des H_2 von ihnen kleiner angenommen wurde als die Erregungsenergie des Hg (nämlich 3,5 Volt gegenüber 4,9 Volt). Durch eine neuere Veröffentlichung von BONHOEFFER²⁾ ist aber ein derartig einfacher Verlauf des Energieaustausches unwahrscheinlich geworden, und so ist vielleicht die von COMPTON vorgeschlagene Erklärung in Betracht zu ziehen, wonach ein angeregtes Quecksilberatom mit dem Wasserstoffmolekül nach der Gleichung $Hg' + H_2 = HgH + H$ reagiert. Die stark auslöschende Wirkung des Wasserstoffes ist jedenfalls auf den Einzelfall der Hg-Resonanz beschränkt: die Natriumresonanzstrahlung z. B. wird durch Zumischung von H_2 nicht wesentlich geschwächt, hier bewirken Zusammenstöße der erregten Atome mit H_2 -Molekülen nur, wie wir sahen, eine eventuelle Überführung aus dem 2^2P_2 - in den 2^2P_1 -Zustand und umgekehrt. Dagegen verliert die D-Linienresonanz durch N_2 -Zusatz sehr an Helligkeit — vielleicht auch wieder infolge der Entstehung einer chemischen Verbindung.

In der letzten Kolonne der Tab. 8 ist das Quecksilber selbst eingesetzt: die Zahl, die nicht der Arbeit von STUART, sondern einer älteren Publikation von WOOD entstammt, ist insofern nicht mit den anderen vergleichbar, als hier

¹⁾ G. CARIO u. J. FRANCK, ZS. f. Phys. Bd. 11, S. 161. 1922.

²⁾ K. F. BONHOEFFER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 116, S. 391. 1925.

Tabelle 8. Schwächung der Hg-Dampf-Resonanzstrahlung durch Zumischung fremder Gase bei 20°.

Gas	He	Ar	N ₂	H ₂ O	CO ₂	CO	O ₂	H ₂	Luft	Hg
Halbwertdruck in mm Hg . .	ca. 760	240	30	4,0]	2,0	0,4	0,35	0,2	1,2	3
Zugehörige Stoßzeit × 10 ⁸ sec	0,003	0,02	0,13	1	2	8	10	7	—	1,5
Ausbeute an auslöschenden Stößen in Proz.	0,03	0,2	1,3	10	20	80	110	70	—	—
Helligkeit der Fluoreszenz bei $p = 1$ mm Hg in Proz. . .	>99	98	92	78	67	27	23	18	56	—

ja bei Erhöhung des Druckes sich gleichzeitig die Anzahl der fluoreszenzfähigen und absorbierenden Moleküle ändert und ferner weil die dem „Halbwertdruck“ zukommende Fluoreszenzhelligkeit nicht auf den sonst angenommenen Anfangswert (Hg-Dampf von 20° im Vakuum) bezogen ist, sondern auf die maximale Intensität der Oberflächenresonanz: sie wird bei einem Druck von 0,276 mm (Sättigungsdruck bei 100°) erreicht, wobei die nicht berücksichtigte Linienverbreiterung sicher eine wesentliche Rolle spielt. Gegenüber dieser maximalen Helligkeit ist die Stärke der Resonanzstrahlung bei 3 mm Hg-Dampfdruck (150°) auf die Hälfte, bei 76 mm (250°) unter den zehnten Teil herabgesunken, und bei 120 mm (270°) ist sie praktisch überhaupt nicht mehr nachweisbar. Die auslöschende Wirkung von Zusammenstößen angeregter Hg-Atome mit anderen Hg-Atomen ist nach dem eben Gesagten noch größer, als es dem in der Tabelle angeführten Halbwertdruck entspricht; daß es sich dabei in der Hauptsache um die Überführung in den metastabilen Zustand handeln dürfte, wurde schon erwähnt; daneben kommt wohl auch noch die Bildung angeregter Hg₂-Moleküle¹⁾ in Betracht²⁾.

Bei der Schwächung der Joddampffluoreszenz durch Fremdgase kommt ein neuer Gesichtspunkt hinzu, insofern es möglich ist, daß die energiereichen erregten Moleküle durch Zusammenstöße dissoziiert werden können; das tatsächliche Vorkommen eines solchen Prozesses ist aber experimentell nicht nachgewiesen. Tab. 9 gibt für einige dem J₂ zugemischte Gase die Halbwertdrucke; für die Verhältnisse bei Erhöhung des Joddampfdruckes selbst gilt mit gewissen Einschränkungen das über den Hg-Dampf Gesagte, so daß auch hier die Werte nicht genau vergleichbar sind. Im übrigen bedarf das Verschwinden der Joddampffluoreszenz bei relativ geringer Erhöhung der Dampfdichte im Hinblick auf den stark elektronegativen Charakter des J₂ keiner besonderen Erklärung; so versteht man auch, warum in dem noch stärker elektronegativen Brom über-

¹⁾ Vgl. weiter unten Ziff. 18.

²⁾ Ein Phänomen, das nach unserer heutigen Kenntnis nicht mit der Lichterregung durch Einstrahlung direkt zusammenhängt, muß hier noch erwähnt werden, weil es von Wood ursprünglich als eine direkte Überführung der Resonanzstrahlung in selektive Reflexion gedeutet wurde, die durch sehr große Dichte der erregten Atome verursacht sein sollte. Wood wies nach, daß bei Temperaturen bzw. Dampfdichten, bei denen die Hg-Resonanzstrahlung schon ganz ausgelöscht war, das auf eine eben begrenzte Hg-Dampfschicht auffallende Licht der Wellenlänge 2536,7 nach den Gesetzen der geometrischen Optik gespiegelt wird; tatsächlich ist, wie RUMP zeigen konnte, eine solche reguläre Reflexion allerdings mit schnell abnehmender Intensität bis zu weit tieferen Temperaturen zu verfolgen, bei denen sie neben der diffusen Resonanzemission beobachtet werden kann. Es handelt sich dabei augenscheinlich um einen Vorgang, der auf den hohen Brechungsindex des Hg-Dampfes in unmittelbarer Nähe seiner Absorptionslinie zurückzuführen und nach den Gesetzen der klassischen Optik durchaus zu erwarten ist, in vollständiger Analogie etwa mit den Oberflächenfarben von Farbstoffen; seine Erklärung im Sinne der Quantentheorie begegnet den gleichen Schwierigkeiten wie diejenige aller anderen Dispersionsphänomene. Historisch bemerkenswert ist es, daß Wood beim Suchen nach dieser von ihm erwarteten Erscheinung die Resonanzstrahlung entdeckte.

haupt nur bei allen kleinsten Dampfdichten Fluoreszenz zu beobachten ist. Bei solchen Molekülen reicht offenbar die auslöschende Wirkungssphäre weit über das Molekularvolumen im Sinne der kinetischen Gastheorie hinaus.

Tabelle 9. Schwächung der Joddampf-Fluoreszenz durch fremde Gase.

Gas	Ar	H ₂	Luft	CO ₂	Äther	Cl ₂	J ₂
Halbwertdruck in mm Hg	7	6	2,1	1,2	0,3	0,2	0,2

25. Sensibilisierte Fluoreszenz. Die Übertragung der Erregungsenergie auf ein anderes Atom bei einem Zusammenstoß läßt sich dann am eindeutigsten verfolgen, wenn dabei das stoßende Atom seinerseits in einen erregten Zustand versetzt wird, aus dem heraus es die übernommene Energie als Strahlung der ihm charakteristischen Frequenzen emittieren kann. Für diesen Vorgang haben CARIO und FRANCK die Bezeichnung „sensibilisierte Fluoreszenz“ geprägt.

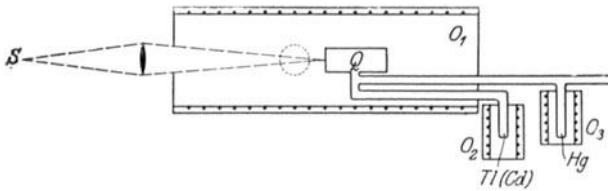


Abb. 28. Versuchsanordnung zur Erregung sensibilisierter Fluoreszenz.

Vermutlich tritt ein solcher Prozeß sehr häufig ein, wenn Resonanzstrahlung in Dämpfen von relativ hohem Druck erregt wird, da ja nach dem früher Gesagten Energieübertragung durch Stöße zweiter Art desto größere Wahrscheinlichkeit be-

sitzt, ein je geringerer Teil dabei in Wärme überführt werden muß: diese Bedingung ist in dem angegebenen Fall am vollständigsten erfüllt, doch läßt sich solche tertiäre Erregung von Resonanzstrahlung, die durchaus parallel mit der tertiären Erregung durch Reabsorption verläuft, experimentell kaum von dieser unterscheiden: auch die Vernichtung einer ursprünglich etwa vorhandenen Polarisationsvorzugsrichtung ist beiden Vorgängen gemeinsam. Ist dagegen dem primär erregten Dampf eine andere Atomsorte beigemischt, die Anregungsstufen von geringerer Energie besitzt, als es dem $h\nu$ -Wert des eingestrahlten Lichtes entspricht, so werden nun die betreffenden Linien der Fremdatome in der Emission auftreten. Dabei lassen sich über die wahrscheinliche Energieverteilung auf die einzelnen Linien der sensibilisierten Fluoreszenzstrahlung folgende durch das Experiment bestätigte Aussagen machen: Linien, deren Erregungsenergie der primär eingestrahlten sehr nahe liegt, sollten sich zwar am leichtesten anregen lassen, werden aber gleichwohl nur mit geringer Intensität beobachtet, wenn sie Absorptionslinien des zugemischten Dampfes sind; denn dessen Dampfdruck muß, damit Zusammenstöße mit primär erregten Atomen wahrscheinlich sind, nicht zu niedrig gewählt werden, und so werden diese Frequenzen im Dampf stark reabsorbiert. Das gilt dagegen nicht für Linien, deren Emission entweder nicht auf den normalen Zustand der unerregten Atome zurückführt, die also keine Absorptionslinien sind, oder bei deren Erregung ein relativ großer Energieüberschuß bleibt: dieser wird dann durch Dopplereffekt eine starke Linienverbreiterung hervorrufen, wie das früher bei der ultravioletten Anregung der D-Linien schon besprochen wurde.

Die sensibilisierte Fluoreszenz ist von CARIO zuerst entdeckt worden, als er dem durch die Resonanzlinie $2536,7 \text{ \AA}$ erregten Hg-Dampf Thalliumdampf zumischte; um die Drucke der beiden Dämpfe unabhängig regulieren zu können, besaß das elektrisch heizbare Beobachtungsgefäß zwei Ansatzrohre, die mit

metallischem Hg bzw Tl beschickt waren und deren Temperatur durch gesonderte Öfen erhöht werden konnte (Abb. 28); dabei entsprach der Dampfdruck des Hg einer Sättigungstemperatur von 100° . Auch sonst ist bis jetzt sensibilisierte Fluoreszenz in ganz gleichartiger Versuchsanordnung anscheinend nur bei Erregung mit der Hg-Resonanzlinie beobachtet worden; es gelang dies außer für Tl noch für Ag, Cd¹⁾, Pb, Bi²⁾, Jn, die Alkalimetalle³⁾ und gewisse Banden des Wasserdampfes⁴⁾, während Versuche über die sensibilisierte Anregung anderer Bandenspektren [Antimon, Arsen⁵⁾] zu keinem positiven Resultat führten.

In der sensibilisierten Fluoreszenz des Thalliums besitzt die Resonanzlinie 2768 Å ($3^2D_1 - 2^2P_1$; vgl. hierzu das Niveauschema der Abb. 17, S. 497), deren Erregungsenergie von 4,6 Volt gegenüber den 4,9 Volt der Hg-Linie nur einen Überschuß von 0,3 Volt freiläßt, infolge von Selbstabsorption im Dampf sehr kleine Intensität, während die andere Resonanzlinie 3776 Å ($2^2S_1 - 2^2P_1$), gleichfalls eine intensive Absorptionslinie des Thallium, deren sehr viel geringere Anregungsenergie aber nur 3,3 Volt beträgt, infolge starker Dopplerverbreiterung nur wenig absorbiert wird und sehr kräftig im Fluoreszenzspektrum erscheint. Dies liegt nicht etwa daran, daß aus unbekanntem Gründen durch Stöße zweiter Art die Tl-Atome nur selten in den 3^2D_1 -Zustand überführt wurden; denn die Linie 3529, deren Emission gleichfalls von diesem Zustand ihren Ausgang nimmt (Abb. 17), die aber im Thalliumdampf bei mittleren Temperaturen kaum absorbiert wird, ist in der sensibilisierten Fluoreszenz ungefähr ebenso kräftig vertreten wie die gleichfalls nach 2^2P_1 führende, von 2^2S_1 ausgehende Linie 5350. Daß die relativ kleine Intensität der Thalliumresonanzlinie 2768 wirklich den hier angegebenen Grund hat, lehrt auch das Beispiel des Indiums, dessen Spektrum vollständig den gleichen Bau hat wie das des Thallium, jedoch merklich nach größeren Wellenlängen zu verschoben ist: dies bedeutet aber, daß die analogen Niveaus geringerer Energie zu ihrer Anregung bedürfen; es bleibt jetzt auch bei Erregung der Resonanzlinie $3^2D_1 - 2^2P_1$ ($\lambda = 3039$ Å) ein hinreichender Energieüberschuß, um sie in der Emission stark verbreitert erscheinen zu lassen, und so tritt diese Linie denn im sensibilisierten Fluoreszenzspektrum des Indiums mit einer Intensität auf, die hinter derjenigen der stärksten Linien nicht viel zurückbleibt. Als Beispiel für einen typischen Fall sensibilisierter Fluoreszenz sind die von DONAT bei Erregung mit der Hg-Resonanzlinie beobachteten Linien des

Tabelle 10. Spektrum der sensibilisierten Fluoreszenz des Indiums bei Erregung mit der Hg-Linie 2537.

Wellenlänge in Å	Intensität (geschätzt)	Term- bezeichnung	Wellenlänge	Intensität (geschätzt)	Term- bezeichnung
4511	sehr stark	$2^2S_1 - 2^2P_2$	2837	stark	
4102	stark	$2^2S_1 - 2^2P_1$	2754	(durch Hg-Linie verdeckt)	
3259 } 3256 }	sehr stark (nicht getrennt)	$3^2D_1 - 2^2P_2$ $3^2D_2 - 2^2P_2$	2715	schwach	$3^2S_1 - 2^2P_1$
3039	stark	$3^2D_1 - 2^2P_1$	2710	stark	$4^2D_2 - 2^2D_2$
2957	schwach		2602	sehr schwach	$4^2S_1 - 2^2P_2$
2933	stark	$3^2S_1 - 2^2P_2$	2560	schwach	$4^2D_1 - 2^2P_1$
			2523 } 2521 }	sehr schwach nicht getrennt	$5^2D_1 - 2^2P_2$ $5^2D_2 - 2^2P_2$

¹⁾ G. CARIO u. J. FRANCK, ZS. f. Phys. Bd. 17, S. 202. 223. 1923.

²⁾ H. KOPFERMANN, ZS. f. Phys. Bd. 21, S. 316. 1924.

³⁾ A. ELLETT, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 10, S. 427. 1925.

⁴⁾ R. W. WOOD, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 106, S. 679. 1924.

⁵⁾ K. DONAT, ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 345. 1920.

Indiums in Tab. 10 und Abb. 29, schematisch in Abb. 30 wiedergegeben; in der letzteren sind nur die Übergänge durch ausgezogene Linien gekennzeichnet, die unter den angegebenen Versuchsbedingungen auf der photographischen Platte erscheinen.

Bei höheren Temperaturen im Beobachtungsraum können durch einen Zusammenstoß mit einem erregten Hg-Atom auch Linien angeregt werden, deren Anregungsenergie über derjenigen der Hg-Linie liegt, falls nämlich die kinetische Energie der stoßenden Atome ausreicht, um den fehlenden Energieüberschuß zu liefern. Es besteht

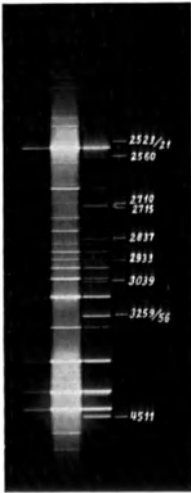


Abb. 29. Spektrum der sensibilisierten Fluoreszenz des Indiums bei Erregung mit der Hg-Linie 2536,7.

hier eine gewisse Analogie mit dem Hervortreten antistokesscher Glieder in den Resonanzspektren des Joddampfes bei hoher Temperatur. Eine Andeutung dieses Effektes findet sich bereits in dem mitgeteilten Spektrum des Indiums, dessen letzte Linien ja kurzwelliger sind als die Hg-Resonanzlinie; die gleiche Erscheinung findet sich beim Thallium wieder; doch können in diesen beiden Fällen sich die Atome schon im Wärmegleichgewicht teilweise in den etwas energiereicheren 2^2P_2 -Zuständen befinden, so daß beim Zusammenstoß mit dem Hg-Atom dann doch nur dessen Erregungsenergie übertragen zu werden brauchte. Beim Cd dagegen

ist diese Möglichkeit nicht vorhanden; wenn auch hier Linien im Spektrum der sensibilisierten Fluoreszenz vorkommen, deren Anregungsenergie den $h\nu$ -Wert des eingestrahlt Lichtes übersteigt, so muß sicher die gesamte Energie gleichzeitig bei einem Zusammenstoß dem Cd-Atom zugeführt werden. Tatsächlich findet man, wenn die Temperatur im Beobachtungsraum auf 800° gebracht wird, wenschon mit sehr kleiner Intensität die Linien des Cd-Tripletts, $5086-4800-4678 \text{ \AA}$ deren Ausgangsbahn 2^3S_0 einer Anregungsspannung von 6,3 Volt entspricht; daß der Energieüberschuß von 1,4 Volt wirklich der Wärmebewegung entstammt, wird dadurch bestätigt,

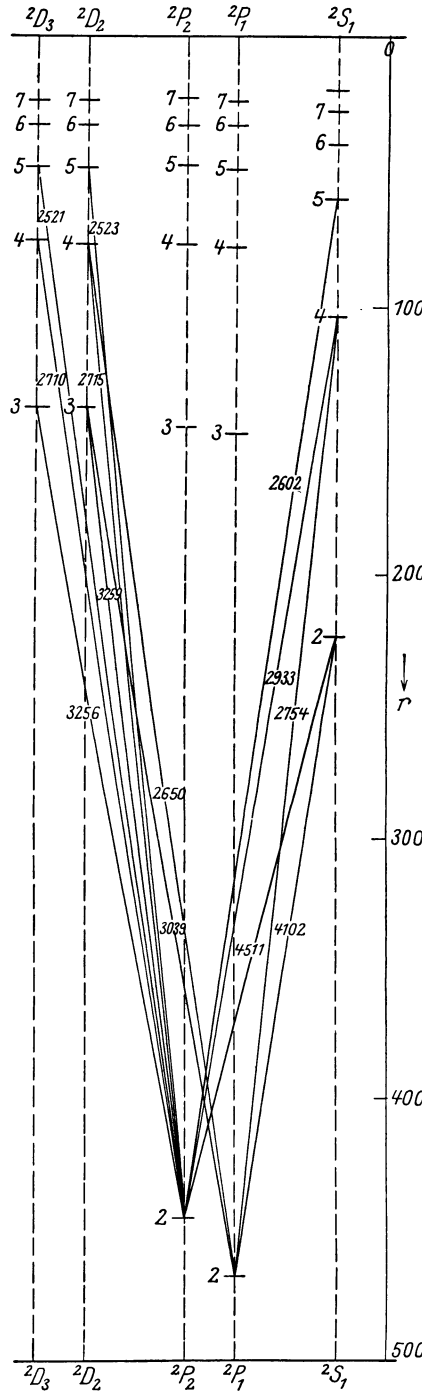


Abb. 30. Serienschema des Indium-Bogenspektrums.

daß das Triplett verschwindet, wenn bei konstant gehaltenem Dampfdruck (d. h. bei konstant gehaltener Temperatur des Ofens O_2) die Temperatur im Beobachtungsraum nur 400° beträgt; die stets nur geringe Intensität des Triplett ist selbstverständlich, da auch bei 800° die mittlere kinetische Energie der Atome nur 0,12 Volt beträgt, also Stöße, bei denen ein Energieüberschuß von 1,4 Volt zur Verfügung steht, nur sehr selten sind.

Bei der Beobachtung der anderen erwähnten Fälle von sensibilisierter Fluoreszenz sind über die Bestätigung des hier mitgeteilten hinaus neue Tatsachen nicht zutage getreten. Sehr wichtige Ergebnisse haben dagegen die Untersuchungen von DONAT über die Beeinflussung der sensibilisierten Fluoreszenz durch den Zusatz fremder Gase zu einem Hg-Tl-Dampfgemisch ergeben; einen Teil der aus diesen Ergebnissen zu ziehenden Schlüsse haben wir allerdings bereits vorweg genommen. Beimischung von Ar oder N_2 schwächt die Hg-Resonanzstrahlung, indem durch Zusammenstöße die angeregten Atome in den metastabilen Zustand

überführt werden; die metastabilen Atome sind gegen weitere Kollisionen mit Ar oder N_2 fast ganz unempfindlich, da sie an diese ihre Energie von 4,7 Volt nicht abgeben können, dagegen vermögen sie Thalliumatome genau ebensogut anzuregen wie die normalen erregten Hg-Atome im 2^3P_1 -Zustand. Die so erregten Thalliumatome

aber sind ihrerseits, da hier kein benachbarter metastabiler Zustand existiert und strahlungslose Überführung der totalen Erregungsenergie in Translationsenergie unwahrscheinlich ist, gegen Zusammenstöße mit Ar oder M_2 auch wieder relativ unempfindlich — allenfalls springt infolge einer solchen Kollision das Leuchtelektron, wenn es ursprünglich auf eine höhere Quantenbahn gehoben war, in eine benachbarte tiefere Bahn über (etwa von 4^2D_1 nach 3^2D_1), um dann die diesen entsprechenden Linien zu emittieren. Daher nimmt bei Zumischung von Ar oder N_2 , während die Hg-Resonanzlinie allmählich ganz verschwindet, auf deren Kosten mit wachsendem Fremdgasdruck die sensibilisierte Thalliumfluoreszenz bedeutend zu. Während aber die Intensität der von höheren Niveaus (4^2D_1 , 3^2S_1) ausgehenden Linien bald ein Maximum erreicht und dann wieder abfällt, übersteigt die Helligkeit der von 2^2S_1 ausgehenden Linien selbst bei 600 mm Argon noch um das 5- bis 8fache den Wert, den sie bei Abwesenheit eines Fremdgases besaßen (Abb. 31). Beachtenswert ist in Abb. 31 die wesentlich von den übrigen abweichende Intensitätskurve der Resonanzlinie 2768 \AA , die in den gewöhnlichen Aufnahmen der sensibilisierten Tl-Fluoreszenz wegen der starken Selbstabsorption nur sehr schwach erscheint: der langsamere, aber dafür sehr viel stetigere Anstieg ihrer Helligkeit ist offenbar darauf zurückzuführen, daß bei wachsendem Argondruck die Diffusionsgeschwindigkeit der metastabilen Hg-Atome sinkt, der ganze Vorgang sich somit in einer immer dünner werdenden Oberflächenschicht abspielt und daher die Intensitätsverluste durch Absorption geringer werden.

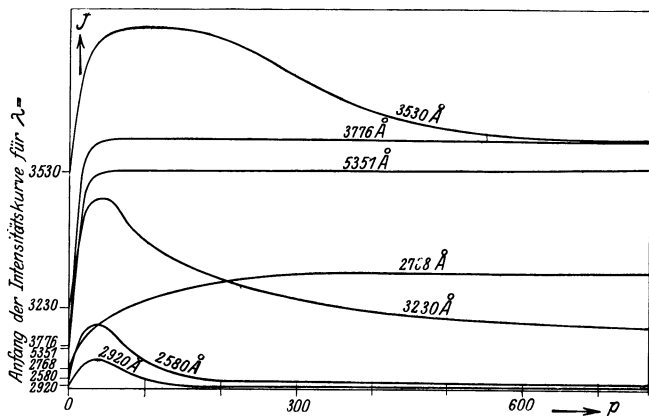


Abb. 31. Verstärkung der sensibilisierten Thalliumfluoreszenz durch Zusatz von Argon (p = Partialdruck des Ar).

Entsprechend der größeren spezifisch auslöschenden Wirkung des N_2 ist bei Stickstoffzusatz die Helligkeitsverstärkung in der Thalliumfluoreszenz etwas geringer als bei gleichen Ar-Drucken. Zusammenstöße mit H_2 -Molekülen überführen die angeregten Hg-Atome nicht in den metastabilen Zustand, sondern entziehen ihm die Erregungsenergie vollkommen; daher wird durch Zusatz von H_2 zu einem Hg-Tl-Dampfgemisch gleichzeitig mit der Hg-Resonanzstrahlung auch die sensibilisierte Fluoreszenz des Thalliums ausgelöscht. Dagegen wirkt wieder die Erhöhung des Hg-Dampfdruckes selbst gerade wie Vermehrung des Argonpartialdruckes: in gesättigtem Hg-Dampf von 250° ist, wie erwähnt, die Resonanzstrahlung schon fast ganz ausgelöscht, die Linien des beigemischten Tl-Dampfes aber sind nicht nur bei dieser Temperatur noch kräftiger als bei den Hg-Dichten, welche die Hg-Resonanzstrahlung am meisten begünstigen; sondern die Tl-Linie 3776 hat selbst bei einem Hg-Dampfdruck von über einer Atmosphäre (350°) noch nichts von ihrer Intensität verloren. Dabei braucht der Druck des Tl-Dampfes nur auf einigen hundertstel Millimetern gehalten zu werden, d. h. ein angeregtes Hg-Atom wird im Mittel erst nach über 10000 Zusammenstößen mit anderen Hg-Atomen auf ein Thalliumatom treffen. Aus diesen Beobachtungen wurde der früher erwähnte Schluß gezogen, daß das Verschwinden der Hg-Resonanzstrahlung bei hohen Hg-Dampfdrucken gleichfalls durch die Bildung metastabiler Atome verursacht wird.

26. Nur durch Zusammenstöße ausgelöste Photolumineszenz (Photochemilumineszenz). Es bleiben noch einige Fälle zu erwähnen, bei denen durch Einstrahlung erregte Atome oder Moleküle infolge eines Zusammenstoßes eine Art chemischer Reaktion durchmachen und die energiereichen Reaktionsprodukte die aufgenommene Energie später ganz oder teilweise in Form von Strahlung wieder abgeben. Über den Mechanismus dieser Reaktionen ist über die Vermutung hinaus, daß überhaupt derartige Prozesse mit im Spiel sein dürften, kaum etwas bekannt, man muß sich im wesentlichen mit der Beschreibung der teilweise recht komplizierten Phänomene begnügen.

Die Hg-Fluoreszenz weist, sobald der Dampfdruck hinreichend hoch ist, eine Anzahl kontinuierlicher Banden auf, die im Absorptionsspektrum nicht vorkommen, deren Emission also nicht von der Rückkehr bereits anfänglich vorhandener Moleküle in ihren Normalzustand herrühren kann. Dieses Emissionsspektrum reicht vom Rot bis weit ins Ultraviolett, wo es in die frühere besprochenen Hg_2 -Molekülbanden übergeht, für das Auge erscheint es als ein weißliches Grün — es ist dasselbe Leuchten, daß häufig auch unter anderen Bedingungen, z. B. beim Schütteln von Quecksilber, in einem hochevakuierten Rohr beobachtet wird. Irgendeine Andeutung von Feinstruktur ist selbst bei stärkster Auflösung nicht zu erkennen, doch treten im schwächer exponierten Spektrogrammen eine Reihe von relativen Intensitätsmaximis bei 5500, 4850, 3300 und 2650 Å hervor. Bei Überhitzung des Dampfes verschwindet auch diese Bandenfluoreszenz, desgleichen bei Anwesenheit von atmosphärischer Luft, dagegen ist sie gegen Erhöhung des Hg-Dampfdruckes selbst weit unempfindlicher als die Resonanzstrahlung. Zur Erregung können alle Linien dienen, die in den den Hg_2 -Molekülen zugeschriebenen Banden absorbiert werden, doch ist die Intensitätsverteilung je nach der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes sehr ungleich. Wenn in der Primärstrahlung nur Wellenlängen < 1900 Å enthalten sind, erscheint in der Emission bei weitem vorherrschend die Bande bei 4850 Å; sind Linien oberhalb 2000 Å wirksam, so tritt das Maximum bei 3300 kräftiger hervor; Linien in der Umgebung von 2540 erregen die ganze Bande. Aber auch die Resonanzlinie 2536,7 vermag die Bandenemission hervorzurufen. In diesem letzten Falle zieht sich das Leuchtphänomen mit wachsendem Hg-Druck auf

einen kleinen Fleck in der Nähe der Eintrittsstelle des Primärlichtes zusammen; daß das sichtbare Quecksilberdampfleuchten wirklich mit der Überführung von Hg-Atomen in 2^3P_1 -Zustand verbunden sein kann, folgt auch aus einem Experiment von GROTRIAN¹⁾, wonach es stets auftritt, wenn Hg-Atome mit Elektronen von 4,9 Volt Geschwindigkeit bombardiert werden — es kommt dies in der bekannten Schichtenbildung der Glimmentladung in Hg-Dampf zum Ausdruck. Die Emission der fraglichen Hg-Banden kann also durch zwei ganz verschiedenartige Einstrahlungsprozesse ausgelöst werden: durch Absorption der Resonanzlinie in den Hg-Atomen, oder durch Bandenabsorption in den schon primär vorhandenen Hg₂-Molekülen. Die Emission scheint in beiden Fällen identisch zu sein, obwohl das vielleicht noch nicht ganz eindeutig feststeht und hier sogar gewisse Widersprüche in den Angaben der verschiedenen Autoren auffallen; sicher aber ist sie in keinem Fall eine einfache Umkehr der Absorption. Es muß sich vielmehr ein Zwischenprozeß einschalten, der in der Überführung des ersten durch die Einstrahlung hervorgebrachten Energiezustandes in einem metastabilen Zustand besteht. Schon HARTLEY²⁾ nämlich, der wohl die sichtbare Photolumineszenz des Hg-Dampfes als erster beschrieben hat, teilt mit, daß sie nur solange zu beobachten ist, als in einem mit Hg beschickten evakuierten Gefäß das Metall von einer kälteren Stelle nach einer wärmeren überdestilliert. Diese Beobachtung ist von WOOD, der HARTLEYS Arbeit anscheinend nicht kannte, bestätigt und erweitert worden: bei Erregung mit Licht der kurzwelligen Hg₂-Bande (Linie 1854 Å des Aluminiumfunken) ist die sichtbare Fluoreszenz sehr kräftig, wenn man das evakuierte Gefäß mit einigen Tropfen Hg als Bodenkörper allmählich auf über 200° erwärmt, sie verschwindet fast ganz, wenn die Temperatur einen konstanten Wert annimmt und kommt auch bei darauffolgender Abkühlung, wobei dasselbe Temperaturintervall durchlaufen wird, nicht wieder zum Vorschein; sie tritt aber sofort wieder auf, wenn man das gleichmäßig auf 200° gehaltene Gefäß an einer Stelle, nach der dann das Quecksilber überdestilliert, von außen um wenige Grad abkühlt, also ein Temperaturgefälle herstellt — nicht jedoch vorzugsweise in der Nähe des Punktes, wo das Hg sich infolge lokaler Abkühlung kondensiert, sondern im Gegenteil dort, wo Temperatur und Druck am höchsten sind und praktisch unverändert bleiben. Die Intensität der typischen Hg₂-Absorptionsbande bei 2540 Å wird durch diese kleinen Temperaturschwankungen nicht berührt, es wird also nicht etwa die Zahl der vorhandenen Hg₂-Moleküle beeinflusst, sondern diese werden nur in den Zustand gebracht, der schließlich zur Emission der sichtbaren Banden führt. Der zunächst so erreichte Zustand muß einen ziemlich hohen Grad von Stabilität besitzen; denn wenn man die Bandenfluoreszenz des Hg in einem von wärmerer zu kälterer Stelle überdestillierenden Dampfstrahl hervorruft, so wird sie durch die thermisch bewegten Moleküle von der Erregungsstelle weg mitgenommen; bei den Versuchen von PHILLIPS, dem Entdecker dieses Phänomens, beträgt die Länge der nachleuchtenden Säule 50 cm, was bei der unter seinen Versuchsbedingungen herrschenden Strömungsgeschwindigkeit einer Nachleuchtdauer von ca. 10^{-3} sec entspricht³⁾. Die Leuchtintensität wächst unter gleichzeitiger Herabsetzung der Dauer, wenn der Gasdruck erhöht wird, und zwar ist es dabei gleichgültig, ob ein fremdes indifferentes Gas — He,

¹⁾ W. GROTRIAN, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 148. 1923.

²⁾ O. N. HARTLEY, Proc. Soc. London (A) Bd. 76, S. 428. 1905.

³⁾ Auch bei elektrischer Erregung in einer Bogenlampe läßt sich der grünleuchtende Dampf aus dem eigentlichen Entladungrohr wegblasen, so daß die Lichtemission in einem feldfreien Raum, wo keine Neuerregung stattfinden kann, über eine meßbare Zeit hin fort-dauert.

N_2 , Luft — zugesetzt wird oder der Hg-Dampf selbst größere Dichte besitzt; man kann daraus schließen, das stets, auch bei relativ niedrigem Drucke, Zusammenstöße bei dem Phänomen eine ausschlaggebende Rolle spielen — erst durch sie müssen die vorher in einen metastabilen Zustand versetzten Hg_2 -Moleküle zur Bandenemission veranlaßt werden. Zur Erreichung dieses metastabilen Zustandes selbst sollte aber nach allen sonstigen Erfahrungen bereits ein erster Zusammenstoß des primär durch Einstrahlung erregten Atoms oder Moleküls notwendig gewesen sein. Die verstärkte Emission der Banden kann, ohne daß auch hier der Mechanismus recht verständlich wäre, durch Anwendung von Magnetfeldern ebenfalls verursacht werden.

Die Bandenemission ist stets, gleichviel, durch welche Primärstrahlung sie hervorgerufen wurde, von einer Aussendung der Resonanzlinie begleitet, und zwar geht die Intensität der einen bei Variation der Versuchsbedingungen parallel mit derjenigen der anderen; offenbar zerfällt bei der Störung des metastabilen Zustandes ein Teil der Moleküle unmittelbar in Atome, von denen das eine dann die Resonanzlinie ausstrahlt. TERENIN hat in einer kurzen Bemerkung gleichfalls bestätigt, daß die Emission der sichtbaren Banden nur an überdestillierendem Hg-Dampf zu beobachten ist und hat, ohne weitere Einzelheiten mitzuteilen, ein gleichartiges Verhalten der Cd-Banden angegeben. Die Versuche auf Cd-Dampf sind in neuester Zeit von POWER mit dem gleichen Resultat wiederholt worden¹⁾.

Im Joddampf erscheint bei Bestrahlung mit Licht der kurzwelligen Absorptionsbande, wenn das Beobachtungsrohr Stickstoff enthält, eine tiefgrüne Fluoreszenz, herrührend von einer etwa 200 Å breiten kanellierten Bande bei 5100 Å, die weder im reinen N_2 noch im reinen J_2 — auch nicht durch elektrische Entladung — erregt werden kann. Sie bildet sich schon bei einem N_2 -Partialdruck von wenigen Zentimetern deutlich aus und bleibt bis zum Atmosphärendruck und darüber hinaus voll erhalten; durch Anwesenheit anderer Gase (H_2 , O_2 , CO_2) wird sie nicht hervorgerufen; es scheinen somit durch Absorption kurzwelligen Lichtes angeregte J_2 -Moleküle mit dem N_2 irgendeine energiereiche Jodstickstoffverbindungen zu bilden, die — möglicherweise infolge eines nochmaligen Zusammenstoßes — die grüne Bande emittieren. Dies wäre somit ein Fall ausgesprochener Photochemilumineszenz, indem durch die Lichtabsorption das Zustandekommen einer chemischen Reaktion, dann aber durch diese Reaktion wiederum eine Lichtemission ausgelöst wird.

Noch hinsichtlich einer weiteren Bande hat OLDENBERG in der durch Linien der kurzwelligen Absorptionsbande erregten Joddampffluoreszenz gefunden, daß sie ebenfalls nur bei Zumischung fremder Gase auftritt, auch wieder vorzugsweise bei höheren Drucken, diesmal aber im wesentlichen unabhängig von der Natur des Gases (N_2 , H_2 , O_2 , Edelgase). Da die gleiche Bande bei elektrischer Erregung im J_2 -Dampf auch ohne Fremdgaszusatz beobachtet wird, gehört sie offenbar nicht einer neuen Jodverbindung zu; sondern das erregte Molekül wird durch die Zusammenstöße nur in einen Zustand überführt, in den es spontan nicht gelangen könnte — ein Vorgang, der also eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Prozeß hat, der zur Emission der sichtbaren Hg-Banden führt. Unter geeigneten Versuchsbedingungen läßt sich die neue J_2 -Bande zwischen 3455 und 3044 Å in eine große Zahl (44) Teilbanden auflösen, die nach kürzeren Wellenlängen zu immer enger zusammenrückend in ein kontinuierliches Band übergehen; der Abstand zwischen diesen Teilbanden (als Maß des zugehörigen Kernschwingungsquants) ist auch am langwelligen Ende der Gruppe viel kleiner als bei den Resonanzbanden des J_2 : $\Delta\nu \approx 95$ statt 217, was auf eine loser gebundene, d. h. ange-

¹⁾ A. D. POWER, Phys. Rev. (2) Bd. 26, S. 761, 1925.

regte Form des Moleküls hindeutet. Dies kann sich aber ebensogut auf den Anfangs- wie auf den Endzustand des Emissionsprozesses beziehen, da ja bei einer Erregung, die teilweise Zusammenstößen ihren Ursprung verdankt, auch der Anfangszustand der Emission durch eine Folge von Energieniveaus mit ungleicher Kernschwingungs- und Rotationsquantenzahlen gebildet sein kann. OLDENBERG schrieb zuerst dieses Spektrum der Wiedervereinigung von J-Ionen in J_2 -Molekülen zu, die durch den Zusammenstoß hochregten J_2 -Moleküle mit Fremdgasmolekülen dissoziiert sein sollten. Da aber das Vorkommen freier Jodionen unter den fraglichen Verhältnissen sich nicht nachweisen ließ, mußte er seine Hypothese dahin umändern, daß durch Zusammenstöße erzwungene, sonst verbotene Übergänge die Moleküle in einen Zustand gelangen lassen, der auch von thermisch oder durch elektrische Entladung dissoziierten Molekülen im Laufe der Wiedervereinigung erreicht wird. Ein Nachleuchten ist dabei nicht nachweisbar.

e) Fluoreszenz und Phosphoreszenz organischer Verbindungen.

27. Unterschiede gegenüber der Resonanzstrahlung von Atomen und einfachen Molekülen. Historisch¹⁾ ist das Phänomen der Fluoreszenz als der Aussendung andersfarbigen Lichtes unter der Wirkung einer einfallenden Primärstrahlung zuerst an Lösungen gewisser Pflanzenauszüge (Roßkastanie, *Lignum nephriticum*) beobachtet worden. Heute ist die Fluoreszenzfähigkeit als charakteristische Eigenschaft außerordentlich zahlreicher organischer Stoffe, vor allem aromatischer Verbindungen, bekannt. In mehrfacher Hinsicht ist die Fluoreszenz derartiger sehr komplizierter Moleküle von der Resonanzstrahlung ein- oder zweiatomiger Dämpfe verschieden: 1. Der Leuchtprozeß spielt sich in Teilen des Moleküls ab, die gegen äußere Störungen weitgehend geschützt sind, und wird daher durch enge Nachbarschaft fremder Moleküle wenig beeinträchtigt, wie das bis zu einem gewissen Grade auch schon für die in Ziff. 26 des vorigen Abschnittes behandelten Fälle von Fluoreszenz galt. Jetzt aber überdauert die Leuchtfähigkeit nicht nur eine Reihe von Zusammenstößen, wie sie etwa durch Zumischung eines Fremdgases zu einem lumineszierenden Dampf verursacht werden, sondern sie bleibt auch noch in kondensierten Systemen, in flüssigen Lösungen sowohl als im festen Zustande erhalten. Bis in die letzte Zeit hinein galt sogar im allgemeinen der Lösungszustand als Vorbedingung für die Fluoreszenzfähigkeit der Körper dieser Klasse; erst ganz neuerdings ist durch systematische Untersuchung von Dämpfen aromatischer Verbindungen der Nachweis geführt worden, daß dies nicht zutrifft, und so ist es gelungen, an Stelle der komplizierteren Bedingungen die möglichst einfachen Verhältnisse, unter denen Lumineszenz erregt wird, festzustellen. 2. Der Zusammenhang zwischen der Frequenz der primären und der sekundären Strahlung ist bei weitem nicht mehr so einfach; dies ließe sich noch im Sinne des Früheren erklären, da unter den bestehenden Druckverhältnissen immer durch Stöße zweiter Art oder sonstige äußere Störungen der Erregungszustand vor Eintritt der Emission verändert werden kann — etwa wie bei der Überführung des J_2 -Resonanzspektrums in das Bandenspektrum durch Heliumzusatz. Aber auch zwischen dem gesamten Absorptions- und Emissionsspektrum ist häufig gar keine oder nur eine sehr unklare Beziehung zu erkennen — der Emissionsprozeß ist also nie eine einfache Umkehrung des Absorptionsprozesses. 3. Der Erregungszustand ist zunächst nicht metastabil, oder zum mindesten diese Metastabilität müßte durch äußere Zusammenstöße

¹⁾ Wegen historischer Einzelheiten sei auf die sehr ausführliche Einleitung des von H. KONEN verfaßten Kapitels über Fluoreszenz in KAISERS Handb. d. Spektroskopie IV noch einmal besonders hingewiesen.

immer überwunden werden; denn an Dämpfen oder an Flüssigkeiten mit großer Molekülbeweglichkeit ist die Lichtemission immer ganz momentan: weder ergab die Methode von PHILLIP eine Mitnahme des Leuchtphänomens in überdestillierendem Anthrazen oder Rhetendampf, noch konnte durch eine der unter Ziff. 3 beschriebenen, zum Teil noch weit empfindlicheren Versuchsanordnungen je eine Leuchtdauer festgestellt werden, die größer wäre als die bei atomaren Vorgängen ($\approx 10^{-8}$ sec). Dies scheint gegen die sonst wohl diskutabile Hypothese zu sprechen, daß die Erregung in einer vollständigen Abtrennung eines Elektrons, also in einer lichtelektrischen Wirkung besteht: bei so schnellem Ablauf dürfte sich der ganze Vorgang doch im Innern eines Moleküls abspielen. Sobald die molekulare Beweglichkeit herabgesetzt wird, sei es, daß man die leuchtfähigen Moleküle in zähflüssige oder feste Lösungen einbettet oder daß man an sich schon feste Substanzen untersucht, geht die Fluoreszenz in Phosphoreszenz über. Schon in noch tropfbaren zähen Flüssigkeiten, wie wasserfreiem Glyzerin, ist unter Umständen eine gewisse Zunahme der Nachleuchtdauer vorhanden; entzieht man einer gelatinösen Farbstofflösung allmählich ihren Wassergehalt, so wird die Abklingungsperiode immer größer; sie wächst noch, wenn man durch Übergang zu tieferen Temperaturen die Wärmebewegung weiter herabsetzt — im übrigen ist sie stets aber auch in hohem Grade von der besonderen Natur des Lösungsmittels abhängig. Dabei handelt es sich um die gleichen Emissionsbanden, die allenfalls durch die besonderen Versuchsbedingungen spektral ein wenig verschoben werden; über das daneben noch vorkommende Auftreten neuer Banden, das hier zunächst nicht interessiert, wird in anderem Zusammenhang zu berichten sein. Es muß hier also doch durch die Erregung ein in gewissem Sinne metastabiler Zustand erreicht werden, insofern als die Wahrscheinlichkeit zur Rückkehr in den Normalzustand, an sich offenbar klein, durch die äußeren Bedingungen stark erhöht werden kann. Es wäre natürlich denkbar, daß während in den flüssigen Lösungen ebenso wie im Gas der Vorgang wirklich ganz im Molekülinnern und dann momentan verläuft, im festen Zustand eine vollständige Abtrennung des Leuchtelektrons, ein innerer lichtelektrischer Effekt also, zustande kommt, und daß dessen Rückkehr infolge der mehr oder weniger großen Diffusionsgeschwindigkeit der Elektronen eine entsprechende Zeitabhängigkeit aufweist. Doch liegt für die hier in Betracht kommenden festen Substanzen noch keinerlei für eine solche Deutung sprechendes Material vor.

28. Die Fluoreszenz des Benzols. Es möge zunächst das Benzol als einfachster und dabei am vielseitigsten untersuchter Vertreter der hier zu behandelnden Gruppe fluoreszierender Verbindungen mit größerer Ausführlichkeit besprochen werden. Das Absorptionsspektrum des Benzoldampfes besteht aus einer komplizierten kanellierten Bandengruppe im Ultraviolett. Schon früher aus den Arbeiten HARTLEYS bekannt, ist diese Bandengruppe durch HENRI¹⁾ vollständig in Linien aufgelöst und analysiert worden. Sie ist aus acht Banden mit ziemlich scharf definierten kurzwelligen Kanten zusammengesetzt, deren jede aus einer Anzahl von Teilbanden besteht, die ihrerseits in zahlreiche Linien zerfallen. Der ganze Komplex läßt sich gut durch eine Gleichung der auch sonst für Banden charakteristischen Art darstellen:

$$\nu = \nu_0 + a p - (a' p' + b' p'^2) - \alpha (m^2 - m'^2) \\ | : p, p', m = 0, 1, 2, 3 \dots; \quad m' = m \pm 1 : |,$$

wobei allerdings, um alle Linien zu erfassen, vier verschiedene eng beisammenliegende Grundfrequenzen ν_0 angenommen werden müssen ($\nu_0^I = 37703$;

¹⁾ V. HENRI, Journ. de phys. et le Radium (6) Bd. 3, S. 181. 1922.

$\nu_0^{\text{II}} = 37613$, $\nu_0^{\text{III}} = 37494$, $\nu_0^{\text{IV}} = 37426$), so daß es sich also um die Überlagerung von vier Bandengruppen zu handeln scheint, in denen teilweise die Konstanten nicht ganz gleiche Werte besitzen. In Anbetracht der relativ großen Kompliziertheit des Benzolringes wäre es sicher nicht zu verwundern, wenn die Energieniveaus der unerreten und erreten Elektronenbahnen, deren Differenz ja für die Größe von ν_0 maßgebend ist, eine noch weit größere Mannigfaltigkeit besäßen. Auch sonst sind ja die Möglichkeiten für Differenzierung der Energieniveaus in einem aus so vielen Atomen aufgebauten Molekül so vielfach, sowohl was die Schwingung der einzelnen Atomkerne oder ganzer Atomkomplexe gegeneinander, als was die Rotation des Moleküls um verschiedene Trägheitsachsen betrifft, daß an eine wirklich physikalische Deutung des Spektrums noch nicht herangegangen werden kann und es sogar wenig wahrscheinlich ist, daß die angegebene einfache Gleichung wirklich zur vollkommenen Darstellung ausreicht. Tatsächlich haben verschiedene Autoren die Formel auf ganz ungleiche Weise interpretiert. Während das letzte Glied, das die Feinstruktur der Bande wiedergibt, von der Molekülrotation herrühren soll, schreibt MARSH¹⁾ die beiden Konstanten a und a' zwei verschiedenen Grundschwingungen der Kerne im unerreten Molekül zu; dagegen soll nach KAHLER²⁾ die eine dem unerreten, die andere dem erreten Molekül angehören, in dem einen Zustande (a) soll die Bindung nahezu harmonisch sein, weshalb das in p quadratische Glied fehlt (vgl. hierzu Abb. 20, S. 498). Die Kernschwingungsdifferenzen in den beiden Erregungszuständen würden sich hier dann allerdings um sehr große Beträge unterscheiden; für die am besten ausgebildete Bandenserie schreibt sich nämlich die obige Gleichung:

$$\nu = 37494 + 921,4p - (159p' + 2p'^2) - 2(m^2 - m'^2),$$

wo also $a = 921,4$ und $a' = 159$ ist.

Entgegen früheren Angaben³⁾ läßt sich durch Einstrahlung von kurzwelligem Licht im Benzoldampf Fluoreszenz hervorrufen, deren Spektrum dem der Absorption weitgehend analog ist⁴⁾: es besteht ebenfalls aus einer Folge gleichartig gebauter Banden; die diese bildenden Teilbanden sind bis jetzt noch nicht in Linien aufgelöst worden; sie stellen eine Fortsetzung der Absorptionsbanden dar, derart, daß die langwelligsten Banden der Absorption mit den kurzwelligsten der Emission koinzidieren. In diesem den beiden Spektren gemeinsamen Gebiet findet somit Selbstumkehr statt, wodurch die Intensitätsverteilung zwischen den einzelnen Teilbanden, die sich außerhalb des Selbstumkehrgebietes in jeder Bande mit großer Regelmäßigkeit wiederholt, starke Verschiebungen erleidet. Tab. 11 bringt in den zwei ersten Horizontalreihen die Bandenkanten der beiden Dampfspektren; für $p = +2$ und $p = +1$ sind die Fluoreszenzbanden nur schwach ausgebildet, vor allem fehlen infolge von Selbstumkehr die kurzwelligsten Teilbanden, so daß die Bandenkanten etwas nach größeren Wellenlängen zu verschoben erscheinen. Die Fluoreszenzbanden lassen sich unter Weglassung des für die Feinstruktur maßgebenden letzten Gliedes durch dieselbe Gleichung darstellen wie die Absorption, wobei von der gleichen Grundfrequenz ν_0 ausgegangen wird, aber fast ausschließlich negative p -Werte vorkommen; überdies hat wohl die Konstante a' die gleiche Größe wie früher, der Konstanten a aber, die in erster Linie die Schrittweite zwischen den aufeinanderfolgenden Banden bestimmt, muß ein anderer Zahlenwert gegeben werden.

$$\nu = 37494 + 987,3p - (159p' + 2p'^2).$$

¹⁾ J. K. MARSH, Phil. Mag. (6) Bd. 49, S. 1206. 1925.

²⁾ H. KAHLER, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 266. 1925.

³⁾ Vgl. z. B. E. DICKSON, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 10, S. 166. 1912.

⁴⁾ MCVICKER u. J. K. MARSH, Journ. chem. Soc. Bd. 183, S. 642 u. 817. 1923.

Tabelle 11. Absorptions- und Fluoreszenzspektra des Benzols in verschiedenen Zuständen.

(Wellenlängen der kurzwelligen Bandenkanten in Å.)

	p	+7	+6	+5	+4	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3	-4	-5	
Dampf	Abs. Fl.	2275	2324	2363	2416	2471	2528 2541	2589 2602	2667 2667		2739	2815	2895	2980	3065
Verdünnte Lösung in Alkohol	Abs. Fl.	(2290?)	2330	2378	2428	2485	2547	2698	2681						
	Abs. Fl.							2599	2679	2754	2827	2910	(3005?)		
rein	flüssig	Abs. Fl.	2297	2346	2385	2438	2493	2550	2612	2689					
	fest	Abs. Fl.							2686	2761	2837	2920			
Progressive Phosphoreszenz - 180° (alkoholische Lösung)		3390	3520	3650	3800	3970	4130	4290							
		3406	3570	3710	3850	4020	4190	4350							

Der Übergang von positivem zu negativem p beim Übergang vom Absorptions- zum Emissionsspektrum würde, wenn die mitgeteilten Gleichungen wirklich über einen rein formalen Charakter hinaus die physikalischen Vorgänge im Sinne der LENZschen Theorie deuten sollen, besagen, daß die Kernschwingungsenergien sowohl beim Absorptions- wie beim Emissionsprozeß immer zunehmen sollten. Diese Tatsache ebenso wie die Änderung der Schrittweite sind heute wohl noch kaum verständlich, aber darum besonders bemerkenswert, weil beide sich nicht nur bei anderen aromatischen Verbindungen, sondern genau ebenso auch bei einer ganz verschiedenartigen Gattung fluoreszierender Moleküle, den festen Uranylsalzen, wiederfinden.

Die Fluoreszenz des Benzoldampfes kann mit jeder Linie angeregt werden, die dem Absorptionsgebiet angehört, es gelangt daher ganz unabhängig von der Wellenlänge des Primärlichtes dasselbe vollständige Bandenspektrum zur Emission, das auch durch elektrische Entladungen hervorgerufen werden kann. Dies läßt sich entweder dadurch erklären, daß im Molekülinnern sich zwischen Absorption und Emission stets ein unbekannter Übertragungsmechanismus einschaltet, der die aufgenommene Energie statistisch auf alle möglichen erregten Zustände verteilt; oder aber die Überführung von einem wohldefinierten monochromatisch erregten Endzustand in die zufällige Verteilung auf alle möglichen Zustände geschieht durch Stöße 2. Art. Die Fluoreszenz des Benzoldampfes — und auch der im folgenden noch zu besprechenden Benzolderivate — ist nämlich fast ausschließlich bei Drucken untersucht worden, bei denen die weitaus größte Zahl der erregten Moleküle vor dem Eintritt der strahlenden Emission Zusammenstöße erleiden müssen; und unter diesen Bedingungen wurde das Fluoreszenzspektrum bei Erregung mit Fe- oder Hg-Bogen, mit Zn-, Sn-, Al-Funken oder auch mit Teslaentladung als identisch gefunden. Bei sehr niedrigen Dampfdrucken dagegen ($p < 1$ mm, unter -20°) zeigt das Fluoreszenzspektrum bei Erregung mit der Hg-Linie 2537 eine ganz andere Intensitätsverteilung, die, da die Veränderungen auch in den Banden auftreten, wo die Selbstumkehr keine Rolle spielen kann, sicher nicht nur auf die verminderte Wirkung der letzteren geschoben werden kann¹⁾: viele der sonst kräftigsten Banden fehlen jetzt ganz, während sonst schwächere Banden relativ größte Intensität besitzen, das Maximum der Helligkeit ist nach Banden kleinerer Wellenlänge verschoben. Dieser Befund spricht wohl eher für die Richtigkeit der zweiten oben angegebenen Eventualität; doch sind andererseits klare Beziehungen zwischen der erregenden

¹⁾ P. PRINGSHEIM u. A. REIMANN, ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 115. 1924.

Frequenz und den vorzugsweise herausgehobenen Banden, nach Art eines Resonanzspektrums nicht zu erkennen. Mit zunehmendem Dampfdruck, wohl auch bei Zumischung fremder Gase von nicht zu hohem Druck kommt unter sonst konstant gehaltenen Erregungsbedingungen immer deutlicher das totale Bandenspektrum in der Emission zum Vorschein.

Die Benzoldampffluoreszenz ist gegen Zusammenstöße — außer mit stark elektronegativen Molekülen — im übrigen ziemlich unempfindlich: wohl wird sie durch Luft von Atmosphärendruck ausgelöscht; Erhöhung des Benzoldampfdruckes selbst dagegen von 25 mm (bei 0°) bis 350 mm (bei 75°) bringt kaum eine merkliche Veränderung hervor, wenn man davon absieht, daß bei großer Dampfdichte das erregende Licht in einer sehr dünnen Schicht ganz absorbiert wird und daher nur eine Oberflächenfluoreszenz beobachtet werden kann. Die Fluoreszenzfähigkeit bleibt aber auch noch erhalten, wenn das Benzol nicht als Dampf, sondern gelöst in den verschiedensten Flüssigkeiten (Wasser, Alkohol, Äther, Penthan, Hexan, CCl₄ usw.) untersucht wird; nur ist dann gleichmäßig in Absorption und Emission die Auflösung der Banden in Teilbanden verwischt; eine Andeutung von Struktur bleibt insofern erhalten, daß alle Banden der Gruppe, am kurzwelligen Ende ganz ähnlich wie im Dampf ziemlich scharf begrenzt, nach

längeren Wellen zu ein sekundäres Maximum aufweisen, das sich im Dampfspektrum ebenfalls wiederfindet, und dann langsam abfallen. Sämtliche Banden sind, wie aus Tabelle 11 ersichtlich, ein wenig nach dem sichtbaren Spektrum hin verschoben, die Größe dieser Verschiebung hängt von der Natur des Lösungsmittels, mindestens ebensoviel aber von der Konzentration des Benzols in der Lösung ab. Tatsächlich ist bei sehr großer Verdünnung in Alkohol die Lage der Banden fast genau mit derjenigen im Dampf zusammenfallend, und die Verschiebung wird erst mit wachsendem Benzolgehalt stärker. Die Zahlen der dritten und vierten Horizontalreihe in Tabelle 11 können daher, wie die Tabelle 12 nochmals illustriert, keine allgemein strenge Gültigkeit beanspruchen.

Die Helligkeit des Leuchtens nimmt anfangs parallel mit der Intensität der Absorptionsbanden zu, erreicht aber bei einer Konzentration von etwa 0,2% ein Optimum und nimmt später wieder ab. Im reinen flüssigen Benzol ist die Fluoreszenz nur eben noch in den kräftigsten Banden nachweisbar, die gleichzeitig sehr unscharf und verwaschen werden. Läßt man jedoch das Benzol, dessen Schmelzpunkt bei +5° liegt, das sich aber leicht auf 0° unterkühlen läßt, bei dieser Temperatur auskristallisieren, so treten die Banden in alter Schärfe und mit einer Intensität, die etwa dem Optimum der verdünnten Lösung gleichkommt, wieder hervor. Gleichzeitig ist nun auch phosphoroskopisch ein Nachleuchten zu konstatieren. Kühlt man schließlich das feste Benzol auf die Temperatur der flüssigen Luft ab, so zerfallen die Lumineszenzbanden in sehr ausgeprägte diskrete Maxima, die, ohne die ganze Vielfältigkeit der Teilbanden im Spektrum des Dampfes zu besitzen, doch sehr stark an diese erinnern¹⁾. Man muß wohl vermuten, daß auch bei noch tieferen Temperaturen und bei hinreichendem Auflösungsvermögen des Spektralapparates niemals die volle Feinstruktur der Dampf-Emissionsbanden am Kristall zu beobachten sein wird, die ja von der Molekülrotation herrühren soll, sondern daß sich das Spektrum auf die sog.

Tabelle 12. Kurzwellige Kanten der kräftigsten Benzolfluoreszenzbanden in alkoholischer Lösung.

Benzolkonzentration (Volumenprozent)	Wellenlänge in Å		
	4	2679	2753
12	2682	2755	2831
30	2684	2759	2832
100	2686	2761	2836

¹⁾ A. REIMANN, Dissert. Berlin 1926.

0-Banden ($\phi = 0$ in der Gleichung S. 527) zusammenziehen wird. Das Aussehen der drei kräftigsten Banden ist nach Lage und geschätzter relativer Intensitäts-

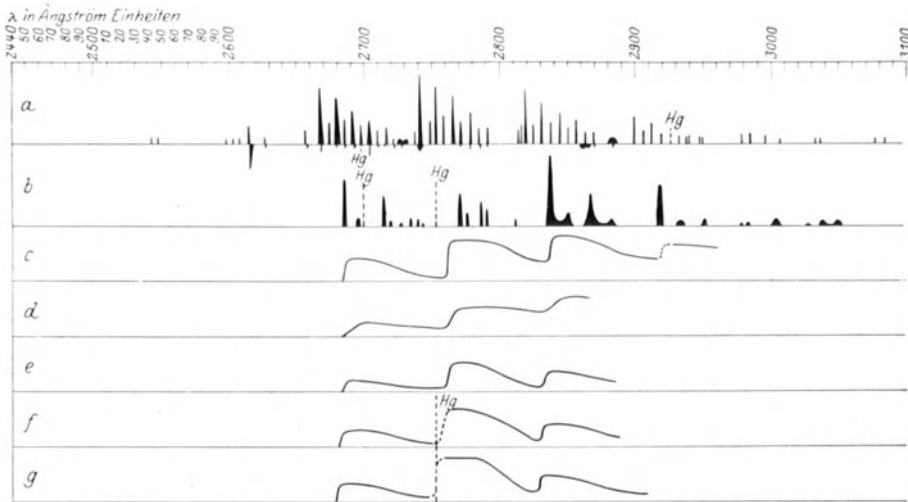


Abb. 32. Fluoreszenz des Benzols bei Erregung mit weißem Licht. a Dampf (nach unten: die bei Erregung mit 2537 auftretenden Banden). b fest bei -180° . c fest bei 0° . d flüssig bei 0° . e 30 proz. Lösung in Alkohol. f 12 proz. Lösung in Alkohol. g 4 proz. Lösung in Alkohol.

verteilung schematisch in Abb. 32 für die verschiedenen Zustände des Benzols wiedergegeben, einige dieser Spektren sind in Abb. 33 nach photographischen Aufnahmen reproduziert.

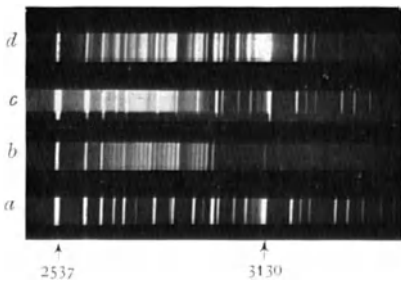


Abb. 33. a Hg-Bogenspektrum. b Fluoreszenzspektrum des Benzoldampfes, c des festen Benzols bei 0° , d bei -180° .

29. Spektren einfacher Benzolderivate.

Die nächsten Abkömmlinge des Benzols verhalten sich, was ihre Absorptions- und Fluoreszenzspektren angeht, dem Benzol selbst sehr ähnlich. Für die weitaus meisten Substanzen liegen allerdings bis jetzt nur Beobachtungen an verdünnten Lösungen vor, doch sind einige von REIMANN auch in reinem festen Zustande untersucht worden, während J. K. MARSH und seinen Mitarbeitern in den beiden letzten Jahren an Dämpfen gewonnenes ziemlich reiches Material zu verdanken ist. Die Dampf-Fluoreszenzspektren von Toluol, den Xylenen, Äthylbenzol, Indol, Mesithylen, Anilin, Diäthylamin und zahlreichen anderen Verbindungen sind von ihnen aufgenommen worden. Substanzen, wie Naphthylamin, die in Lösung fluoreszieren, als Dämpfe aber nicht, scheinen danach ziemlich selten zu sein. Die Dampfspektren der einfachsten Verbindungen, des Toluols z. B. oder der Xylole, schon viel weniger des Phenols, fallen nach Lage und Abstand der Teilbanden fast mit dem des Benzols zusammen; doch ist selbst beim Toluol schon ein sehr viel kräftigerer kontinuierlicher Hintergrund vorhanden, und die an sich weniger intensiven Teilbanden sind daher nur noch in kleinerer Zahl auszumessen. Bei den schwerer substituierten Derivaten verfließen dann die Teilbanden in der Regel vollständig bei gleichzeitiger Verschiebung des Gesamtspektrums nach größeren Wellen-

längen. So gibt z. B. Anilindampf zwischen 2900 und 3900 Å eine Fluoreszenz-emission, deren Spektrum sich wenigstens am kurzwelligen Ende noch in eine größere Anzahl von Einzelbanden auflösen läßt, während die sehr kräftige Fluoreszenzbande des Diäthylanilindampfes (zwischen 3100 und 4100 Å) keinerlei Struktur mehr erkennen läßt. Ähnlich wie Substitution scheint auch Kondensation mehrerer Benzolringe zu wirken; zum mindesten sind auch die schon länger bekannten bis ins Sichtbare reichenden Banden des dreikernigen Anthrazens nicht weiter auflösbar (vgl. Tab. 13). Zu den anscheinend dem Benzolring

Tabelle 13. Kanten der Fluoreszenzbanden des Anthrazens in verschiedenen Zuständen.

als Dampf (fest)	3900	4150	4320	—	—
in Alkohol gelöst	4050	4275	4540	4820	—
rein (fest)‡	4250	4495	4745	4930	5300

angehörenden, nur durch die Einflüsse chemischer Bindung modifizierten Banden treten häufig noch ganz neue, offenbar einem anderen Mechanismus zuzuschreibende Gruppen in anderen Spektralbereichen, so wird vor allem bei vielen Derivaten noch eine reichgegliederte Bandengruppe im Blau beobachtet, daneben zwei diffuse Banden im Grün, die allerdings durch Einstrahlung in viel geringerem Maße zu erregen sind als durch elektrische Entladung.

Allgemein verschieben sich für alle aromatischen Substanzen ebenso wie beim Benzol die Fluoreszenzbanden nach größeren Wellenlängen, wenn man vom Dampf zur flüssigen oder festen Lösung übergeht, sie verschieben sich weiter im gleichen Sinne, mit wachsender Konzentration in der Lösung, die Helligkeit der Fluoreszenz sinkt in der reinen Flüssigkeit auf ein Minimum (untersucht für die drei Xylole und Kresol) und wird für die reinen Körper im kristallisierten Zustand wieder beträchtlich. Die Auflösung der Banden in Teilbanden bei -180° ist außer am Benzol noch sichergestellt worden am p-Xylol und am Naphthalin. Für das letztere sind alle unter verschiedenen Versuchsbedingungen beobachteten Fluoreszenzspektra, von denen einige erst in weiterem Zusammenhang zu besprechen sein werden, in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14. Lumineszenzspektra des Naphthalins (Bandenkanten).

Absorption in Alkohol und Bor- saure	Fluoreszenz			Borsäurephos- phor + 20 bis - 45°	Progressive Phosphor, in Al- kohol - 185°	Lösungs- spektrum in Chlorbenzol - 185°	„Hauptspek- trum“, Phos- phoreszenz - 185°
	in Alkohol (+20°)	rein fest + 20°	rein fest - 185°				
2540				4650—4750	4660 4770	4730	
2660							
2770				4830	4830	4830	
2960							
300	300			4980—5100	5000 5080	5050 5100	
304	3046						
307	3098			—	5200	5170	
315	3142	3163				5230	
320	3190	3214	3220 3233	5400—5500	5400—5500	5400 5450	5426
		3235	3276 3303				
		3292	3328			5570	5580
		3340	3375 3400			5650	5620
		3386	3433				5760
		3447	3464 3491				5900
		3498	3563				6010
		3558	3603				6170
		3627?	3629				6320
		3654?	3711 3742				6490

Überdies treten aber bei tiefen Temperaturen noch neue Bandengruppen in den Fluoreszenzspektren vieler aromatischer Verbindungen auf, die viel weiter ins Sichtbare sich erstrecken und ebenfalls eine ziemlich ausgebildete Struktur besitzen; sie sind — vielleicht nicht ganz glücklich — von GOLDSTEIN, der sie zuerst beobachtete, Vorspektra genannt werden, weil sie bei der ursprünglich von ihm angewandten Erregung durch Kathodenstrahlen eben unter deren Wirkung schnell verschwanden und einem anderen Typus von Emissionsspektren Platz machten. Sie erscheinen aber genau in derselben Weise bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (Filterultraviolett) und sind dann durchaus beständig. Obwohl eine nähere Entscheidung noch kaum möglich ist, ist es wahrscheinlich, daß diese Vorspektra der festen Substanzen bei -180° den obenerwähnten blauen Bandengruppen der von MARSH untersuchten Dampfspektra entsprechen. Beide fehlen beim reinen Benzol, sind dagegen schon vorhanden bei Toluol, Xylol und zahlreichen einkernigen Benzolderivaten. Allerdings sind die blauen Banden der Dämpfe für alle diese Substanzen identisch, während in den Vorspektren die Lage der Einzelbanden für jede Verbindung eine etwas andere ist; doch erklärt sich das zwanglos durch die schon bekannte Tatsache, daß sich die Spektren stets beim Übergang vom dampfförmigen in den festen Zustand verschieben und daß die Größe der Verschiebung von der Natur der Substanz abhängig ist. Dagegen haben auch diese Vorspektra alle denselben Charakter, sie bestehen durchweg aus sechs Banden zwischen 4000 und 6000 Å, deren jede aus drei bis vier Teilbanden von verschiedener Breite und Helligkeit zusammengesetzt ist, so daß jede Bande in ihrer Struktur sich wiederholt. Die blauen Banden der Dämpfe konnten von MARSH noch weiter aufgelöst werden; Tab. 15 zeigt die kurzwelligen Kanten dieser Banden und diejenigen der Vorspektra von zwei Verbindungen nach GOLDSTEIN. Auch in den letzteren sind die im Violett und Blau gelegenen Banden, die im Dampf allein zur Beobachtung gelangten, weitaus am intensivsten, während die langwelligen nur sehr schlecht definiert sind, so daß die totale Fluoreszenz stets einen bläulichen Farbton hat. Bei Zimmertemperatur erscheinen die Vorspektra zuweilen (z. B. für die Metatoluylsäure) kontinuierlich, und erst bei tiefen Temperaturen zerfallen sie in diskrete Banden. Vorspektra von verwandtem Habitus, aber komplizierterem Bau fand GOLDSTEIN bei mehrkernigen Benzolderivaten — sie erstrecken sich meist bis weit ins Rot.

Tabelle 15. Kanten der blauen Fluoreszenzbanden einkerniger aromatischer Verbindungen in Å.

Dampfspektra	3940	4237	4595	4990	—	—
Vorspektra } Metatoluylsäure	3940	4260	4600	4970	5400	ca. 5900
bei -185° } Mesitylsäure	4000	4350	4700	5100	5450	ca. 5900

Wird ein aromatischer Körper längere Zeit der Einwirkung von Kathodenstrahlen ausgesetzt, so verschwindet in der Fluoreszenz bei tiefer Temperatur das Vorspektrum, und es tritt an seine Stelle eine Emission von ganz anderem Spektraltyp, die, weil sie auch bei fortgesetzter Kathodenbestrahlung beständig blieb und weil sie für jede Verbindung besonders charakteristisch erschien, von GOLDSTEIN ihr „Hauptspektrum“ genannt wurde. Zur weiteren Erregung der durch Elektronenbombardement umgewandelten Substanzen genügt dann wieder Licht der Wellenlänge 3000 bis 4000 Å. Die Hauptspektren sind durchweg unregelmäßig gebaut, bestehen aus einer großen Menge von Banden ungleicher Breite und Helligkeit, reichen wohl immer bis ins Rot, brechen aber meist im Blaugrün oder Blau scharf ab: über 4000 Å hinaus scheint nach dem Violett zu sich kein Hauptspektrum zu erstrecken. In Tab. 14 sind für das Hauptspektrum des Naphthalins mittlere Wellenlängen schmaler Einzelbanden ein-

getragen, nur die beiden fettgedruckten Zahlen bedeuten scharfe kurzwellige Kanten sehr heller Bandengruppen, die kurzwelligere der beiden (5420 Å) bildet gleichzeitig die Grenze des ganzen Spektrums. Worin die chemisch in keiner Weise unterscheidbare Modifikation der aromatischen Verbindungen besteht, der die Hauptspektren zugeschrieben werden müssen, ist nicht bekannt.

Alle Arten von Lumineszenzmission der reinen festen Substanzen treten als Phosphoreszenz auf, doch ist die Nachleuchtdauer selbst bei tiefen Temperaturen nur sehr kurz.

30. Fluoreszenz von Farbstofflösungen. Wesentlich anders als die bisher besprochenen Benzolderivate verhalten sich in ihren Fluoreszenzeigenschaften die komplizierteren Verbindungen, die in den älteren mehr qualitativen Arbeiten weitaus am häufigsten behandelt worden sind: die außerordentlich zahlreichen fluoreszenzfähigen Farbstoffe. In Dampfform sind diese Substanzen wenig untersucht, im festen Zustand aber fluoreszieren sie nicht¹⁾, nur in verdünnten Lösungen besitzen sie Leuchtfähigkeit, wobei das Lösungsmittel ebensowohl fest als flüssig sein kann. Nach G. C. SCHMIDT reicht bloße feine Verteilung, wie sie etwa bei der Adsorption an SiO₂ oder Kohle vorliegt, nicht hin, um die Farbstoffe photolumineszent zu machen; dem widerspricht allerdings eine Angabe von KAUTSKY und NEIZKE, die an SiO₂ adsorbiertes Eosin oder Rhodamin durch Licht zur Fluoreszenz erregen konnten²⁾. Dampft man eine verdünnte alkoholische Fluoreszeinlösung auf einer Glasplatte ein, so verliert sie ihr Fluoreszenzvermögen vollständig; läßt man dagegen mit der gleichen Lösung getränktes Fließpapier eintrocknen, so bleibt die Fluoreszenz mit voller Stärke erhalten: wieweit man in diesem Fall den Zustand noch als Lösung bezeichnen darf, sei dahingestellt.

Die Fluoreszenzbanden von Farbstofflösungen sind im allgemeinen breit und verwaschen; eine gewisse Beziehung zu den stets wieder nach kürzeren Wellen zu gelegenen Absorptionsbanden ist aber auch hier nicht zu verkennen. Wird die spektrale Lage der Banden durch das Lösungsmittel beeinflusst, dann gilt das im selben Maße für Emissions- und Absorptionsspektren. So rücken beim Uranin und Eosin — die als die am meisten untersuchten typischen Beispiele hier allein angeführt werden mögen — in beiden Spektren die Banden um den gleichen Betrag nach Rot, wenn man von wässrigen zu alkoholischen Lösungen übergeht. Bei genauer spektrophotometrischer Durchmessung ist in der Regel eine Andeutung von Struktur in den Banden zu konstatieren, die sich in Absorption und Fluoreszenz mehr oder weniger deutlich wiederholt: zwei stärkste Erhebungen in der Emissionskurve des Uranins (5350 und 5500 Å) entsprechen Maxima in der Absorptionsbande bei 4920 und 4710 Å sowie in der weiteren ultravioletten Bande bei 3200 und 2900 Å. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Eosin. Die Fluoreszenzfähigkeit scheint aber bei diesen Farbstoffen nicht nur an das Vorhandensein selektiver Absorptionsmaxima gebunden zu sein, sondern in einer theoretisch nicht näher zu definierenden Weise auch von der genaueren Form der Absorptionsbande abhängen zu können: die beiden deutlich getrennten Maxima in der langwelligen Absorptionsbande des Eosins (und genau ebenso des Uranins), die durch Pfeile bei *A* und *B* in Abb. 34 bezeichnet sind, besitzen bei großer Konzentration — 25 g auf 100 ccm Wasser —

¹⁾ Ganz allgemein gültige Regeln für die ungemein große Zahl der aromatischen Verbindungen lassen sich allerdings kaum aufstellen. So fluoresziert nach H. KAUFMANN das *p*-Dimethylamino- α -phenyl-zimtsäurenitril im festen Zustande prächtig gelbgrün, in Lösungen dagegen fast gar nicht. Für Indigoblau, Jodeosin und wenige andere finden KÖNIGSBERGER und KÜPFERER, daß sie auch als Dämpfe nicht fluoreszieren (Ann. d. Phys. Bd. 37, S. 638, 1912.)

²⁾ W. KAUTSKY u. O. NEIZKE, ZS. f. Phys. Bd. 71, S. 60. 1925.

annähernd gleiche Intensität; bei diesem hohen Farbstoffgehalt zeigt die Lösung keine Fluoreszenz. Bei wachsender Verdünnung wird die Fluoreszenz allmählich merklich, und gleichzeitig — ohne daß dies in der Färbung der Flüssigkeit zum Ausdruck käme — beginnt die Absorptionskurve, sich in ihrem Verlauf vollkommen zu ändern: das ursprünglich etwas stärker ausgeprägte Maximum bei *A* tritt gegen *B* immer mehr zurück (Kurve *b*), und in den hell fluoreszierenden Lösungen kleiner Konzentration ist es nur eben noch schwach angedeutet (Kurve *c*). Dabei nimmt in *B*, auf gleiche molare Konzentration umgerechnet (wie in der Abb. 34), die Absorption ganz beträchtlich (bis auf das Dreifache) zu, während für die Teilbande *A* das BEERSche Gesetz angenähert gilt¹⁾. In Azetonwasser (70% Azeton + 30% Wasser) behalten Eosin und Uranin bis zu den höchsten Konzentrationen ihr Fluoreszenzvermögen, und hier findet man auch stets den durch Kurve *c* in Abb. 34 gekennzeichneten Absorptionstypus. Umgekehrt ist neutrales

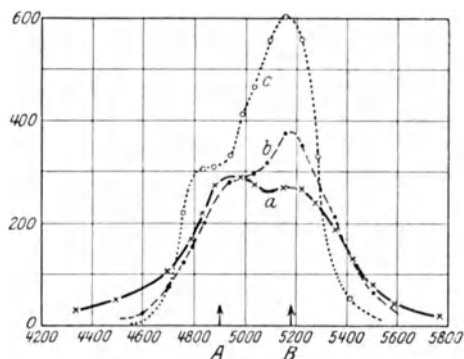


Abb. 34. Absorptionsbanden des Eosinatriums in wässriger Lösung bei verschiedenen Konzentrationen (auf gleiche Konzentration umgerechnet).

entweder leuchtfähig sind oder nicht und die eben auch durch ungleiche Absorptionsbanden ausgezeichnet sind.

31. Chemische Konstitution und Fluoreszenz aromatischer Verbindungen.

Nachdem als erster BALY — freilich von Voraussetzungen ausgehend, die nach unseren heutigen Anschauungen sicher nicht zutreffend sein können — nach Zusammenhängen zwischen den ultraroten Eigenschwingungen und den im Sichtbaren und Ultraviolett gelegenen Absorptions- und Fluoreszenzbanden aromatischer Verbindungen gesucht hat, wurden neuerdings derartige Beziehungen von MARSH aufgestellt, wonach im Sinne der HEURLINGER-LENZschen Bandentheorie die langwelligen Schwingungsfrequenzen als Schwingungszahldifferenzen zwischen den Einzelbanden in den kurzwelligen Bandengruppen wiederkehren sollen. Seine Berechnungen leiden jedoch unter der großen Unsicherheit in der Kenntnis der ultraroten Banden, die für die einfachsten Kohlenstoffverbindungen charakteristisch sind, und vor allem der Veränderungen, die die betreffenden Schwingungszahlen erleiden müssen, wenn die einfachen Verbindungen in größere Molekülkomplexe eintreten; daher muß er meist zu recht

¹⁾ Die Ungültigkeit des BEERSchen Gesetzes in dem Konzentrationsbereich, in dem das molekulare Fluoreszenzvermögen stark von der Konzentration abhängt, ist auch an anderen fluoreszierenden Farbstofflösungen beobachtet worden. Vgl. B. J. VAN DEN PLAATS Ann. d. Phys. Bd. 47, S. 457. 1915.

²⁾ Uranin ist das Natriumsalz des Fluoreszeins.

Fluoreszein²⁾ in nichtalkalischer alkoholischer Lösung überhaupt nicht fluoreszenzfähig, in solchen Lösungen ist die Absorption an sich gering, hat aber ganz den durch Kurve *a* wiedergegebenen Verlauf. Auch die ultravioletten Absorptionsbanden zeigen, je nachdem man es mit einer fluoreszierenden oder nichtfluoreszierenden Lösung zu tun hat, charakteristische Unterschiede. Dabei ist es jedoch nicht so, daß nur oder auch nur vorzugsweise in den besonderen für die fluoreszenzfähigen Lösungen charakteristischen Teilbanden (etwa *B* in Abb. 34) absorbiertes Licht fluoreszenzerrregend wirkte; es scheint vielmehr nur, daß sich, je nach den äußeren Bedingungen, Moleküle oder Molekülkomplexe bilden, die

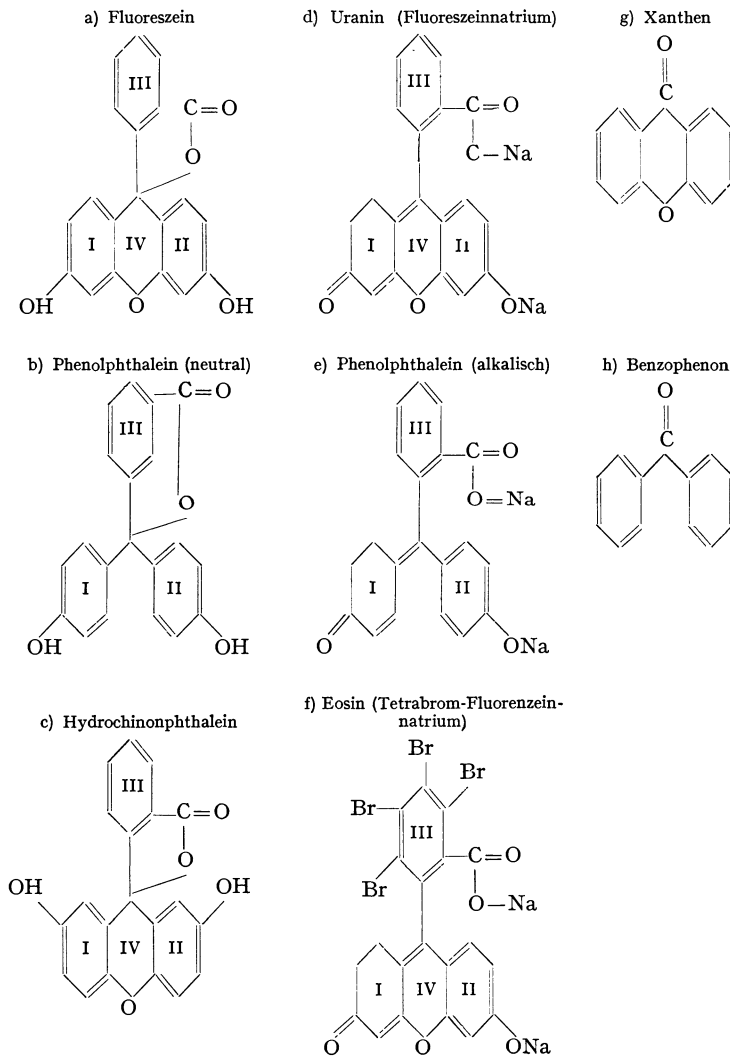
kühnen Extrapolationen und sonstigen Hypothesen seine Zuflucht nehmen, und seinen Überlegungen ist noch kaum mehr als die Bedeutung eines ersten Versuches beizumessen. So schreibt er die im Spektrum des Benzols und vieler seiner Derivate auftretende Frequenzdifferenz 159 cm^{-1} der C—C-Bindung zu, während die Frequenz 987 (vgl. die Formel S. 527) für C—H charakteristisch sein soll. Für beide Schwingungszahlen findet er, allerdings stark verzerrt durch die veränderte Stellung im Gesamtmolekül, analoge Werte im ultraroten Absorptionsspektrum des Äthylens. Ähnlich weist er die blauen Banden vieler Benzolabkömmlinge mit der Frequenzdifferenz $\frac{1}{\lambda} = 172\text{ cm}^{-1}$ (vgl. Tab. 15) dem C—O zu, da alle in Betracht kommenden Substanzen die C—O-Gruppe enthalten und andererseits COBLENTZ an derartigen Verbindungen eine ultrarote Absorptionsbande bei $5,8\ \mu$ ($\frac{1}{\lambda} = 172,5$) beobachtet hat, die nach seiner Meinung freilich von der Gruppe C—O₃ herrührt. Diese Fälle mögen als Beispiel genügen, die anderen von MARSH angegebenen Zuweisungen dürften auf noch wenig gesicherter Basis beruhen.

Auch früher schon hat es nicht an Forschern gefehlt, die — noch ohne den von der neueren Bandentheorie gelieferten theoretischen Ausgangspunkt — das Vorkommen einzelner Fluoreszenzbanden, noch mehr aber das Vorhandensein der Fluoreszenzfähigkeit selbst mit der Anwesenheit ganz bestimmter Atomgruppen im Molekül zu verknüpfen suchten. Da ihnen aber fast ausschließlich an Lösungen angestellte Beobachtungen zur Verfügung standen und das Lösungsmittel für das ganze Phänomen oft von ausschlaggebender Bedeutung ist, konnten auch nach dieser mehr phänomenologischen Methode nur sehr wenig zuverlässige Resultate gewonnen werden. Es lag nahe, die gleichen Systeme, welche für die in der Regel intensive Färbung der fraglichen Stoffe als Ursache gelten und in der Regel als „Chromophore“ bezeichnet werden, auch für die Fluoreszenz verantwortlich zu machen. Weil jedoch manche tief gefärbte Substanzen nicht zu fluoreszieren schienen, glaubte man neben dem Chromophor noch einen besonderen „Fluorophor“ (auch „Luminophor“) annehmen zu müssen, durch dessen spezifische Wirkung erst die eingestrahelte, im Chromophor absorbierte Lichtenergie wieder zur Emission gelangt. Solche Überlegungen sind z. B. von R. MEYER und von HUGO KAUFMANN ziemlich weitgehend durchgeführt worden¹⁾; nach ihnen sind typische Chromophore die Nitrosogruppe: —N=O, die Azogruppe: —N=N—, die Äthylengruppe >C=C<, usf.; als Fluorophore dagegen fungieren vor allem der Benzolkern und sonstige Ringsysteme, aber auch die Karbonylgruppe als Beispiel nicht zyklischer Kohlenwasserstoffverbindungen. Im Gegensatz hierzu hat J. STARK, dem auch das Verdienst zukommt, die Untersuchungen über die Fluoreszenz organischer Stoffe ins Ultraviolett ausgedehnt zu haben, als erster mit Entschiedenheit betont, daß in der Regel Absorption und Emission in den gleichen Atomgruppen vor sich geht, daß also Chromophor und Fluorophor identisch sind; er folgert daraus, daß in Wahrheit auch die Emissionsbanden mit den Absorptionsbanden spektral vollkommen koinzidieren müßten und daß die — tatsächlich oft sehr großen — Verschiebungen der beiden Bandenarten gegeneinander nur durch die teilweise Reabsorption des primär angeregten Lichtes vorgetäuscht würden. Diese Folgerung ist, wie wir sahen, im allgemeinen nicht richtig, schon in den einfachsten Fällen wie bei der Fluoreszenz des Benzoldampfes liegt der Schwerpunkt für die

¹⁾ Vgl. z. B. H. KAUFMANN, Beziehung zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, S. 265 ff. Stuttgart: F. Enke 1920.

Emissionsbanden bei viel größeren Wellenlängen als für die Absorptionsbanden, und diese Intensitätsverschiebung kann unmöglich nur durch Selbstumkehr im kurzwelligeren Teil des Fluoreszenzspektrums hervorgerufen sein. Hier muß, wie schon erwähnt, eine andere noch unbekannte Ursache mitwirken.

Doch auch die Tatsache, daß bestimmte Farbstoffe (Methylviolett, Malachitgrün u. a. m.) mit sehr starkem Chromophor unter Bedingungen keinerlei Fluoreszenz aufweisen, unter denen andere ihnen ganz ähnliche Substanzen fluoreszieren, vermag die STARKSche Theorie nur unter Zuhilfenahme besonderer Zusatzhypothesen zu erklären. Vergleicht man z. B. Phenolphthalein und Fluoreszein in alkalischer wässriger Lösung, so fluoresziert, obwohl das erste sogar noch ausgesprochenere Färbung aufweist, doch allein das zweite; dabei unterscheidet sich das Phenolphthalein vom Fluoreszein allein durch das Fehlen des geschlossenen Pyronringes (IV in der Formel d); durch diesen letzteren



glaubt daher STARK, ebenso wie schon R. MEYER, auch die Fähigkeit des Uranins zur sichtbaren Fluoreszenz bedingt: nur durch die vollständig geschlossenen Ringe soll das Molekül derartig gegen äußere Störungen geschützt sein, daß

die aufgenommene Energie wieder in Form von Strahlung abgegeben werden kann. STARK führt noch mehrere derartige Paare an, wie Xanthon und Benzophenon (Formel g und h), Rosamin und Malachitgrün, von denen immer nur das eine sichtbare Fluoreszenz aufweist. Diese an sich ganz plausible Annahme hat jedoch sehr an Gewicht verloren, seitdem es sich gezeigt hat, daß bei Verwendung geeigneter Lösungsmittel auch das alkalische Phenolphthalein sich zu einer prächtigen orangegelben, das Malachitgrün zu gelblicher Fluoreszenz erregen läßt. Andererseits unterscheidet sich Eosin (Formel f) vom Uranin nur dadurch, daß die vier H-Atome des Benzolringes III (im Phthalsäurerest) durch Bromatome ersetzt sind; diese müßten dann auch wieder eine Rückwirkung auf die Eigenfrequenzen des Pyronringes haben, dessen chinoid gebundenen C-Atomen STARK die Banden im Sichtbaren zuschreibt. Am Hydrochinonphthalein schließlich (Formel c), mit dem Fluoreszein isomer, also auch mit geschlossenem Pyronring, konnte bis jetzt anscheinend noch unter keinerlei Versuchsbedingung Fluoreszenz beobachtet werden. Man sieht aus diesen wenigen Beispielen, wie fast aussichtslos es heute noch sein dürfte, in diesen sehr kompliziert gebauten Molekülen den eigentlichen Träger und die maßgebenden Bedingungen für das Auftreten des Leuchtens sicherzustellen. Hypothesen wie die von KAUFMANN oder STARK lassen sich wohl durch eine unter Umständen gar nicht kleine Reihe von Beispielen illustrieren, es fehlt dann aber auch nie an Gegenbeispielen, die aus der Reihe herausfallen.

Eher gelingt es schon, die Wirkung einfacher Substitutionen auf die spektrale Lage, Struktur und Intensität einer wohl definierten Bande aufzufinden, wenn sich diese Variationen einigermaßen stetig verfolgen lassen (vgl. Tab. 16). Von

Tabelle 16. Fluoreszenzbanden von Benzolderivaten
in alkoholischer Lösung.

Benzol . . .	2599	2635	2639	2754	2827	2910		
Toluol . . .	2622	2646	2676	2740	2809	2886		
Orthoxylol .	2603	2636	2680	2713	2798	2896	3038	3135
Metaxylyl . .			2685	2715	2802			
Paraxylyl . .			2631	2739	2801	2865		
Mesitylen . .			2698	2712	2747	2786	2863	2972
Anilin . . .	3000—4100	(kontinuierlich)		mittelschwach		angedeuteten		Maximi bei
		3048	und	3355)				
Naphthalin .	3000	3046	3098	3142	3235	3292	3340	3386 3447 3498 3558 3627 3657
Naphthylamin	3700—5300 (ohne jede Struktur)							
Anthrazen . .	3658	3762	3897	4115	4354			

in alkalischer Lösung

Fluoran	2900—4600	Maximum	3200 (kräftig)
Fluoreszein (Dioxyfluoran) .	5100—5900	„	5200 (sehr stark)
Fluoreszeinchlorid	keine Fluoreszenz		
Eosin (Tetrabromfluoreszein)	5400—6400	„	5800 (kräftig)
Erythrosin (Tetraiodfluoreszein)		„	4150 (schwach)

ausschlaggebendem Einfluß ist neben der Zahl auch die Art der Substituenten; den relativ geringsten Einfluß hat die Einführung der Methylengruppe CH_3 an Stelle der H-Atome im Benzolring: die Banden von Toluol und der Xylole sind gegen die des Benzols bei deutlicher Differenzierung nicht wesentlich verschoben. Stärker wirken die Hydroxyl- und die Amidogruppe (OH bzw. NH_2). Bei Einführung der letzteren (Anilin, Naphthylamin) rückt nicht nur der Bandenschwerpunkt weit ins Sichtbare, sondern gleichzeitig wird auch die Bandenstruktur ganz verwischt. Versetzt man eine Anilin- oder Naphthylaminlösung mit HCl , so bildet sich an Stelle des anfänglich vorhandenen mit wachsender HCl -Konzentration schrittweise ein Absorptions- und Fluoreszenzspektrum aus, das immer

mehr dem des Benzols bzw. dem des Naphthalins gleicht: die allmählich die Amino-
gruppe NH_2 verdrängende Chlorhydratgruppe NH_3Cl ist in ihrem Einfluß auf die
optischen Eigenschaften der Benzolkerne viel schwächer als jene. Sehr stark die
Fluoreszenz herabsetzend ist hingegen die Wirkung von Halogenatomen, wenn sie
in die Benzolringe selbst eingeführt werden. KAUFMANN hat sehr eingehende
Hypothesen entwickelt über die Fähigkeit der verschiedensten Substitutionen,
das Fluoreszenzvermögen eines Fluorophors zu vermehren oder zu schwächen,
die Banden nach größeren oder kleineren Wellenlängen zu verschieben, er nennt
sie je nachdem „auxoflor“ oder „diminoflor“ bzw. „bathoflor“ oder „hypsoflor“ —
doch ist auch hier sicher eine allgemeingültige Regelmäßigkeit noch nicht erkenn-
bar. Ähnlich steht es mit dem Einfluß der Isomerie: meist ist wohl die Fluoreszenz-
helligkeit am größten in der Orthostellung, am geringsten in der Parastellung
(z. B. bei den Xylole, den Oxybenzoesäuren u. a. m.), doch gibt es auch hier
Ausnahmen von der Regel. Fälle, in denen von zwei Isomeren nur das eine
fluoresziert (wie beim Fluoreszein und Hydrochinonphthalein) sind auch nicht
selten. Um über die in diesem Abschnitt behandelten Fragen sicherere Aufschlüsse
zu gewinnen, müßte vor allem ganz von der bisher meist angewandten Methode
abgegangen werden, die verschiedenen Substanzen in Lösungen zu untersuchen,
da hier die Einwirkungen des Lösungsmittels eine ganz überflüssige Komplikation
mit sich bringen.

32. Einfluß des Lösungsmittels. Die Natur des Lösungsmittels kann in
dreierlei Richtung von Bedeutung für die Fluoreszenz gelöster Substanzen sein:
1. wird fast stets die spektrale Lage der Banden mehr oder weniger beeinflusst;
2. sind zahlreiche Stoffe in manchen Lösungen fluoreszenzfähig, in anderen nicht.
3. treten in manchen Lösungsmitteln bei Verbindungen, die auch sonst fluoreszenz-
fähig sind, neuartige Fluoreszenzspektren hinzu, die somit als typische Lösungs-
spektren zu bezeichnen sind.

Für die spektrale Verschiebung der Fluoreszenzbanden hat man, da sich
das Prinzip in dem später zu behandelnden Fall der Lenardphosphore als sehr
fruchtbar erwiesen hat, nach einem Zusammenhang mit der Dielektrizitäts-
konstanten ϵ des Mediums gesucht, hier aber ohne rechten Erfolg; denn wenn auch
in Einzelfällen eine gewisse qualitative Parallelität vorhanden zu sein schien,
so ist dies vermutlich nur zufällig, da die Verschiebung nur manchmal — so
bei dem oft zitierten Dimethylnaphtheurhodin — in dem nach der erwähnten
Analogie zu erwartenden Sinne verläuft: nach größeren Wellen mit wachsen-
dem ϵ , zuweilen aber auch, wie beim Anthrazen (Tab. 17a u. b) oder Benzol,

Tabelle 17. Abhängigkeit der Lage der Fluoreszenzbanden von der
Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

a) Dimethylnaphtheurhodin.

Lösungsmittel:	Ligroin	Äther	Pyridin	Äzeton	Lävulinsäure	Äthylalkohol	Methylalkohol
ϵ	1,86	4,37	8,08	12,4	20,7	26	31
Fluoreszenzfarbe:	grün	grüngelb	gelb	orangegelb	orangegelb	orange	rotorange

b) Anthrazen.

Lösungsmittel:	Benzol	Toluol	Xylol	Äther	Amylalkohol	Äthylalkohol	Dampf
ϵ	2,25	2,35	2,57	4,37	16,7	26,3	
Wellenlänge	4060	4050	4050	4035	4030	4020	3900
der	4310	4270	2990	4225	4250	4260	4150
Bandenmaxima	4570	4550	4535	4535	4500	4500	4320

in entgegengesetzter Richtung. Wenn jedoch der Typus des Absorptions- und
Fluoreszenzspektrums in verschiedenen Lösungsmitteln ein ganz ungleicher ist,

so muß wenigstens in einem derselben eine chemische Veränderung der fluoreszierenden Substanz durch die Wirkung des Lösungsmittels vorliegen. Das gilt z. B. für den obenerwähnten Fall des Naphthylamins in HCl-haltigen Lösungen; aber für das Fluoran, das in neutralen Lösungen nur eine fast ganz im Ultraviolett verlaufende Fluoreszenzbande emittiert, in H_2SO_4 dagegen tief grün leuchtet (Maximum der Emission bei 5200 Å): STARK schreibt diese neue Emission der Bildung einer Sulfonverbindung zu; oder schließlich für das Hämatoporphyrin, dessen fünf charakteristische Fluoreszenzbanden bei stets gleichbleibender Helligkeitsverteilung mit nur geringen Verschiebungen wiederkehren, wenn Alkohol, Äther, Pyridin usw. als Lösungsmittel dienen, während in Säuren (HCl, H_2SO_4 , Tartarsäure u. a. m.) neue Banden in ganz anderer spektraler Lage nicht nur, sondern auch mit ganz anderem Intensitätsverlauf auftreten¹).

Auf direkte chemische Veränderung ist es fraglos auch zurückzuführen, daß manche Substanzen nur in bestimmten Lösungsmitteln fluoreszieren: neutrales Fluoreszein etwa kann in reiner alkoholischer Lösung nicht zum Leuchten erregt werden, wohl aber bei Zusatz beliebiger Alkalien (KH oder NaH, Ammoniak, K_2CO_3 usw.); dabei bildet sich in der Lösung das betreffende Alkalisalz, das sich in seiner Struktur wesentlich vom neutralen Fluoreszein unterscheidet (Formel a und b auf S. 536): aus diesem Grunde hat auch STARK die sichtbare Fluoreszenz des Fluoreszeins auf die nun auftretende chinoide Bindung im Pyronring (IV in den Formeln) zurückgeführt. Das intensiv fluoreszierende Fluoreszein des Handels (häufig unter dem Namen „Uranin“) ist tatsächlich stets ein Alkalisalz, meist wohl Fluoreszeinnatrium; das gleiche gilt für Eosin, Erythrosin und ähnliche Verbindungen. Umgekehrt wird in solchen zunächst fluoreszierenden Lösungen durch Zusatz von HCl oder von Halogensalzen die Leuchtfähigkeit stark geschwächt, evtl. ganz vernichtet — wie ja auch Fluoreszeinchlorid keinerlei Fluoreszenzvermögen besitzt. Sehr zahlreich aber sind die Beispiele, bei denen eine solche direkte chemische Veränderung nicht angenommen werden kann und doch bestimmte Lösungsmittel erst die Fluoreszenzfähigkeit einer Substanz zur Auswirkung bringt; denn bei chemisch so neutralen Medien wie Gelatine oder Eiweiß, um die es sich hier in erster Linie handelt, läßt sich eine chemische Einwirkung auf die Farbstoffmoleküle schwerlich annehmen; auch bleiben im Gegensatz zu den vorher besprochenen Fällen die Absorptionsspektren ganz unverändert. Zahlreiche Farbstoffe wären hier zu erörtern, die in wässriger oder alkoholischer Lösung keine Spur von Lumineszenz erkennen lassen, neben dem schon früher genannten: durch Alkalien gefärbtes Phenolphthalein und Malachitgrün etwa noch Purpurin, Methylblau, Methylviolett, Modebraun und viele andere. Die Medien, in denen diese Substanzen ihre Leuchtfähigkeit erhalten — außer Eiweiß oder Gelatine z. B. noch Bernsteinsäure, Benzoesäure, Benzamid u. a. m. —, sind durchweg fest, man beobachtet daher nicht nur Fluoreszenz, sondern immer auch Phosphoreszenz. Da man ja wohl annehmen muß, daß das Ausbleiben der Fluoreszenz in den flüssigen Lösungen solcher Farbstoffe auf die Störungen zurückzuführen ist, welche die durch Lichtabsorption erregten Moleküle von seiten benachbarter Moleküle erleiden, so müßten in den festen Lösungen solche Störungen nicht mehr oder doch nur in geringerem Maße vorhanden sein. Umgekehrt müßten Substanzen, die auch in flüssiger Lösung zu fluoreszieren vermögen, durch die Konstitution ihrer Moleküle gegen äußere Einwirkungen besonders gut gesichert sein — eine derartige schützende Wirkung schreibt STARK der Ringstruktur zu, z. B. der des Pyronringes im Fluoreszein (im Gegensatz zum Phenolphthalein). Bei Stoffen

¹) CH. DHÉRE, A. SCHNEIDER u. TH. VAN DER BOM, C. R. Bd. 179, S. 351. 1924.

der letztgenannten Art (Fluoreszein, Eosin usw.) ist, abgesehen vom Verschwinden des Nachleuchtens, keine merkliche Veränderung der Lumineszenz zu konstatieren, wenn man die betreffende Lösung vom festen in den flüssigen Zustand überführt, etwa durch Schmelzen der Benzoesäure oder durch zunehmenden Wassergehalt der Gelatine.

33. Lösungsspektren. Das Vorkommen besonderer Lösungsspektren, die von den Spektren der reinen Substanzen prinzipiell verschieden sind und doch diesen selbst, nicht aber chemisch veränderten Molekülen angehören, ist zuerst von GOLDSTEIN beobachtet worden; als Lösungsmittel dienten dabei ihrerseits aromatische Verbindungen wie Xylol, Pyridin, Chlorbenzol, die bei tiefen Temperaturen eingefroren waren. Ist das Lösungsmittel selbst fluoreszenzfähig (beim Chlorbenzol trifft das fast gar nicht zu), so lassen sich die beiden Arten von Lichtemission doch leicht trennen, weil die für die gelösten Substanzen charakteristischen Banden durch ein sehr viel längeres und intensiveres Nachleuchten ausgezeichnet sind — ein Verhalten, das sich bei allen typischen Lösungsspektren wiederfindet. Außerordentlich geringe Mengen von Verunreinigungen genügen bereits, um die Lösungsspektren hell hervortreten zu lassen; bei einem Naphthalin Gehalt von $\frac{1}{100000}$ in Chlorbenzol kann man leicht noch alle Einzel-

heiten des Naphthalinlösungsspektrums verfolgen (vorletzte Vertikalreihe in Tab. 14), bei sehr viel kleineren Konzentrationen sind die kräftigsten Banden noch deutlich erkennbar. Auf Grund dieser Erkenntnis konnte GOLDSTEIN zeigen, daß auch sog. chemisch ganz reine Präparate stets noch nachweisbare Verunreinigungen enthalten, die durch wiederholte Fraktionierung immer weiter geschwächt, aber kaum je völlig zum Verschwinden gebracht werden können. Die GOLDSTEINschen Lösungsspektren erstrecken sich meist über das ganze sichtbare Gebiet bis ins Rot und sind im allgemeinen diskontinuierlich, zeigen aber in der Verteilung ihrer Einzelbanden keinerlei Regelmäßigkeit. Sie sind für einkernige aromatische Substanzen von der Natur des Lösungsmittels praktisch unabhängig, variieren dagegen für die mehrfach anellierten Benzolderivate wie Naphthalin und Anthrazen sehr stark, je nachdem, in welchem Medium sie gelöst sind; schon der Ersatz von Orthoxylol durch eines seiner Isomeren als Lösungsmittel bringt im Lösungsspektrum des Naphthalins beträchtliche Veränderungen hervor. Die Erscheinungen sind äußerst kompliziert: GOLDSTEIN, der unter verschiedenen Versuchsbedingungen an 2000 verschiedenen Fluoreszenzspektren aromatischer Verbindungen beobachtet hat, teilt zwar eine Anzahl qualitativer Regeln mit, hat aber nur in ganz vereinzelt Fällen genaue Angaben über die Lage der einzelnen Banden gemacht, so daß eine weitere Diskussion seiner Resultate und ihr Vergleich mit anderweitigen Beobachtungen, wie sie im folgenden zu beschreiben sind, noch kaum möglich ist.

Charakteristische Lösungsspektren von Benzol und anderer aromatischer Körper treten nämlich auch in alkoholischen Lösungen auf, wenn man diese einfrieren läßt und unter -158° abkühlt: diese Temperaturgrenze für das Erscheinen der neuen Banden ist ziemlich scharf definiert, bei weiterer Temperaturerniedrigung nimmt Helligkeit und Dauer des Nachleuchtens beträchtlich zu. Das Phänomen wurde von KOWALSKI entdeckt und als progressive Phosphoreszenz bezeichnet, weil die Banden nur langsam anklingen, d. h. zur vollen Erregung einer länger anhaltenden Primärbestrahlung bedürfen: unter den von KOWALSKI verwandten Versuchsbedingungen, bei denen ein Hg-Bogen als Lichtquelle diente, betrug die Anklingungszeit etwa 100 Sekunden. Das progressive Phosphoreszenzspektrum des Benzols besteht aus sieben Dubletts von ziemlich scharfen Teilbanden mit annähernd konstanter Frequenzdifferenz zwischen

den Dublett Komponenten (vgl. letzte Horizontalreihe in Tabelle 11); die Frequenzdifferenzen zwischen aufeinanderfolgenden Dubletts sind ebenso groß wie zwischen den kurzwelligen Absorptions- und Fluoreszenzbanden des Benzols ($\Delta \frac{1}{\lambda} \sim 1000$; vgl. Formel auf S. 357); sie lassen sich also als eine Fortsetzung derselben auffassen und wären dann auch dem gleichen Mechanismus zuzuordnen. Im reinen festen Benzol sind die Banden der progressiven Phosphoreszenz bei -180° nicht zu beobachten. Die progressiven Phosphoreszenzspektre anderer aromatischer Substanzen sind denen des Benzols weitgehend analog, sie unterscheiden sich von ihm etwa in der gleichen Weise, wie das auch bei den entsprechenden Dampfspektren der Fall ist: durch Substitutionen verschiebt sich im allgemeinen das ganze Spektrum nach größeren Wellenlängen, die Einzelbanden werden unschärfer.

Genau die gleichen Emissionsspektre, nur mit etwas weniger ausgeprägter Struktur, erhält man auch, wenn die aromatischen Verbindungen in fester Borsäure (Bortrioxydhydrat) gelöst sind. Solche zuerst von E. TRIEDE dargestellten „Borsäurephosphore“ sind durch ganz besondere Intensität und Dauer ihres Nachleuchtens sowie gleichfalls durch relativ langsames Anklängen ausgezeichnet. Ihre charakteristischen Banden verschwinden beim Schmelzen der festen Lösung vollständig, während die gewöhnlichen Fluoreszenzbanden der gelösten Substanzen, die in den festen Borsäurephosphoren mit nur kurzem Nachleuchten ebenfalls vorhanden sind, beim Übergang in den flüssigen Aggregatzustand auch hier als Fluoreszenz erhalten bleiben. Wenn das Bortrioxydhydrat durch Aufnahme oder Abgabe von Wasser in Orthoborsäure bzw. Borsäureanhydrid verwandelt wird, werden die Phosphore alsbald zerstört; auch läßt sich das Bor nicht durch ihm chemisch nahestehende Elemente, etwa Silizium, ersetzen. Die Erregungs- bzw. Absorptionsbanden der Borsäurephosphore sowohl als der progressiven Phosphoreszenz in Alkohol bei -180° fallen mit den normalen Absorptionsbanden in flüssigen alkoholischen Lösungen zusammen; diese Tatsache einerseits, andererseits die durch Abb. 35 illustrierte weitgehende Übereinstimmung in den beiden Arten von Emissionsspektren (vgl. hierzu auch Tab. 14), spricht entschieden gegen die Möglichkeit, daß es sich bei diesem besonderen Verhalten aromatischer Substanzen um die Bildung neuer chemischer Verbindungen unter der Einwirkung der Borsäure handelt.

Da zur Aktivierung von Borsäurephosphoren nicht nur die einfachen Benzolderivate, sondern auch komplizierte Farbstoffe wie Eosin dienen können, sind dementsprechend auch die Phosphoreszenzspektre von sehr verschiedenem Charakter. Während manchmal nur zwei oder drei sehr verwaschene Maxima sich von einem kontinuierlichen Grund abheben — so beim Uranin drei Maxima bei 465 bis 485, 505 bis 520, 545 bis 565 $m\mu$ —, zeigt sich bei den Verbindungen,

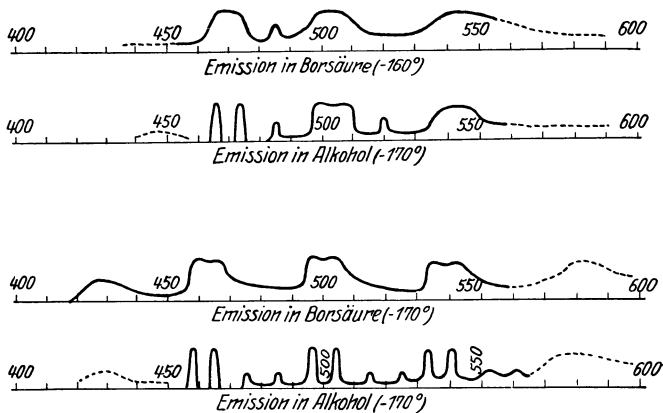


Abb. 35. Phosphoreszenzspektren von Borsäurephosphoren und progressive Phosphoreszenz.

die auch sonst durch stark diskontinuierliche Fluoreszenzspektren ausgezeichnet sind, eine Reihe von schmalen, deutlich getrennten Einzelbanden mit vor allem nach kurzen Wellen zu recht scharf abfallenden Kanten. Sämtliche Teilbanden erscheinen stets gleichzeitig in der Emission, jede Wellenlänge, die überhaupt erregend wirkt, ruft das vollständige Phosphoreszenzspektrum hervor. Die Zahl der aromatischen Verbindungen, die bisher als zur Herstellung von Borsäurephosphoren brauchbar gefunden wurden, ist sehr groß: Eosin, Fluoreszin, Naphthalin, Hydrochinon, Chinin, Phenanthren und viele andere. Merkwürdigerweise sind aber einzelne Substanzen, die sonst leicht zur Fluoreszenz erregt werden können, hier nicht wirksam, so das dem Phenanthren isomere Anthrazen. Benzol scheint in diesem Zusammenhange nicht untersucht worden zu sein.

34. Polarisation der Lumineszenzstrahlung. Sehr wesentlich bedingt durch die Natur des Lösungsmittels ist die Polarisation des Fluoreszenzlichtes von Farbstoffen, allerdings nicht so sehr durch seine chemischen Eigenschaften, sondern in der Hauptsache durch seine Zähigkeit.

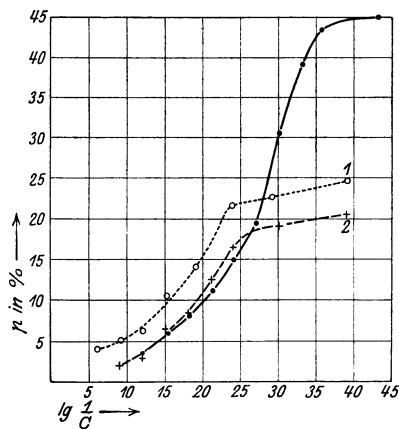


Abb. 36. Polarisation der Fluoreszenz von Uraninlösungen in Glycerin als Funktion der Konzentration

Die Fluoreszenzstrahlung organischer Dämpfe des Anthrazens z. B. soll — es existieren darüber allerdings nur sehr unzureichende Angaben — immer unpolarisiert sein. Das gleiche wurde bis vor kurzem allgemein auch für flüssige und feste Lösungen angenommen; richtig ist dies in der Regel jedoch nur für flüssige Medien von sehr kleiner Viskosität, wie Äther, Alkohol, Wasser. Mit wachsender Zähigkeit tritt, wie zuerst F. WEIGERT¹⁾ bemerkte, bei polarisierter Erregung eine immer deutlicher werdende Polarisation des Fluoreszenzlichtes auf, die unter Umständen einen Grad von nahezu 50% erreichen kann. Die Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Zähigkeit des Lösungsmittels ergibt sich aus den beiden ersten Beispielen der Tab. 18, wo einmal die Viskosität des Glycerins durch Wasserzusatz, das andere Mal die des Isobutylalkohols durch Temperaturerhöhung schrittweise herabgesetzt wird²⁾. Trotz des unverkennbaren Zusammenhanges ist doch die makroskopisch gemessene Zähigkeit des Lösungsmittels nicht die einzige Voraussetzung für das Auftreten eines bestimmten Polarisationsgrades: p erreicht z. B. in wasserhaltigem, durch Abkühlung zu einem Glas erstarrten Glycerin nicht denselben hohen Wert wie in noch tropfbarem, ganz wasserfreiem Glycerin bei Zimmertemperatur³⁾. Auch ist p im gleichen Lösungsmittel für verschiedene fluoreszierende Substanzen nicht gleich, für gewisse sehr schwach leuchtende Stoffe wie Erythrosin oder Rose Bengale beobachteten WAWILOW und LEWSCHIN selbst in Wasser von Zimmertemperatur (Zähigkeit 0,014) noch Polarisationsgrade von über 30%²⁾, die aber in Azeton (Zähigkeit 0,003) ebenfalls vernichtet werden. Schließlich ist für alle Substanzen p eine Funktion der Konzentration: mit wachsendem Farbstoffgehalt nimmt die Polarisation bis auf Null ab —, das gilt aber sowohl für ganz zähe Medien wie etwas feste Gelatinehäute als auch für die extrem entgegengesetzten Fälle, von denen gerade Erythrosin in Wasser als typisches Beispiel angeführt wurde. Tab. 18c und die Kurven der Abb. 36 geben zahlenmäßig den Verlauf dieser Abhängigkeit. Nur ein Bruchteil derselben

¹⁾ F. WEIGERT, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 23, S. 100. 1920.

²⁾ S. J. WAWILOW u. W. L. LEWSCHIN, ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 135. 1923.

³⁾ E. GAVIOLA u. P. PRINGSHEIM, ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 24. 1924.

kann auf die Erregung sekundärer Fluoreszenz infolge von Reabsorption des primären Fluoreszenzlichtes in benachbarten Farbstoffmolekülen zurückgeführt werden; hauptsächlich muß eine andere Art der Störung des Leuchtprozesses in Betracht kommen, der schließlich auch zu vollkommener Auslöschung der Fluoreszenz führt.

Tabelle 18. Polarisationsgrad p des Fluoreszenzlichtes von Farbstofflösungen als Funktion der Zähigkeit des Lösungsmittels und der Konzentration.

a) Uranin in Glycerin und Wasser.												
Prozentgehalt Wasser	0?	20	33	50	66	86	100					
p in %	36	28	18	14	10	6	0					
b) Erythrosin in Isobutylalkohol.												
Temperatur in °C	2	7	18	34,5	45	71	86					
Zähigkeit.	0,077	0,063	0,042	0,025	0,018	0,009	0,005					
p in %	20,9	19,5	17,6	13,1	10,7	5,2	3,5					
c) Uranin in ganz wasserfreiem Glycerin.												
Uraninkonzentration in Gewichtsprozenten	4	2	1	0,5	0,25	0,125	0,06	0,07	0,015	0,008	0,004	0,001
p in %	0	?	3,2	6,5	8,1	11,1	15	19,5	30,7	39,2	43,5	45

Der Polarisationsgrad ist im allgemeinen für eine gegebene Lösung in allen Teilen des Emissionsspektrums derselbe, er ist dagegen von der Wellenlänge des erregenden Lichtes bis zu einem gewissen Grade abhängig, und zwar in dem Sinne, daß p desto kleiner wird, je weiter jene gegen die charakteristische Absorptionsbande des betreffenden Farbstoffes nach dem Ultraviolett verschoben ist¹⁾ (vgl. Tab. 19). Geht in festen Lösungen (Gelatine, Eiweiß, Kollodium)

Tabelle 19.

Farbstoff	Fluoreszein	Monochromat. Fluoreszein	Eosin	Rhodanin				
				5 g extra	S	3 B extra	B extra	
Mitte der Abs.-Bande ($m\mu$)	477	505	515	528	540	550	563	
p bei Erregung mit λ	580—470 $m\mu$	36	36	36	35	35	34	34
	480—360 $m\mu$	32	30	28	21	18	11	8

die Fluoreszenz in Phosphoreszenz über, so ist, wenn die Lumineszenz durch polarisiertes Licht erregt wurde, das emittierte Licht während der ganzen Nachleuchtdauer in gleichem Maße polarisiert, wie es die Fluoreszenz der Lösung während der Bestrahlung war²⁾.

Diese Beobachtungen lassen sich im großen und ganzen durch die Annahme erklären, daß die Farbstoffmoleküle bzw. die in ihnen die Lichtabsorption und Emission verursachenden Systeme anisotrop sind, so daß also bei Einstrahlung polarisierten Lichtes vorzugsweise die entsprechend orientierten Moleküle angeregt werden³⁾. Bei großer Beweglichkeit der Moleküle in wenig viskosen Medien wird diese Orientierung infolge von Zusammenstößen, ehe die Reemission eintritt, vollständig zerstört; das wird desto weniger der Fall sein, je größer die Zähigkeit und je kürzer die mittlere Nachleuchtdauer (bzw. die Verweilzeit in angeregtem Zustand) für die Farbstoffmoleküle ist: der letztere Umstand macht

1) P. FRÖHLICH, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 193. 1925.
 2) A. CARRELLI u. P. PRINGSHEIM, ZS. f. Phys. Bd. 17, S. 287. 1923.
 3) A. CARRELLI u. P. PRINGSHEIM, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 317. 1923.

auch ein ungleichartiges Verhalten der einzelnen Substanzen im selben Lösungsmittel begreiflich. LEWSCHIN¹⁾ hat versucht, allerdings mit Hilfe etwas hypothetischer Annahmen über Beweglichkeit und Durchmesser der Farbstoffmoleküle, aus den tatsächlich gemessenen Polarisationsgraden die mittleren Lebensdauern der erregten Moleküle zu errechnen, er gelangt zu Werten zwischen $2 \cdot 10^{-8}$ und $2 \cdot 10^{-10}$ sec, die unter Berücksichtigung der Unsicherheit der in die Rechnung eingehenden Größen mit den nach der in Ziff. 2 beschriebenen Methode von GAVIOLA direkt gemessenen nicht schlecht übereinstimmen. Im selben Zusammenhang führt LEWSCHIN die bei großen Konzentrationen eintretende Abnahme der Polarisation auf die depolarisierende Wirkung der Kollisionen mit anderen Farbstoffmolekülen zurück;

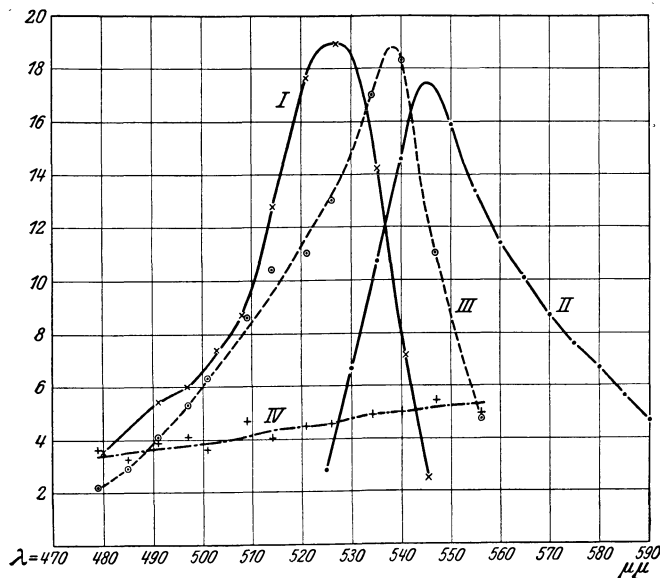


Abb. 37. Absorptions-, Emissions- und Erregungsverteilung der Fluoreszenz von Eosin in wässriger Lösung.

Stets unpolarisiert, auch bei polarisierter Erregung, ist die Emission der typischen Lösungsspektren, wie sie in der progressiven Phosphoreszenz eingefrorener alkoholischer Lösungen und an den Borsäurephosphoren zur Beobachtung gelangen.

35. **Nutzeffekt der Lumineszenzstrahlung.** Jede Primärstrahlung, die imstande ist, die Fluoreszenz einer Farbstofflösung zu erregen, ruft — wie das für den Spezialfall der Borsäurephosphore schon erwähnt wurde — die Emission der gesamten Fluoreszenzbande bzw. des ganzen Bandenkomplexes hervor. Daß stets eine „Erregungsverteilung“ zu existieren scheint, deren Schwerpunkt gegen die Fluoreszenzbande nach kürzeren Wellen zu verschoben ist — entsprechend der ursprünglichen Fassung der STOKESSchen Regel — hat darin seine Ursache, daß die selektiven Absorptionsbanden der fraglichen Verbindungen immer kurzwelliger sind als die Fluoreszenzbanden. Bezieht man dagegen die Intensität des Fluoreszenzlichtes auf gleiche absorbierte Energiemengen in den verschiedenen Teilen des Spektrums, so verschwindet die sonst scheinbar vorhandene, selektiv erregende Wirkung bestimmter Spektralgebiete. Abb. 37 bringt dafür ein typisches Beispiel nach Messungen von NIHOLS und MERRITT; daß die Kurve III des scheinbaren selektiven Erregungsgebietes mit der Absorptionskurve I nicht ganz koinzidiert, wird durch den gegen das Violett ziemlich steilen Intensitätsabfall im Spektrum der als Lichtquelle dienenden Nernstlampe bedingt. Die wahre Erregungsverteilung — Kurve IV — gibt für alle Wellenlängen nahezu konstante Werte des Nutzeffektes, der geringe Anstieg nach dem Rot zu kann bei den vorhandenen Versuchsbedingungen sehr wohl durch schwer zu ver-

¹⁾ W. L. LEWSCHIN, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 307. 1925.

meidende Fehler (Unreinheit der spektralen Zerlegung, zerstreutes Primärlicht von der Farbe des Fluoreszenzlichtes bei sehr kleinen absoluten Intensitäten des letzteren) verursacht sein. Die Frage ist darum von Interesse, weil eine solche Zunahme des Ökonomiekoeffizienten von Violett nach Rot theoretisch erwartet werden könnte; denn im Sinne der Quantentheorie ist der Nutzeffekt nicht auf gleiche absorbierte Energiemengen, sondern auf gleiche Anzahl absorbierter Quanten zu beziehen; doch müßten in dem betrachteten kurzen Spektralintervall die Unterschiede viel kleiner ausfallen, als es in der Kurve von NICHOLS und MERRITT zum Ausdruck kommt. Von WAWILOW¹⁾ wurde dagegen der Ökonomiekoeffizient über das ganze durchgemessene Gebiet hin innerhalb der Fehlergrenzen konstant gefunden, während VALENTINER und RÖSSIGER²⁾ — allerdings nur an zwei Meßpunkten — wieder in Blau einen etwas höheren Wert finden als in Violett; für einen dritten Punkt, der bereits nach Rot zu über das Maximum der Fluoreszenzbande hinausliegt, also jenseits der Stelle, wo in Abb. 37 die Kurve IV abbricht, finden sie einen plötzlichen steilen Abfall des spezifischen Erregungsvermögens. Unter der Annahme einer vollkommenen Konstanz des Ökonomiekoeffizienten über das ganze Spektrum hin hat WAWILOW³⁾ dann noch auf Grund von Versuchen mit spektral unzerlegtem Primärlicht den absoluten Ökonomiekoeffizienten berechnet, d. h. das Verhältnis der gesamten absorbierten zur gesamten emittierten Energie im gleichen Maßsystem gemessen; für stark leuchtende Stoffe wie Uranin, Rhodamin, Eosin erhielt er dabei Werte, die zwischen 80 und 25% liegen, für Erythrosin dagegen lag die nützliche Ausbeute unter 2%.

VALENTINER und RÖSSIGER geben an, daß der Ökonomiekoeffizient bei sehr geringen Konzentrationen abnimmt, für Fluoreszin in Wasser z. B. auf etwa den dritten Teil, wenn man die Lösung von 10^{-5} auf 10^{-7} g/cm³ verdünnt; doch ist zu vermuten, daß dies Resultat durch Nichtberücksichtigung der dann relativ nicht mehr zu vernachlässigenden Absorption im Lösungsmittel vorgetäuscht wird; das dürfte auch die Erklärung für den von den gleichen Autoren beobachteten starken Abfall des Ökonomiekoeffizienten im langwelligen Spektralgebiet sein. Dagegen ist es lange bekannt, daß umgekehrt die spezifische Fluoreszenzfähigkeit von Lösungen bei großen Konzentrationen sehr stark abnimmt, und daß z. B. gesättigte Lösungen von Fluoreszin oder Eosin in Alkohol oder Wasser keine Andeutung von Lumineszenz mehr erkennen lassen; bei Verdünnung auf $\frac{1}{25}$ zeigen sich die ersten Spuren von Fluoreszenz. In Tab. 20 ist die spezifische Fluoreszenzhelligkeit einer Fluoreszinlösung in am-

Tabelle 20. Fluoreszenzausbeute als Funktion der Konzentration.

$\left(C = 1: \frac{1}{100} \text{ konzentriert} \right)$ J (willkürliche Einheiten)	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{512}$	$\frac{1}{1024}$	$\frac{1}{2048}$	$\frac{1}{4096}$	$\frac{1}{8192}$	$\frac{1}{16384}$
		5,7	25	58	80	90	100	99,5	97,5	96	96	90	91	90	100

moniakalischem Wasser für verschiedene Konzentrationen nach B. WALTER zusammengestellt; dabei ist die Ausgangslösung ($C = 1$) bereits auf $\frac{1}{100}$ der konzentrierten Lösung verdünnt, die größte auftretende Fluoreszenzausbeute ist willkürlich = 100 gesetzt. Ähnliche Messungen sind neuerdings von WAWILOW unter besser definierten Versuchsbedingungen durchgeführt worden;

¹⁾ S. J. WAWILOW, Phil. Mag. Bd. 43, S. 307. 1922.

²⁾ S. VALENTINER u. M. RÖSSIGER, Berl. Ber. Bd. 16, S. 210. 1924.

³⁾ S. J. WAWILOW, ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 266. 1924.

Abb. 38 gibt eine graphische Darstellung seiner Beobachtungen am in Methylalkohol gelösten Fluoreszin wieder¹⁾. Das relativ sehr geringe Fluoreszenzvermögen des reinen flüssigen Benzols im Vergleich zu verdünnten Lösungen in Penthan, Alkohol usw. ist schon an anderer Stelle hervorgehoben worden; worin die schwächende Wirkung hoher Konzentrationen liegt, ist noch recht unerklärlich: um bloße Reabsorption der Strahlung in der Lösung selbst kann es sich nicht handeln, da ja die erregende Strahlung in noch dünneren Schichten absorbiert wird und also — gerade wie in Metalldämpfen großer Dichte — eine intensive Oberflächenfluoreszenz übrigbleiben müßte, was nicht der Fall ist. Bei Farbstoffen wie Fluoreszin, Eosin u. a. m. ändert sich, wie erwähnt, mit dem Verschwinden des Fluoreszenzvermögens auch die Form der Absorptionskurve, so daß man wohl an die Bildung neuer Moleküle etwa durch Polymerisation

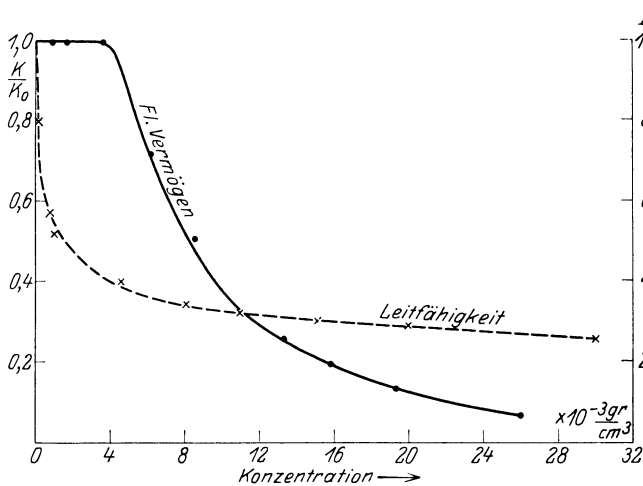


Abb. 38. Spezifisches Fluoreszenzvermögen und elektrisches Leitvermögen von Fluoreszein in Methylalkohol als Funktion der Konzentration.

Manche Autoren neigten dazu, die Abhängigkeit der Fluoreszenzfähigkeit einer Lösung von der Konzentration auf den ja damit parallel gehenden Dissoziationsgrad zurückzuführen: die Fluoreszenz sollte eine Eigenschaft ausschließlich der dissoziierten Moleküle, der Ionen, sein. Es existiert über diese Frage eine weitläufige Literatur aus den ersten Jahren dieses Jahrhunderts, die aber nach Vorbringung zahlreicher Argumente für und wider zu dem Ergebnis führte, daß eine allgemeine Gesetzmäßigkeit in dieser Richtung nicht existiert. Während wohl in vereinzelt Fällen Dissoziation Vorbedingung für das Auftreten von Fluoreszenz sein mag, gibt es zahlreiche Beispiele, wo die weniger dissoziierten alkoholischen Lösungen weit heller fluoreszieren als die stärker dissoziierten wässrigen Lösungen, und selbst in gar nicht dissoziierenden Lösungsmitteln wie Chloroform und Benzol zeigen z. B. Chinin und seine Salze eine Fluoreszenz, die genau wie in den wässrigen Lösungen der gleichen Verbindungen mit zunehmender Konzentration abnimmt. Die in Abb. 38 punktiert eingezeichnete Kurve läßt ebenfalls erkennen, wie wenig das spezifische elektrische Leitvermögen einer Lösung mit seinem Fluoreszenzvermögen proportional verläuft.

36. Frage nach der primären Wirkung des Lichtes. Daß die Fluoreszenzerregung in Dämpfen aromatischer Substanzen im allgemeinen mit einer voll-

¹⁾ S. J. WAWILOW, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 750. 1925.

ständigen Ionisierung der Moleküle verknüpft sei, ist nicht anzunehmen; denn die Feinstruktur in den Absorptionsbanden des Benzoldampfes und anderen Verbindungen beweist, daß auch der am Ende des Absorptionsprozesses erreichte Zustand ein quantenmäßig scharf bestimmter ist: Banden, die vollständiger lichtelektrischer Ionisation ihren Ursprung verdanken, sind stets kontinuierlich, wie z. B. die an die Hauptseriengrenze der Alkalimetalle sich anschließenden. Aber auch in den fluoreszierenden flüssigen Lösungen organischer Körper konnte bei Bestrahlung mit fluoreszenzzerregendem Licht eine Ionisation, d. h. eine Steigerung des elektrischen Leitvermögens, mit Sicherheit nie nachgewiesen werden, manche in diesem Sinne gedeutete Beobachtungen müssen auf andere Ursachen, insbesondere Erwärmung der Lösung oder an den Elektroden auftretende Polarisation (Becquereleffekt), zurückgeführt werden. Allerdings hat VOLLMER gezeigt, daß die Lösungen von aromatischen Substanzen in Hexan durch äußerst kurzwelliges Licht ($\lambda < 2200 \text{ \AA}$) stark ionisiert werden, doch führte er gleichzeitig den Nachweis, daß die in den gleichen Lösungen lebhaftere Fluoreszenz hervorrufenden Strahlen größerer Wellenlänge die elektrische Leitfähigkeit keineswegs zu erhöhen vermögen. Schließlich haben STARK und STEUBING vielfach an festen ungelösten Farbstoffen einen äußeren Photoeffekt beobachtet und daraus Schlüsse auf die Vorgänge bei der Fluoreszenzzerregung gezogen — doch handelt es sich dabei gerade um solche Substanzen, die in diesem Zustand nicht fluoreszieren, so daß also auch hier kein einfacher Zusammenhang zwischen den beiden Phänomenen erwiesen wird.

Eine sehr große Rolle spielten bei der Erklärung der Fluoreszenz aromatischer Verbindungen die photochemischen Theorien, die annahmen, durch das Licht werde primär das absorbierende Molekül in eine andere chemische Modifikation überführt und die Fluoreszenz sei nur eine Begleiterscheinung dieser chemischen Umwandlung. Danach würde also jedes Molekül nur einmal an Lichtemission teilnehmen können, und es wäre der Emissionsprozeß einer anderen Molekülarart zuzuschreiben als der Absorptionsprozeß. In der Tat werden viele fluoreszenzfähige organische — und ebenso anorganische — Stoffe durch Bestrahlung auch chemisch verwandelt; doch es liegt dabei ebenso wie bei der lichtelektrischen Ionisierung: in sehr vielen Fällen ist es Licht anderer (kürzerer) Wellenlänge, das vorzüglich die chemische Umwandlung hervorruft; aber auch da, wo Strahlen der gleichen Wellenlänge beide Effekte simultan verursachen, ist die photochemische Umwandlung fast immer an das Vorhandensein sekundärer Bedingungen (Anwesenheit von Sauerstoff, von Alkalien, nicht zu tiefe Temperatur) geknüpft, die für die Fluoreszenzzerregung keine Bedeutung haben. So kann man sagen, daß, wenn Licht einer gegebenen Frequenz einen Stoff sowohl zur Fluoreszenz erregt als auch chemisch umwandelt, im allgemeinen nicht dieselben Moleküle gleichzeitig an beiden Prozessen beteiligt sind, sondern daß ein Molekül, wenn es durch Lichtabsorption in einen erregten Zustand versetzt ist, entweder unter Fluoreszenzemission in seinen Anfangszustand zurückkehrt, oder, wenn die geeigneten Vorbedingungen vorhanden sind, einer chemischen Umwandlung unterliegt. Daß diese unter Umständen ihrerseits auch mit einer Lichtemission verbunden sein kann, ist natürlich möglich; es kommt aber auch vor, daß die bei einem exothermen chemischen Prozeß frei werdende Energie sich auf Moleküle überträgt, die an der chemischen Reaktion gar nicht beteiligt sind, und so diese zur Fluoreszenz erregt. Einen derartigen Vorgang konnten KAUTSKI und NEIZKE¹⁾ bei der Oxydation von Silikon beobachten, an dem Eosin oder Rhodamin adsorbiert war: wurde das Silikon durch Behandlung mit

¹⁾ W. KAUTSKI u. O. NEIZKE, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 60. 1925.

Kaliumpermanganat oder Ozon oxydiert, so trat hell die typische Fluoreszenz der adsorbierten Farbstoffe in die Erscheinung. Wenn man nun, was gleichfalls möglich, den chemischen Prozeß — die Oxydation des Silikons — durch Belichtung einleitet oder beschleunigt, so wird indirekt auch die Fluoreszenz des Farbstoffes durch die einfallende Strahlung ausgelöst, man hat dann einen Fall, der unter Einschaltung sehr viel komplizierterer Zwischenmechanismen der sensibilisierten Fluoreszenz von Dämpfen weitgehend entspricht.

37. Photochemische Sensibilisierung. Bekanntlich lassen sich Bromsilbergelatineplatten durch Zusatz gewisser Farbstoffe auch für langwellige Strahlen bis ins beginnende Ultrarot lichtempfindlich machen; da die in Frage stehenden Farbstoffe, wie Erythrosin oder Zyanin, auch Fluoreszenzvermögen besitzen, glaubte STARK ihre sensibilisierende Wirkung auf dieses zurückführen zu können. Ähnlich hat im Anschluß an zahlreiche ältere Autoren¹⁾ in neuester Zeit K. NOAK²⁾ den Nachweis für einen Zusammenhang zwischen der CO₂-Assimilation in den Pflanzen unter der Einwirkung der Sonnenstrahlen und der Fluoreszenz des Chlorophylls zu führen gesucht: er stützt sich dabei auf Versuche, bei denen in wässrigen Eosinlösungen durch Licht, das im Eosin absorbiert wird und dessen Fluoreszenz zu erregen vermag, an anderen in der Lösung enthaltenen Stoffen gewisse chemische Reaktionen — Oxydation von Benzidin zu Benzidinblau bei Anwesenheit von Mangansalzen — ausgelöst werden. Was den Prozeß in den Bromsilberplatten betrifft, so scheint die STARKSche Hypothese darum kaum haltbar, weil die einzige bekannte Fluoreszenz der genannten Farbstoffe im blauviolettten Teil des Spektrums liegt und also durch die langwelligen Strahlen nicht angeregt wird. Aber auch für die von NOAK untersuchten Fälle dürfte es zum mindesten als noch nicht sichergestellt angesehen werden, daß wirklich die Fluoreszenzfähigkeit des Eosins bzw. Chlorophylls die unmittelbare Ursache für die betreffenden chemischen Reaktionen bildet und nicht vielleicht Farbstoffe ohne Fluoreszenzvermögen ähnliche Wirkungen hervorzubringen vermöchten. Es liegt hier doch wohl ähnlich wie bei den oben erwähnten photochemischen Umwandlungen der fluoreszierenden Substanzen selbst. Wesentlich scheint nur zu sein, daß diese Substanzen imstande sind, Licht zu absorbieren und die aufgenommene Energie, ohne sie sofort als Wärme an die Umgebung abzugeben und so zu degradieren, eine Weile aufzuspeichern, so daß sie dann als ganze Quanten auf ein anderes System zur Einleitung einer chemischen Reaktion übertragen werden können. Die gleiche Voraussetzung ist aber auch notwendig, damit Fluoreszenzemission stattfinden kann, und darin dürfte vielleicht der Parallelismus zwischen beiden Arten von Vorgängen seine Erklärung finden.

Schließlich ist hier noch kurz die sog. „Fluoreszenzabsorption“ zu erwähnen, über deren Existenz gleichfalls eine beträchtliche Reihe von Arbeiten publiziert worden ist, anfangs vielfach mit positivem, abschließend aber mit negativem Resultat, wie das nach unseren jetzigen Anschauungen auch durchaus zu erwarten wäre. Es sollten nämlich von einem zur Fluoreszenz erregten Stoffe die Wellenlänge seines Emissionsspektrums auch stärker absorbiert werden als im unerregten Zustande: eine irr tümliche Analogie zum KIRCHHOFFSchen Gesetz, indem ja nicht die gerade leuchtenden Atome es sind, welche die von ihnen emittierte Strahlungsart absorbieren, sondern im Gegenteil die momentan nicht leuchtenden, die durch Absorption dieser Strahlungsart erst in den emissionsfähigen, d. h. erregten Zustand versetzt werden. Es ist natürlich anzunehmen, daß den erregten Molekülen ihrerseits nun neue Absorptionsfrequenzen entsprechen,

¹⁾ Wegen der umfangreichen älteren Literatur s. bei KAISER IV, S. 1009 ff.

²⁾ K. NOAK, ZS. f. Botanik Bd. 17, S. 481. 1925.

doch kommen diese offenbar bei schnell abklingenden Vorgängen praktisch nicht zur Geltung, weil die Zahl der jeweils erregten Moleküle im Verhältnis zur Gesamtzahl zu klein ist; bei langsam abklingenden Phosphoren, wie sie weiter unten zu behandeln sein werden, ist dieser Effekt dagegen sehr wohl festzustellen.

38. Andere organische Substanzen. Es sind in den vorangehenden Ziffern nun wenige charakteristische Beispiele fluoreszierender aromatischer Substanzen angeführt worden; ein sehr vollständiges Verzeichnis aller damals bekannten Stoffe mit sichtbarer Fluoreszenz ist von KONEN in Kaisers Handbuch der Spektroskopie Bd. IV, S. 1108—1214, zusammengestellt worden; es enthält nahezu 2000 Nummern, darunter nur eine sehr geringe Zahl von anorganischen Verbindungen. Seitdem sind vor allem durch J. STARK und seine Schüler die Untersuchungen noch ins Ultraviolett ausgedehnt worden, allein in einer Arbeit von LEY und ENGELHARDT aus dem Jahre 1910 werden 150 ultraviolette Spektre zyklischer Kohlenstoffverbindungen beschrieben. Gleichzeitig gelang der Nachweis dafür, daß die Fluoreszenzfähigkeit unter den organischen Verbindungen nicht auf die Benzolderivate beschränkt ist, sondern daß auch aliphatische Substanzen zur Fluoreszenz erregt werden können. So hat M. GELBKE am Azeton bei Erregung mit dem Licht eines Aluminiumfunken eine wesentlich im Ultraviolett verlaufende Fluoreszenzbande mit Maximum bei 3600 Å, am Diazetyl eine ähnliche, etwas mehr nach größeren Wellenlängen zu verschobene Bande beobachtet. Daß die Absorptions- und Emissionsbanden der aliphatischen Verbindungen im allgemeinen viel weiter im Ultraviolett liegen als die der aromatischen Stoffe, soll dadurch verursacht sein, daß in ihren Chromophorgruppen die für beide Prozesse maßgebenden Elektronen fester gebunden — weniger „gelockert“ — sind und daher zur Überführung in den erregten Zustand größerer Energie bedürfen. Doch ist das hierüber vorliegende Material noch so unzureichend und die darauf bezüglichen Untersuchungen mit so vielen schwach begründeten Hypothesen beschwert, daß sich Weiteres darüber kaum aussagen läßt; selbst die Möglichkeit, daß die betreffenden Beobachtungen durch nicht hinreichende Reinheit der Stoffe verfälscht sind, ist nicht sicher von der Hand zu weisen. Die gelegentlich festgestellte bläuliche Fluoreszenz des Äthylalkohols bei -180° z. B. ist sicher geringen Verunreinigungen zuzuschreiben: an ganz reinem Alkohol tritt sie nicht auf, doch genügt es bereits, die Flüssigkeit einige Zeit offen an der Luft stehen zu lassen, um sie zum Erscheinen zu bringen.

Beinahe alle in der Natur vorkommenden organischen Substanzen fluoreszieren bei geeigneter Ultraviolettbestrahlung, meist genügt zur Erregung schon das Wellenlängengebiet zwischen 3000 und 4000 Å, wie es von den Zeißschen Uviolglasfiltern hindurchgelassen wird; bei tiefen Temperaturen geht die Fluoreszenz in Phosphoreszenz über: erwähnt seien als geeignete Demonstrationsobjekte Eiweiß, alle Harze, Öle, Hölzer, Papier, auch die im wesentlichen aus anorganischen Stoffen aufgebauten Bestandteile tierischer Körper, wie Eierschalen, Knochen, Zähne, die vermutlich durch die in ihnen enthaltenen organischen Zusätze „aktiviert“ sind und sich durch ihre Leuchtfähigkeit leicht von ähnlich aussehenden anorganischen Körpern (Marmor, Porzellan) unterscheiden lassen. Bereitet schon eine Erklärung der an den einfachsten Benzolderivaten beobachteten Lumineszenzerscheinungen fast unüberwindliche Schwierigkeiten, so besteht natürlich zur Zeit nicht die geringste Aussicht, bezüglich der zuletzt erwähnten Phänomene über die bloße Konstatierung ihres Vorhandenseins hinauszukommen.

f) Fluoreszenz komplexer anorganischer Moleküle.

39. Uranylsalze¹⁾. Die Zahl fluoreszenzfähiger reiner anorganischer Verbindungen, bei denen also die Lumineszenz eine Molekül- bzw. Atomeigenschaft ist und nicht durch Einlagerung fremder Atome in einem Kristallgitter verursacht wird, ist äußerst gering. In erster Linie kommt hier eine Gruppe von Salzen des Urans in Betracht, die sämtlich diskontinuierliche Absorptions- und Emissionsspektren von sehr ähnlichem Charakter aufweisen. Dies Verhalten auf irgendwelche fremden Beimischungen zurückzuführen, ist darum nicht möglich, weil es sich als ganz unabhängig von der Herkunft und vorangehenden Behandlung der Salze erweist und auch noch in verdünnten Lösungen nicht verschwindet; einen inneren Zusammenhang mit der Radioaktivität des Urans anzunehmen, erscheint durch nichts begründet. Auch gehören nicht alle Salze des Urans

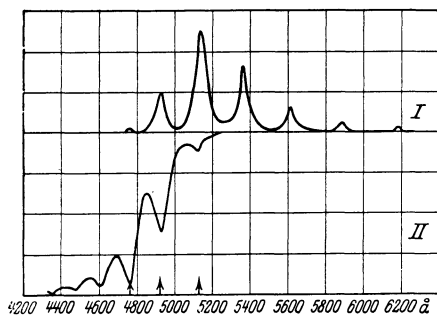


Abb. 39. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Uranylkaliumsulfates.
I Fluoreszenz. II Absorption.

in diese Gruppe, sondern nur jene, die das Uranylradikal UO_2^{2-} enthalten, in denen also das Uran sechswertig auftritt, während die Uranosalze mit vierwertigem U durchweg nicht photolumineszent sind. Das Uranylradikal muß somit als der Träger des Fluoreszenzvermögens angesehen werden.

Die Ähnlichkeit der Uranylalze in allem, was ihre Lumineszenzeigenschaften betrifft, mit den aromatischen Verbindungen vom Benzoltyp ist überraschend groß — mit der einen Ausnahme, daß sie nie im geschmolzenen oder dampf-

förmigen Zustand untersucht wurden, läßt sich alles, was in Ziff. 27 ff. über die Spektren des Benzols gesagt wurde, fast wörtlich auf sie übertragen: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Salze bestehen bei Zimmertemperatur aus einer Folge von angenähert äquidistanten Banden, jene mehr nach kurzen, diese mehr nach längeren Wellen zu gelegen, so aber, daß die letzten Absorptions- und die ersten Fluoreszenzbanden sich überdecken, also umkehrbar sind (vgl. Abb. 39); an dieser Überschneidungsstelle beider Spektren ändert sich sprunghaft die Frequenzdifferenz zwischen aufeinanderfolgenden Banden, sie ist allerdings hier im Gegensatz zum Benzol für die langwelligeren Emissionsbanden größer ($\Delta \frac{1}{\lambda} \approx 850 \text{ cm}^{-1}$) als im Absorptionsspektrum ($\Delta \frac{1}{\lambda} \approx 720 \text{ cm}^{-1}$). Bei Abkühlung auf -180° und darunter zerfallen Absorptions- und Emissionsbanden in zahlreiche sehr feine, oft linienscharfe Einzelbanden (vgl. Abb. 40 u. Tab. 21), so daß die Spektren weitgehend an die von Dämpfen erinnern und man tatsächlich auch schon den Versuch gemacht hat, sie durch Gleichungen vom Deslandrestyp darzustellen; sie scheinen aber doch nicht jene letzte Feinstruktur zu besitzen, die man in den Spektren von Dämpfen auf die Molekülrotation zurückführt und sind also vielleicht auch wieder als Folgen von Nullbanden aufzufassen. Freilich ist es auch nicht ganz wahrscheinlich, daß bei den tiefsten Beobachtungstemperaturen (20° abs.) die Moleküle im unerregten Zustand noch Kernschwingungsquantenzahlen > 0 aufweisen; dann könnte aber in jeder Bande nur noch eine einzige „Null-Linie“ übrigbleiben, und das Auftreten von mehr Banden, wie es in Abb. 40 deutlich zu erkennen ist, müßte einer anderen Differenzierungs-

¹⁾ Eine Zusammenstellung der zahlreichen Arbeiten von NICHOLS, MERRITT und ihren Mitarbeitern in der „Publikation No. 298“ der Carnegie Institution, Washington 1919.

möglichkeit in den Energieniveaus zugeschrieben werden. Wässrige oder alkoholische Lösungen besitzen in der Regel Fluoreszenzspektren, die aus denen der festen Salze (bei Zimmertemperatur) durch geringfügige Verschiebungen hervorgehen, gerade dieser Umstand beweist eindeutig, daß die Fluoreszenzfähigkeit wirklich eine Eigenschaft des Uranyl-moleküls selbst und nicht des Kristallgitters ist. Wiederum tritt hier bei Temperaturerniedrigung bzw. Festwerden der Lösungen nicht die Aufspaltung in Einzelbanden auf, die Banden bleiben breit und verwachsen. Das gilt auch für Lösungen in schon bei Zimmertemperatur festen Gläsern — den in der Praxis viel verwandten „Urangläsern“. Wenn man Uranyl-salze (Phosphate, Nitrate) durch zunehmenden Überschuß von Säure aus einem feinkristallinen Pulver allmählich in dickflüssige Lösungen überführt, die bei tiefen Temperaturen als Gläser erstarren, so treten die normal vorhandenen scharfen Linien der Kristalle immer mehr gegen breite verwachsene und zuweilen spektral stark verschobene Banden zurück. Abb. 41 erläutert das schematisch für den Fall des Uranyl-natriumphosphats: in der letzten Zeile, die einem Verhältnis von 1 Mol Säure pro Mol Salz entspricht,

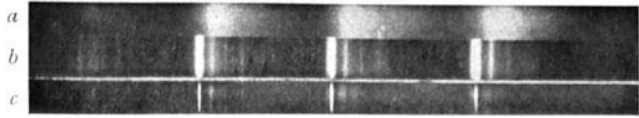


Abb. 40. Fluoreszenzspektrum des Uranylkaliumsulfats.
a + 15°, b - 193°, c - 253°.

Abb. 41 zeigt vier übereinander angeordnete Diagramme, die die Fluoreszenzbanden von Uranyl-natriumphosphat bei wachsendem Säurezusatz (-185°) darstellen. Die x-Achse ist mit der Wellenlänge λ in Ångström (1700, 1800, 1900) beschriftet. Von oben nach unten: Das oberste Diagramm zeigt scharfe, diskrete Linien. Die darauffolgenden Diagramme zeigen die Linien, die sich zu breiteren, teilweise verschobenen Banden auflockern. Das unterste Diagramm zeigt nur noch vier breite, verwachsene Banden.

Abb. 41. Fluoreszenzbanden des Uranyl-natriumphosphates bei wachsendem Säurezusatz (-185°).

Tabelle 21. Fluoreszenzbanden des Uranyl-nitrats.

a) bei +25°.

	Ungefähre Grenze der Banden	Maximum (λ in Å)
II	6212—6150	6188
III	5941—5840	5866
IV	5630—5550	5585
V	5360—5280	5329
VI	5120—5060	5086
VII	4900—4850	4869
VIII	?	4708

b) bei -180°.

(Banden in schmale Linien aufgelöst.)

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittelstark, st = stark.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K
I	—	—	—	6515 ss	6493 ss	—	—	—	—	—
II	—	—	—	6169 s	6139 s	6131 m	—	6061 ss	—	6002 s
III	—	5917 ss	5885 s	5858 m	5831 m	5824 s	—	5767 ss	—	5688 m
IV	5682 ss	5634 s	5602 s	5578 st	5556 st	5544 m	5525 s	5489 s	5476 ss	5440 m
V	5417 ss	5373 m	5351 s	5325 st	5305 st	5291 m	5269 s	5241 m	5230 ss	5200 s
VI	5136 s	5136 m	5112 s	5092 st	5068 m	5052 m	5042 ss	4950 m	—	—
VII	4956 m	4914 st	4897 m	4878 s	4856 st	4849 s	—	—	—	—

sind allein noch die breiten Lösungsbanden übriggeblieben. Gelegentlich kommen auch sonst neben oder an Stelle der für die festen Salze charakteristischen Bandenfolge in Lösungen wesentlich anders gebaute Lösungsspektren vor, die augenscheinlich auf eine spezifische Wechselwirkung zwischen den Molekülen des betreffenden Salzes und denen des Lösungsmittels zurückzuführen sind. Die Fluoreszenz der wässrigen Lösungen wird auch hier wieder durch Zusatz von Halogensalzen und -säuren stark geschwächt¹⁾. Die Nachleuchtdauer der reinen Salze ist selbst bei tiefsten Temperaturen eine sehr geringe: sie übersteigt in keinem Falle wenige Sekunden und ist für manche Verbindungen (z. B. Sulfide und Nitrate) bei -192° noch kaum phosphoroskopisch nachzuweisen. Die Emissionsspektren eines Salzes klingen in allen Teilen gleich schnell ab, so daß sich also die Farbe der Phosphoreszenz im Phosphoroskop mit wechselnder Umlaufgeschwindigkeit der Sektorscheiben nicht ändert.

40. Die Struktur der Uranylfluoreszenzbanden und ihre Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung. Die Fluoreszenzspektren der verschiedenen Uranylsalze sind durchweg vom gleichen Typus: sieben bis acht Banden zwischen 4500 und 6500 Å, von denen die mittleren (z. B. III bis V in Tab. 21 a) am hellsten leuchten, jede Bande mit ziemlich scharfer kurzweiliger Kante und einem flacheren Abfall nach dem Rot zu; unter den bei tiefen Temperaturen hervortretenden Einzelbanden (Tab. 21 b) zeigen sich gewisse gleichmäßig fortschreitende Intensitätsverschiebungen beim Übergang von einer der mit römischen Zahlen bezifferten Bande zur folgenden, derart etwa, daß die hellsten Linien der Bande VII in den mehr nach Rot gelegenen Banden kleinerer Ordnungsnummer relativ immer weniger Intensität besitzen, und also nicht jede Bande eine vollkommene Wiederholung der vorangehenden darstellt. Besondere Intensitätsverschiebungen bilden sich überdies (auch wieder genau wie beim Benzol) in den kurzweiligsten Emissionsbanden infolge von Selbstumkehr aus. Mit sinkender Temperatur rücken alle Bandenköpfe nach kürzeren Wellenlängen: man vergleiche hierzu die Spektren *a-c* von Abb. 40 und die zugehörigen Wellenlängenangaben in Tab. 22. Bei fast allen Salzen findet man auch schon bei Zimmertemperatur

Tabelle 22. Bandenkanten der kräftigsten Fluoreszenzbanden von Uranyl-Alkali-Sulfaten.

Salz	Temperatur	Wellenlängen in Å				
Uranylsulfat	+ 20°	4925	5149	5397	5662	5930
Uranylkaliumsulfat . .	+ 20°	4920	5130	5360	5601	5881
„	-193°	4907	5114,8	5342	5590,9	5863,1
„	-253°	—	5113,5	5341,0	5588,9	5860,5
Uranylnatriumsulfat	-193°	4891	5101	5338	5589	—
Uranylammoniumsulfat	-193°	4913	5125	5344	5595	—

die Auflösung in Einzelbanden angedeutet, wenn man die Banden mit Hilfe eines Spektralphotometers durchmißt, zuweilen (so vor allem bei den Uranylalkalichloriden) ist diese Auflösung auch bei $+20^\circ$ schon eine sehr weitgehende.

Trotz der großen allgemeinen Ähnlichkeit besitzt doch jede Verbindung ihr nur für sie allein charakteristisches Spektrum; maßgebend ist dabei fast ausschließlich die Säure, während die Natur des zweiten Metalles in Doppelsalzen eine mehr untergeordnete Rolle spielt: alle Salze bzw. Doppelsalze mit gleichem Säureradikal haben ganz analog gebaute Spektren, wie das z. B. für die Sulfate aus Tab. 22 hervorgeht; dasselbe gilt für die Nitrate,

¹⁾ G. TRÜMPLE, Dissert. Zürich 1915.

Chloride, Azetate usw. Von großer Bedeutung für den Verlauf der Spektre ist der Kristallwassergehalt der Salze; werden Uranylsalze durch Erhitzen anhydriert, so verändern sich ihre Fluoreszenzbanden, und zwar in ganz verschiedenartiger Weise: neben bloßen Verschiebungen nach Rot oder Violett ist auch zuweilen das Auftreten ganz neuer Emissionseinzelbanden zu beobachten. So beschreiben NICHOLS und MERRIT für Uranylkaliumsulfat je nach dem Wassergehalt fünf verschiedene Varianten seines Fluoreszenzspektrums und in nicht homogenen mikrokristallinen Gemischen auch noch deren Superpositionen. Dabei ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Einwirkung der Hydrierung auf das Spektrum keine direkte ist, sondern daß diese verursacht wird durch die Änderung des Kristallsystems, in dem das Salz jeweils kristallisiert. Denn einerseits ist das letztere wirklich durch den Wassergehalt bestimmt: vom Uranyl nitrat z. B. existiert eine rhombische Modifikation mit sechs Kristallwassern, eine trikline Modifikation mit drei Kristallwassern sowie ein Dihydrat und ein Anhydrat, die nur mikrokristallinisch vorkommen und daher nicht sicher in ein bestimmtes Kristallsystem eingeordnet werden können; andererseits aber scheinen unter verschiedenen Salzen solche die größte Verwandtschaft in ihren Emissionsspektren zu besitzen, die im gleichen System kristallisieren, auch wenn ihr Kristallwassergehalt ein verschiedener ist: so sind die Spektre des monoklinen Diammoniumuranyl nitrats $[(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_2)_4]$ mit zwei Kristallwassern und des gleichfalls monoklinen Dikaliumuranyl nitrats $[\text{K}_2\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4]$ ohne Kristallwasser fast in allen Einzelheiten identisch, unterscheiden sich dagegen sehr deutlich von den Spektren des trigonalen Monoammoniumuranyl nitrats $[\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ oder des rhombischen Kaliumuranyl nitrats $[\text{KUO}_2(\text{NO}_3)_3]$ (Abb. 42).

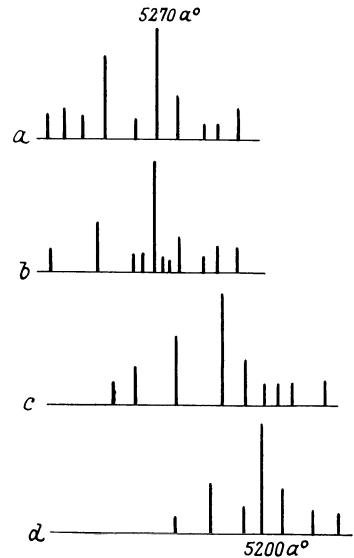


Abb. 42. Feinstruktur der Bande bei 5250 an verschiedenen Uranyl nitraten. *a* Diammoniumnitrat (monoklin), *b* Dikaliumnitrat (monoklin), *c* Ammoniumnitrat (trigonal), *d* Kaliumnitrat (rhombisch).

41. Polarisation und Erregungsverteilung der Uranylfluoreszenz. Die meisten Uranylsalze sind pleochroitisch: ihre Absorptionsspektren sind für polarisierte Strahlen abhängig vom Polarisationsazimut. Besonders deutlich zeigt sich das bei tiefen Temperaturen, bei denen auch die Absorptionsbanden sich in linienfeine Einzelbanden aufspalten: dann liegen diese Absorptionslinien für zwei senkrecht zueinander polarisierte Strahlen bei verschiedenen Wellenlängen, und zwar meist nicht nur so, daß jede Linie in ein Dublett mit ungleicher Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors zerfällt; sondern die beiden Spektre schieben sich in ganz unregelmäßiger Folge ineinander. Dasselbe wiederholt sich im Emissionsspektrum: dieses Ergebnis wird nicht nur sekundär durch teilweise Absorption des Fluoreszenzlichtes im Kristallinneren vorgetäuscht, sondern hat seine Herkunft primär im Emissionsprozeß selbst; denn einerseits müßte sonst entgegen dem wirklichen Befund das Polarisationsazimut im Fluoreszenzlicht senkrecht auf dem der zugehörigen Absorptionslinie stehen, andererseits ist aber die Polarisation in den Fluoreszenzbanden, in denen Selbstumkehr überhaupt nicht mehr in Frage kommt, genau so gut vorhanden wie in den kurzwelligeren Banden. Für das Uranylkaliumchlorid bei -185° ist dies in Abb. 43 schematisch dargestellt: von den nach abwärts gerichteten Strichen

bedeuten die ausgezogenen bzw. die punktierten die den beiden zueinander senkrechten Polarisations Ebenen zugeordneten Absorptionsbanden; analog geben die nach oben gerichteten Striche die beiden Fluoreszenzspektre. Absorptions- und Emissionsspektrum sind in entsprechender Weise nach kleineren bzw. größeren Wellenlängen fortgesetzt zu denken.

Die Polarisation der einzelnen Banden selbst ist ebensowenig wie das Intensitätsverhältnis zwischen den unter verschiedenem Azimut polarisierten Banden irgendwie abhängig von der etwaigen Polarisation der Primärstrahlung: ist diese überhaupt imstande, die Lumineszenz zu erregen, so treten immer alle Linien mit der für sie charakteristischen Polarisation gleichzeitig und mit den gleichen relativen Intensitätsverhältnissen auf. Auch in spektraler Hinsicht ist trotz der engen Verknüpfung von Lumineszenz- und Absorptionsspektrum die Lumineszenzerregungsverteilung keineswegs auf die selektiven Absorptionsmaxima beschränkt: die Salze besitzen durchweg eine vom Blau nach dem Ultraviolett ansteigende kontinuierliche Absorption, der die selektiven Maxima überlagert sind; und diese treten in bezug auf die Fluoreszenzerregung gegenüber dem kontinuierlichen Untergrund nur soweit hervor, als es der vergrößerten Absorption entspricht, der Ökonomiekoeffizient ist über das ganze Absorptionsgebiet hin innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Es ist dagegen sehr stark temperatur-

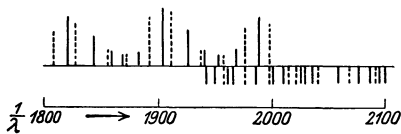


Abb. 43. Polarisation in den Absorptions- und Fluoreszenzbanden des Uranylkaliumfluorids bei -185° .

abhängig: zwischen $+100$ und 250° verschwindet das Fluoreszenzvermögen fast aller Uranylsalze ganz — in flüssigen Lösungen sogar meist schon unter 100° —, während die Absorptionsbanden unverändert bleiben. Man gewinnt so den Eindruck, daß der Erregungsvorgang hier nur relativ indirekt mit dem Emissionsprozeß zusammenhängt: das System, dem die Emission zuzuschreiben ist,

kann zwar die entsprechenden Übergänge auch im umgekehrten Sinne durchlaufen, die dann als Absorptionslinien in die Erscheinung treten, die Erregung wird aber im allgemeinen nicht auf diese Art herbeigeführt, sondern möglicherweise durch Energieaufnahme in ganz anderen Teilen des Moleküls. Derartige Vorgänge, sehr weitgehend verschieden von den typischen Resonanzprozessen, sind mit noch größerer Wahrscheinlichkeit bei den später zu behandelnden „Kristallphosphoren“ anzunehmen.

42. Platinzyanüre. Nicht ganz so eindeutig wie bei den Uranylsalzen ist es für die Zyanodoppelsalze des Platins klargestellt, daß ihre beträchtliche Fluoreszenzfähigkeit eine Moleküleigenschaft ist und nicht etwa durch geringfügige, das Kristallgitter verzerrende fremde Verunreinigungen hervorgerufen wird. Denn es scheint sicher, daß diese Verbindungen nicht in Lösung oder geschmolzen, sondern ausschließlich als feste Kristalle Lumineszenzvermögen besitzen; bei diesem aber ist die Eigenschaft so regelmäßig vorhanden, daß man sie, solange keine besonderen Gegengründe bekannt werden, doch wohl den Molekülen der Verbindungen selbst zuschreiben muß. Die Salze sind meist ziemlich tief gefärbt, d. h. sie besitzen im sichtbaren Gebiet Absorptionsbanden, die gleichzeitig als Erregungsbanden der Fluoreszenz funktionieren. So findet HAGENBACH für das Magnesiumplatinzyanür ein Absorptionsgebiet, das sich von 6100 \AA bis ins Ultraviolett erstreckt, mit drei deutlich ausgesprochenen Maximis bei 5900 , 4850 und 4000 \AA ; dem entsprechen zwei im Rot gelegene Emissionsmaxima. Allerdings ist dieses Salz stark pleochroitisch, und ebenso wie die Farbe des durchgelassenen Lichtes ist auch Farbe und Polarisation des Fluoreszenzlichtes wesentlich durch die Polarisation der erregenden Strahlen und die Orientierung der Kristallachsen bedingt.

Bilden Primärstrahl, Fluoreszenzstrahl und Kristallachse ein orthogonales Koordinatensystem XYZ , wie in Abb. 44, und ist das erregende Licht $\parallel Z$ polarisiert (\downarrow in der Abbildung), so ist das Fluoreszenzlicht von gelber Farbe und gleichfalls $\parallel Z$ polarisiert; liegt dagegen die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes $\parallel Y$ (\nearrow^2 in der Abbildung), so ist auch das sekundäre Licht $\perp Z$, also $\parallel X$ polarisiert und hellrot gefärbt. Das Verhalten ist also ein ganz anderes wie bei den Uranylsalzen: Absorptions- und Emissionsprozeß scheinen weit unmittelbarer zusammenzuhängen, indem durch primäre Schwingungen einer bestimmten Orientierung auch nur eine ganz bestimmt orientierte Sekundärwelle ausgelöst wird. Dagegen sind auch hier wieder wie bei den Uranylsalzen die allerdings meist nur sehr qualitativ bekannten Emissionsspektren sehr stark vom Wassergehalt der Kristalle abhängig, fast für alle untersuchten Salze ändert sich die Fluoreszenzfarbe nach Austreiben des Kristallwassers durch Erhitzung. Die ursprünglich bläulichweiße Fluoreszenz des Bariumplatinzyanürs wird nach gelinder Erwärmung tiefblau, nach stärkerer Erwärmung goldgelb, wobei auch das Absorptionsspektrum sich stark verändert; ebenso schlägt die Fluoreszenzfarbe des Magnesiumplatinzyanürs nach Erhitzung von Rot nach Gelbgrün um, die des Strontiumplatinzyanürs von Blaugrün nach Ziegelrot, dann nach Gelbrot, zuletzt nach Grün usw.¹⁾. Die durch Erwärmung hervorgerufene Veränderung braucht dabei nicht immer in einer Anhydrierung zu bestehen; es existieren zuweilen von demselben Salz mehrere vermutlich stereoisomere Modifikationen mit gleichem Kristallwassergehalt, aber in verschiedenen Kristallsystemen kristallisierend, die bezüglich ihrer Färbung und ihres Fluoreszenzvermögens sich stark voneinander unterscheiden. So findet L. A. LEVY drei Formen des Bariumplatinzyanürs mit vier Kristallwassern $[\text{BaPt}(\text{CN})_4 + 4\text{H}_2\text{O}]$: zwei kristallinische und eine amorphe, von denen die erste, in der Durchsicht orange gefärbt, nur schwach, die zweite apfelgrüne sehr kräftig fluoresziert, während die amorphe, von ziegelroter Farbe, überhaupt keine Leuchtfähigkeit besitzt; nicht fluoreszent ist schließlich noch eine weitere amorphe Modifikation mit nur zwei Kristallwassern.

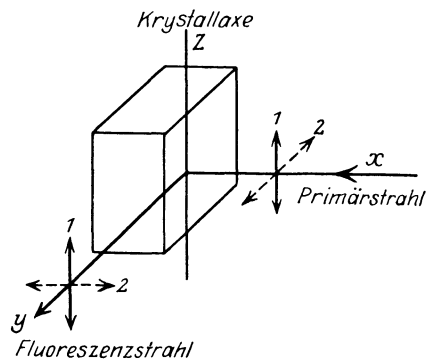


Abb. 44. Polarisierte Fluoreszenz des Magnesiumplatinzyanürs.

Die Nachleuchtdauer ist für alle Platinzyanüre bei Zimmertemperatur kurz, häufig kaum mit dem Phosphoroskop nachweisbar; meist tritt während des Nachleuchtens eine Farbänderung ein, d. h. das Emissionsspektrum besteht in Wahrheit aus mehreren Banden mit ungleicher Abklingungsgeschwindigkeit. Für Ammoniumplatinzyanür hat DEWAR gezeigt, daß, wenn man es bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs einer erregenden Strahlung aussetzt, keinerlei Lumineszenz zu beobachten ist. Erhöht man aber nachträglich — ohne neuerdings zu erregen — im Dunkeln die Temperatur des vorher bestrahlten Kristalls, so wird nun die bei der Absorption aufgenommene und bei der tiefen Temperatur festgehaltene Energie in der Form heller Phosphoreszenzemission wieder abgegeben. Dies Verhalten ist typisch für die im folgenden Hauptabschnitt zu behandelnden Kristallphosphore, die durch Fremdatome aktiviert sind, und

¹⁾ Wegen einer vollständigen Aufzählung s. KAISER IV, S. 1191ff.

könnte also dafür sprechen, daß die Platinzyanüre doch vielleicht in diese Klasse zu rechnen sein mögen.

43. Seltene Erden. Die Fähigkeit bestimmter Moleküle, auch im kondensierten Zustande noch zu fluoreszieren, ist offenbar dadurch bedingt, daß die an dem Prozeß beteiligten Elektronensysteme gegen äußere Störungen wenig empfindlich sind. Ein solcher Schutz gegen die Einwirkung von Nachbarmolekülen ist bei den aromatischen Verbindungen, den Uranylsalzen und evtl. auch bei den Platinzyanüren wohl durch die besondere Konfiguration der Atome in den komplexen Molekülen gegeben. Bei den seltenen Erden sind auch schon durch die besondere Anordnung der Elektronenbahnen im Atom die für alle optischen Vorgänge maßgebenden Elektronen weitgehend gegen äußere Einflüsse isoliert und daher in ihren Absorptions- und Emissionsfrequenzen verhältnismäßig wenig von den äußeren Umständen abhängig. Bekanntlich sind viele feste Verbindungen von seltenen Erdmetallen durch diskontinuierliche, aus schmalen und scharfbegrenzten Banden bestehende Absorptionsspektren ausgezeichnet; und demgemäß sind auch die seltenen Erden, soweit bis jetzt bekannt, die einzigen Elemente, deren einfache Salze wie Chloride oder Sulfate in wässriger und alkoholischer Lösung bei Erregung mit kurzwelligen ultraviolettem Lichte sichtbare Fluoreszenz zeigen. So leuchten, wie SORET als erster durch visuelle Beobachtung feststellte, Lösungen von Didymsalzen bei Bestrahlung mit dem Licht eines Cd-Funkens dunkelblau, von Ytterbium hellgrün, von Yttrium indigoblau, von Terbium grünlich. J. STARK und STEUBING haben durch photographische Aufnahmen gezeigt, daß all diese Spektren sowie auch die anderer seltener Erdverbindungen sich weit bis ins Ultraviolett, bis gegen 2200 Å, hin erstrecken; Genaueres über ihre Struktur ist nicht bekannt. Wieweit auch die reinen festen Salze der seltenen Erdmetalle an sich fluoreszenzfähig sind, muß noch als sehr zweifelhaft gelten; denn hier lassen sich spurenweise Verunreinigungen durch andere seltene Erden fast nicht vermeiden, und sobald diese für das Leuchten verantwortlich zu machen sind, hat man es mit Phosphoren von der Art zu tun, wie sie im folgenden Abschnitt zu besprechen sein werden; das gleiche gilt für andere Grundmaterialien, die mit seltenen Erden „aktiviert“ sind.

44. Andere anorganische Verbindungen. Mit der gleichen Versuchsanordnung, die sie für die seltenen Erden verwandten, konnten STARK und STEUBING keine noch so schwache Andeutung von Fluoreszenz an Lösungen anderer Sulfate oder Chloride (Cu, Va, Mo, Fe, Ni, K, Co, Th, Ba) nachweisen. Dagegen existieren wohl noch manche anorganischen Verbindungen, die in festem Zustand durch Bestrahlung zur Fluoreszenz erregt werden können, und von denen man nicht positiv weiß, daß ihre Lumineszenzfähigkeit fremden Verunreinigungen zuzuschreiben ist. Seitdem aber nach den ersten darauf hinweisenden Beobachtungen von VERNEUIL und BOISBAUDRAN für eine immer wachsende Zahl von Körpern, die früher als an sich fluoreszent galten, festgestellt wurde, daß es tatsächlich allein auf die meist minimalen Fremd Beimischungen ankommt, ist in dieser Frage äußerste Vorsicht am Platze. Erwähnt sei hier mit allem Vorbehalt das Kalziumwolframat (vgl. weiter unten Ziff. 59) und ferner das „Silikon“ (Silikalhydroxyd: $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$), dieses vielleicht mit noch größerer Unsicherheit, da es sich bei ihm nicht um eine wohldefinierte reine Verbindung, sondern stets um ein Gemisch verschiedener Oxydationsstufen handelt. Es ist das die Substanz, an der KAUTSKY und ZOCHER ihre Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und photochemischer Umwandlung durchgeführt haben¹⁾: sie kann durch ultraviolette Bestrahlung zur Fluoreszenz angeregt werden, sie wird unter dem Einfluß

¹⁾ Vgl. Kap. 6 des vorliegenden Bandes.

derselben Strahlen auch chemisch umgewandelt (oxydiert); die beiden Prozesse sind aber unabhängig voneinander, da bei tiefer Temperatur die Lichtemission ohne gleichzeitige Umwandlung eintritt, also offenbar von den nicht umgewandelten Molekülen herrührt; endlich kann aber die chemische Umwandlung auch im Dunkeln durch oxydierende Mittel herbeigeführt werden, wobei eine sehr intensive „Chemilumineszenz“ in die Erscheinung tritt. Da deren Spektrum mit dem der Photolumineszenz des Ausgangsmaterials identisch ist, schreiben die Autoren diesem die gesamte Fluoreszenzfähigkeit zu: auf seine Moleküle wird die bei der exothermen Reaktion frei werdende Energie übertragen, gerade wie bei dem schon früher besprochenen Fall auf die Moleküle eines am Siliziumoxyd adsorbier- ten Farbstoffes.

g) Durch Fremdatome aktivierte anorganische Phosphore.

(Kristallphosphore.)

45. Prinzipielle Bemerkungen. Die in diesem Abschnitt zu besprechendert Substanzen sind, was ihre Lumineszenzeigenschaften betrifft, die am längsten bekannten und wohl auch in qualitativer und quantitativer Hinsicht am meisten durchforschten. Zu ihnen gehören sowohl zahlreiche synthetische Produkte, „künstliche Leuchtsteine“ oder „Leuchtfarben“, darunter der älteste unter allen Phosphoren, der berühmte Bologneser Leuchtstein des alchemistischen Schusters CASCIAROLO, als natürliche Minerale, von denen der Flußspat durch sein Leuchtvermögen der ganzen Erscheinungsgruppe der „Fluoreszenz“ den Namen gegeben hat. All diesen Körpern gemeinsam ist, daß sie aus einem an sich nicht fluoreszierenden anorganischen Grundmaterial bestehen, das durch geringe Zusätze eines gleichfalls anorganischen und an sich im kondensierten Zustand nicht fluoreszierenden Stoffes (meist, aber nicht immer einer Metall- verbindung) aktiviert wird: erst durch diese Aktivierung kommt der Phosphor zustande; es genügt dazu häufig schon ein Zusatz von 10^{-4} % und darunter. Solange die Methoden der chemischen Reinigung nicht hinreichend fortgeschritten waren, mußten, obwohl man bereits vielfache und ausführliche Rezepte für die Herstellung künstlicher Leuchtsteine besaß¹⁾, die Resultate der Präparation mehr oder weniger zufällig bleiben, da sie eben von den zufällig im Ausgangs- material enthaltenen fremden Bestandteilen abhingen. Systematisch sind diese Fragen erst von LENARD und seinen Mitarbeitern geklärt worden. Ein besonderes Problem bietet die Frage nach dem Zustand, in dem sich das Grundmaterial befinden muß, um einen leuchtfähigen Phosphor zu ergeben. In neuerer Zeit ist mehrfach und mit viel Überzeugungskraft die Ansicht vertreten worden²⁾, die typischen Phos- phore hätten durchweg kristalline Struktur, und in der stellenweisen Verzerrung eines normalen Kristallgitters durch die Einlagerung „gitterfremder“ Atome bestehe gerade die spezifische Wirkung der Aktivierung. Zweifellos sind nun viele Phosphore nicht nur kristallisiert, sondern die gleichen Substanzen besitzen trotz fremden Zusatzes im amorphen (glasigen) Zustand keine Lumineszenzfähig- keit. Andererseits stehen aber LENARD und seine Schüler auf dem Standpunkt, daß die von ihnen in erster Linie untersuchten Phosphore, die darum — obwohl sie tatsächlich nicht nur mit dem alten Bologneser Leuchtstein, sondern auch mit den von BECQUEREL, VERNENIL und vielen anderen untersuchten Stoffen von gleicher Art sind — häufig als „Lenardphosphore“ bezeichnet werden, sicher nicht

¹⁾ Vgl. z. B. J. BECQUEREL, La Lumière S. 214ff.

²⁾ In erster Linie durch E. TIEDE und A. SCHLEEDE. Z. B. Chem. Ber. Bd. 53, S. 1721. 1920. Einen in den Naturwissenschaften erscheinenden zusammenfassenden Artikel über diese Fragen war Herr SCHLEEDE so liebenswürdig, mir im Manuskripte vorzulegen.

kristallinen Bau besitzen, sondern als erstarrte Glasflüsse anzusehen sind. Es handelt sich dabei um Substanzen, deren Grundmaterial aus den Sulfiden, dann auch aus den Seleniden oder Oxyden der Erdalkalimetalle besteht, und die mit Hilfe irgendwelcher Flußmittel bei Temperaturen von etwa 1000° mit dem aktivierenden Metall zusammengeschmolzen sind. In der bei der Abkühlung erstarrenden glasigen Masse sollen außerordentlich komplexe, unter Umständen aus über 10^5 Atomen zusammengesetzte Moleküle von besonders „sperriger“ Struktur sich bilden, die sog. „Zentren“, denen, falls sie ein Atom des aktivierenden Metalles enthalten, die Substanz ihre Phosphoreszenzfähigkeit verdankt. Auf Einzelheiten dieser Anschauung soll weiter unten noch zurückgekommen werden; obwohl sie aber als heuristische Arbeitshypothese fraglos Bedeutendes geleistet hat, und obwohl sie — allerdings mit Hilfe immer neuer Zusatzannahmen — das reiche Beobachtungsmaterial sehr vollständig darzustellen vermag, muß man gegen ihre Richtigkeit heute doch ernsthafte Bedenken geltend machen. Die den Erdalkalisulfidphosphoren in fast allen Dingen ähnlichen Zinksulfidphosphore (Sidotblende) besitzen auch nach Ansicht der LENARDSchen Schule kristallinische Struktur; zahlreiche andere aus Schmelzflüssen erstarrte aktivierte Verbindungen, Wolframate, Silikate usw., sind nur dann phosphoreszent, wenn sich in ihnen vermittle der DEBYE-SEHERRERSchen Röntgenstrahlanalyse Partien mit kristallinischer Struktur nachweisen lassen; das Vorhandensein solcher Partien läßt sich aber nach derselben Methode stets auch in den nach LENARDS Vorschriften präparierten Erdalkalisulfidphosphoren feststellen, wenschon damit vielleicht nicht bewiesen ist, daß gerade die in den Glasfluß eingebetteten Kristallite und nicht — wie nach LENARDS Meinung — die glasartigen Bestandteile die Träger der Phosphoreszenz sind. Weiter haben TIEDE und SCHLEEDE noch gezeigt, daß man im Druckofen durch bloßes Schmelzen der Sulfide auch ohne Anwendung eines „schmelzbaren Zusatzes“ lumineszenzfähige Lenardphosphore erhalten kann, daß also diese schmelzbaren Zusätze im wesentlichen wirklich nur die Rolle eines Flußmittels spielen. Allerdings sind nun solche Präparate wohl phosphoreszent, besitzen aber nur relativ geringe Nachleuchtdauer, und um zu erklären, warum die nach der üblichen Methode hergestellten Phosphore sehr viel mehr „Zentren großer Dauer“ enthalten, bedarf auch SCHLEEDE wieder einer sonst noch wenig fundierten Zusatzhypothese. Schließlich muß erwähnt werden, daß, wenschon die hier angeführten und auch noch weiter zu erwähnende Gründe stark für die Kristallnatur der Lenardphosphore sprechen mögen, es sicher auch echte Gläser gibt — die meisten technischen Glassorten, Quarzglas usf. — die durch in ihnen gelöste Metallsalze phosphoreszenzfähig sind.

46. Lichtelektrische Theorie der Phosphoreszenz. Auf einen möglichen inneren Zusammenhang zwischen lichtelektrischer Empfindlichkeit und Photolumineszenzfähigkeit haben zuerst ELSTER und GEITEL hingewiesen: sie fanden, daß sowohl fluoreszierende natürliche Mineralien (Flußspat) als manche künstliche Phosphore (BALMAINSche Leuchtfarbe) in relativ hohem Grade photoelektrisch erregbar sind. LENARD hat diese Beobachtung auf seine Phosphore ausgedehnt, er hat zunächst gefunden, daß für diese die meist in Sichtbarem liegende Erregungsgrenze des äußeren lichtelektrischen Effektes¹⁾ mit derjenigen der Phospho-

¹⁾ Unter lichtelektrischem Effekt schlechthin wird in der Regel die durch Bestrahlung hervorgerufene Ablösung von Elektronen aus einer festen oder flüssigen Oberfläche verstanden, die in den angrenzenden Gasraum bzw. ins Vakuum austretend einem dort bestehenden Spannungsgefälle folgen und so als „lichtelektrischer Strom“ nachgewiesen werden können. Als „äußerer“ lichtelektrischer Effekt wird dies Phänomen dann charakterisiert, wenn man es von dem „inneren“ lichtelektrischen Effekt, der sog. „lichtelektrischen Leitung“, unterscheiden will, die rein phänomenologisch als das Auftreten eines elektrischen Leitvermögens in einem Isolator unter der Wirkung der Belichtung erscheint.

reszenz zusammenfällt, und hat darauf eine vollständige lichtelektrische Theorie der Phosphoreszenz aufgebaut. Später ist es dann GÖGEL, einem Schüler LENARDS, auch gelungen, für zwei Phosphore verschiedener Zusammensetzung in der Erregungsverteilung der lichtelektrischen Wirkung selektive Maxima nachzuweisen, die spektral mit den Maximis in den Kurven der Phosphoreszenzerregung koinzidieren (vgl. Ziff. 47); diese Spektralbereiche größter Lichtwirkung sind, wie WALTER zuerst bewies, für beide Phänomene gleichmäßig durch selektive Maxima in den Absorptionskurven der Phosphore, den charakteristischen Absorptionsbanden der Zentren, zu erklären, worauf später noch einzugehen sein wird. Nach der LENARDSchen Theorie besteht die primäre Wirkung der Lichtabsorption in einem Phosphoreszenzzentrum stets in der vollständigen Abspaltung eines Elektrons von einem Atom; dies Elektron wird von einem anderen Atom des gleichen Zentrums abgefangen und festgehalten und kehrt erst nach längerer Zeit, wenn die äußeren Bedingungen dies begünstigen, an seinen ursprünglichen Ort zurück: die dabei wieder frei werdende Energie wird auf ein anderes Elektron übertragen und von diesem als Phosphoreszenzstrahlung emittiert. Da LENARD, um bestimmte Beobachtungsergebnisse zu erklären, den ganzen Vorgang im Inneren eines Zentrenmoleküls sich abspielen lassen muß, sieht man zunächst nicht wohl ein, wie die Phosphoreszenzerregung von einem äußeren lichtelektrischen Effekt begleitet sein soll; man müßte denn annehmen, daß bei einzelnen der Oberfläche naheliegenden Zentrenmolekülen auf das Elektron durch das Licht so große kinetische Energie übertragen wird, daß es sich ganz losreißen kann; diese Zentren würden aber dann gerade für die Lichtemission nicht mehr in Betracht kommen, und keinesfalls kann, wie das in einer Berechnung LENARDS geschehen ist, die Zahl der lichtelektrisch gemessenen Elektronen als ein Maß für die Zahl der erregten Zentrenmoleküle angesehen werden. Einen inneren lichtelektrischen Effekt dagegen, also eine Fortführung der Elektronen, die durch das phosphoreszenzerregende Licht abgespalten werden, unter der Wirkung eines von außen angelegten elektrischen Feldes durch das Innere des Phosphors hindurch glaubte LENARD nicht feststellen zu können¹⁾.

47. Das lichtelektrische Leitvermögen von Kristallen. Nach einem derartigen Effekt suchend, sind GUDDEN und POHL zu dem Ergebnis gelangt, daß die Loslösung von Elektronen aus ihrer Ruhelage als primäre Wirkung der Lichtabsorption in einer sehr großen Zahl von Kristallen durch das Auftreten lichtelektrischer Leitungsströme nachgewiesen werden kann; daß aber nur in besonderen Fällen, eben bei den typischen Phosphoren, die Rückbildung des ursprünglichen Normalzustandes von einer Lichtemission begleitet ist. Der größte Teil der von GUDDEN und POHL durchgeführten quantitativen Untersuchungen beziehen sich auf das einfachere Problem, auf die lichtelektrische Leitung in reinen und also nicht phosphoreszenzfähigen Kristallen. Da jedoch, wie gezeigt werden konnte, die Verhältnisse bei den durch Aktivierung in Phosphore verwandelten Substanzen im wesentlichen nicht anders liegen, lassen sich mit einigen Modifikationen die an jenen gewonnenen Resultate auf diese übertragen, wie das auch von GUDDEN und POHL und ihren Mitarbeitern wiederholt betont worden ist. Nach GUDDEN und POHL besitzen alle Kristalle lichtelektrisches Leitvermögen, die im kurzwelligen Spektralgebiet durch hohe Lichtabsorption ausgezeichnet sind und deren optischer Brechungskoeffizient in dem an das Absorptionsgebiet noch größeren Wellenlängen zu sich anschließenden Teil des Spektrums Werte größer als 2 annimmt; in diesem Teil des Spektrums, in dem die Lichtabsorption schnell von Violett gegen Rot abnimmt, findet die Er-

¹⁾ P. LENARD, Heidelberger Ber. A. 8. Abh. 1918.

regung des lichtelektrischen Leitvermögens statt. Die damit im Zusammenhang stehenden Fragen werden in Band XIII dieses Handbuches ausführlich

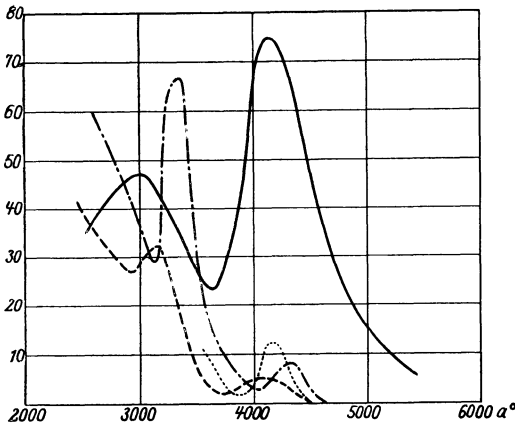


Abb 45. --- Erregungsverteilung der Phosphoreszenz (LENARD). - - - - des äußeren Photoeffekts (GÖPPEL) — des lichtelektrischen Leitvermögens (GUDDEN und POHL). Absorptionsverteilung (WALTER).

besprochen¹⁾. In der zweiten Gruppe der lichtelektrisch leitenden Kristalle dagegen, deren Atomgitter durch Einlagerung „gitterfremder Atome“, stellenweise gestört sind, ist eben durch diese Störungen das Hervortreten besonderer relativ schmalere selektiver Absorptionsbanden verursacht, und gerade das in diesen Banden absorbierte Licht ist für den inneren Photoeffekt wirksam; dabei können die aktivierten Kristalle entweder schon ohne Verunreinigung lichtelektrisches Leitvermögen besitzen (reines Zinksulfid gegenüber dem Zinksulfidphosphoren), dann ist das Verhalten des Phosphors gegenüber dem des reinen Kristalls in erster Linie durch das Auftreten der selektiven Banden ausgezeichnet,

die sich der kontinuierlichen, nach dem Violett zu ansteigenden Absorption des Grundmaterials überlagern; oder der Kristall erhält überhaupt erst wie im Falle des NaCl durch die Störungen des normalen Gitters die Fähigkeit, unter der

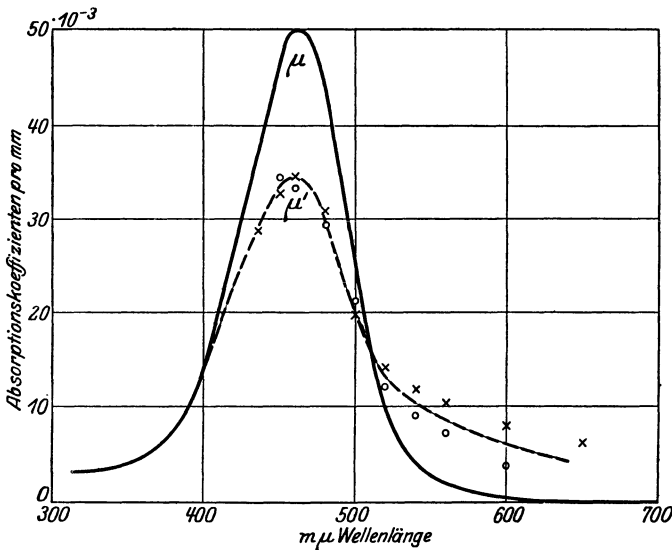


Abb. 46. Absorptionsspektrum des unerregten und des erregten verfarbten NaCl.

Wirkung des Lichtes Elektronen in seinem Inneren frei zu machen. Die Erregungsverteilung der lichtelektrischen Leitfähigkeit ist für einen Lenardphosphor in Abb. 45 mit eingetragen, für NaCl-Phosphore bringen die Abbild. 46 bis 48 Beispiele.

Die vom Lichte ausgelösten Elektronen können in den reinen Kristallen einem von außen angelegten Felde folgend das ganze Atomgitter frei durchlaufen, ihre Zahl, die unter diesen Umständen direkt galvanometrisch gemessen werden kann, ist, so

lange die Intensitäten niedriggehalten werden, im absoluten Maßsystem gleich der Zahl der absorbierten Lichtquanten, d. h. auf gleiche absorbierte Energie bezogen, steigt die Ausbeute linear mit der Wellenlänge des erregenden Lichtes. In durch Fremdatome gestörten Gittern dagegen werden die primär

¹⁾ Artikel von B. GUDDEN über die lichtelektrische Wirkung.

befreiten Atome unterwegs abgefangen, sie durchlaufen nicht den ganzen Weg bis zur Anode, und somit wird auch nicht ihre volle Zahl durch das Galvanometer gemessen; dagegen bleibt die lineare Beziehung zwischen der lichtelektrischen

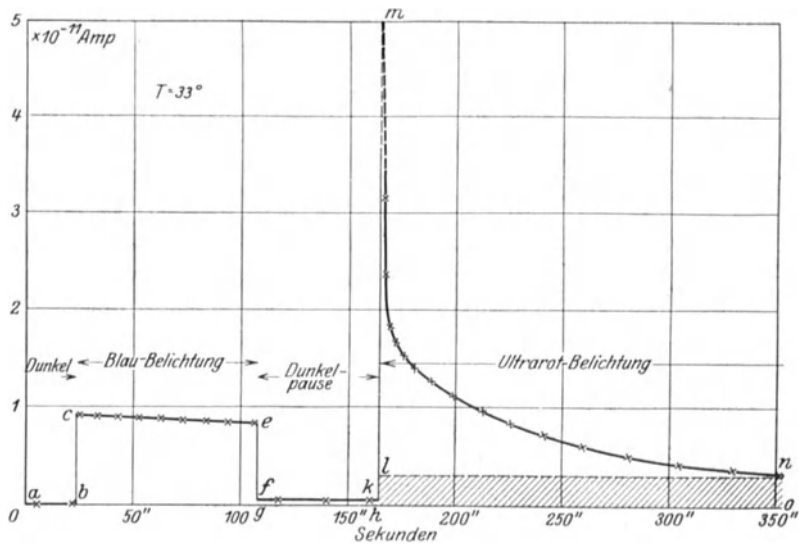


Abb. 47. Aufbauender und abbauender lichtelektrischer Strom in verfärbtem NaCl bei 33°.

Stromstärke und der Wellenlänge des erregenden Lichtes, die Proportionalität zwischen der Zahl der absorbierten Quanten und der Zahl der abgespaltenen Elektronen erhalten. Nimmt man die absolute Gültigkeit des Quantenäqui-

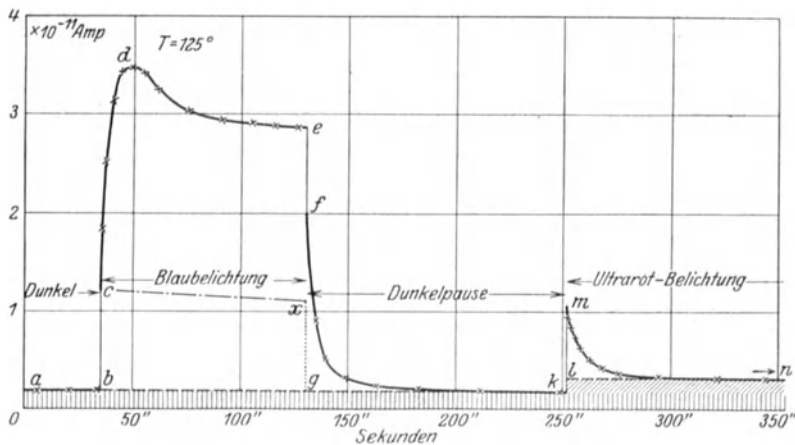


Abb. 48. Aufbauender und abbauender lichtelektrischer Strom in verfärbtem NaCl bei 125°.

valentgesetzes auch hier an, so kann man umgekehrt die Länge der von den Elektronen im Kristall frei durchlaufenen Wege berechnen, die allerdings noch von der jeweils angelegten äußeren Feldstärke abhängt. Für verfärbtes Steinsalz (einen typischen Phosphor) fand GYULAI¹⁾ bei 2000 Volt/cm mittlere

¹⁾ Z. GYULAI, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 296. 1925; Bd. 31, S. 651. 1925; Bd. 33, S. 251. 1925.

Verschiebungswege von etwa $3 \cdot 10^{-5}$ cm, also von weit über molekularen Dimensionen¹⁾).

Nach Aussetzen der Primärbelichtung bleibt der Kristall in verändertem Zustand zurück, infolge der lokalen Abwanderung von Elektronen sind in seinem Innern positive Raumladungen aufgebaut worden, die in den reinen Kristallen auch durch Sondenmessungen nachzuweisen sind; in den gestörten Gittern werden diese Raumladungen dagegen elektrisch nicht wahrnehmbar, weil jedes positiv geladene Element durch die Ladung eines in seiner Nähe haften gebliebenen Elektrons in seiner elektrostatischen Wirkung nach außen kompensiert wird — es tritt nur eine Art lokaler Polarisation ein. Dieser „erregte Zustand“ kann sich unter Umständen — am Diamanten oder auch am gefärbten Steinsalz bei Zimmertemperatur z. B. — sehr lange halten; er ist äußerlich durch eine Veränderung des Absorptionsspektrums kenntlich, das sich bei den reinen Kristallen ebenso wie bei den Phosphoren nun weiter nach Rot hin ausdehnt, während bei den letzteren überdies die Maxima der selektiven Absorption wesentlich an Intensität verlieren (Abb. 46). Diese veränderten Absorptionsfrequenzen werden den durch die Elektronenabwanderung bzw. -anlagerung veränderten Gitterpartien zugeschrieben. Erhöht man bei dauernd angelegtem äußeren Feld im Dunkeln die Temperatur des erregten Kristalls, so tritt ein nochmaliger elektrischer Strom auf, der im ganzen genau dieselbe Elektrizitätsmenge, die vorher während der erregenden Bestrahlung das Galvanometer durchflossen hatte, transportiert; die gleiche Wirkung läßt sich erzielen durch Bestrahlung mit langwelligem Licht, dessen Wellenlänge den charakteristischen Absorptionsfrequenzen des erregten Kristalls entsprechen (Abb. 47). Nach Schluß dieses Prozesses ist der Kristall wieder in seinem unerregten, nichtleitenden Zustand, die Raumladungen sind „abgebaut“ und auch die optische Absorptionskurve hat ihre normale Gestalt wieder angenommen. Der „Abbau“ besteht in einem Nachwandern von Elektronen unter der Wirkung der Wärmebewegung oder der langwelligen Belichtung, die, in der Richtung von der Anode herkommend, die durch den ersten Strom entstandenen Lücken wieder auffüllen; er geht desto schneller vor sich, je höher die Temperatur bzw. je intensiver die langwellige Bestrahlung ist. Wird die Primärerregung bei Temperaturen vorgenommen, bei denen (nach vorangegangener Erregung) im Dunkeln ein Abbau stattfände, so tritt ein solcher nun im geringeren oder größeren Maße als sofortige Begleiterscheinung des „Aufbaues“ zutage, allerdings nicht trägeheitslos wie dieser; der während der konstant gehaltenen Bestrahlung fließende Strom wächst daher mit der Zeit bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes an, während andererseits nach Aussetzen der Erregung nur mehr ein entsprechend geringer Teil des „abbauenden Stromes“ zur Beobachtung gelangt

¹⁾ Die obige Darstellung folgt der Auffassung von GUDDEN und POHL, die — abgesehen von der Annahme über die komplexen Zentrenmoleküle, an deren Stelle das gestörte Kristallgitter tritt — sich weitgehend mit der LENARDSchen Phosphoreszenztheorie in Übereinstimmung bringen läßt. Es muß aber betont werden, daß eine wesentlich andere Auffassung dieser Vorgänge möglich ist, der vielleicht in mancher Hinsicht der Vorzug zu geben wäre. Danach bleiben auch in den „Phosphoren“ die Elektronen nicht an benachbarten Atomen hängen, sondern sie folgen den äußeren Feldkräften durch das ganze Gitter hindurch, genau wie in reinen Kristallen, nur mit sehr viel kleinerer „Beweglichkeit“, d. h. ihre wahre Bewegung ist eine Art von Diffusionsvorgang, dem nur die der Feldrichtung folgende einseitige Komponente überlagert ist. Diese z. B. von JOFFE vertretene Vorstellung ergibt die für das lichtelektrische Leitvermögen gefärbten NaCl wirklich beobachtete strenge Gültigkeit des OHMSchen Gesetzes als notwendige Folge, während sie aus der GUDDEN und POHLSchen Annahme nur sehr gezwungen hergeleitet werden kann; in dem oben zitierten Aufsatz macht A. SCHLEEDE den Versuch, mit Hilfe der Hypothese über die freie Diffusionsbewegung der Elektronen in Phosphoren die Phosphoreszenzerscheinungen zu deuten, worauf im weiteren noch zurückgekommen werden soll.

(Abb. 48). Ist die Temperatur hinreichend hoch, so entsteht im Kristall überhaupt kein erregter Zustand mehr, weil jedes abwandernde Elektron sofort durch ein nachwanderndes Elektron ersetzt wird¹⁾. Intensive langwellige Bestrahlung wirkt auch hier wieder wie Erwärmung. Tatsächlich überschneidet sich das typische Absorptionsgebiet des erregten Kristalls wohl stets mit dem Absorptionsgebiet des unerregten, und infolgedessen gibt es auch stets ein Wellenlängenintervall, innerhalb dessen ein gleichzeitiges Vorkommen beider Effekte nicht zu vermeiden ist: die gleiche Strahlung, die im unerregten Kristall aufbauend wirkt, wirkt im erregten Kristall abbauend. Will man also die erste Wirkung und die für sie geltenden Gesetzmäßigkeiten rein beobachten, so muß zur Erregung Licht von entsprechend kleiner Wellenlänge verwandt werden. Die mitgeteilten Abbildungen beziehen sich auf verfärbtes NaCl, weil man an den gut ausgebildeten einheitlichen Kristallen, die man von diesem Material besitzt, am besten quantitative Messungen ausführen kann; doch haben GUDDEN und POHL qualitativ durchaus analoge Beobachtungen an den mikrokristallinen Pulvern typischer Lenardphosphore, etwa eines ZnCu-Sulfidphosphors, anstellen können²⁾.

Schließlich ist die Wirkung des erregenden Lichtes in Abwesenheit eines elektrischen Feldes zu besprechen, was ja dem bei Phosphoreszenzerregung in der Regel vorkommenden Fall entspricht. Hier verhalten sich die beiden Gruppen der lichtelektrisch leitenden Kristalle wesentlich verschieden: in den reinen Kristallen werden zwar auch ohne äußeres Feld Elektronen durch das Licht frei gemacht, diese werden aber infolge ihrer großen Beweglichkeit, und da sie nur relativ geringe Eigengeschwindigkeit besitzen, durch die im Kristall entstehenden lokalen Felder alsbald wieder zurückgeholt, es bildet sich kein merklicher Erregungszustand aus, der nachträglich durch Erwärmung unter Anlegung eines äußeren Feldes rückgängig gemacht werden könnte. Im gestörten Gitter dagegen bleiben die durch das Licht losgelösten Elektronen in der Nachbarschaft haften, sie werden selbst durch relativ kräftige äußere elektrische Felder aus dieser neuen Gleichgewichtslage (bei tiefer Temperatur bzw. im Dunkeln) nicht losgerissen. Legt man daher an einen solchen Kristall nach feldfreier Erregung ein äußeres Feld an und erwärmt ihn dann oder bestrahlt ihn mit langwelligem Licht, so erhält man einen „abbauenden“ elektrischen Strom von der selben Intensität und Dauer, wie wenn die Erregung unter Anlegung eines äußeren Feldes stattgefunden hätte. Da aber in dem jetzt betrachteten Prozeß bei der Erregung sicher keinerlei Vorzugsrichtung vorhanden war, während beim Abbau sich alle Elektronen in der gleichen durch das Feld vorgeschriebenen Richtung bewegen, so folgt daraus eindeutig, daß im allgemeinen nicht jedes Elektron zu seinem ursprünglichen Atom zurückkehrt, sondern daß jedes beliebige andere zur Verfügung stehende Elektron seine Stelle einnehmen kann.

48. Analoge Beobachtungen über die Phosphoreszenzerregung an Lenardphosphoren. Es mögen nun diejenigen Resultate, vor allem LENARDS und seiner Schüler, hervorgehoben werden, bei denen eine deutliche Parallelität mit den oben mitgeteilten Beobachtungen über lichtelektrische Leitung ins Auge fällt. Ein Phosphor besitzt stets eine oder mehrere selektive Absorptionsbanden im kurzwelligen Spektralgebiet; Absorption in diesen Banden ist in erster Linie für die Erregung der Phosphoreszenz wirksam, sie werden darum als Dauererregungsbanden, auch kurz *d*-Banden bezeichnet. Soweit die Untersuchungen reichen, fallen sie spektral mit den Erregungsbanden des lichtelektrischen Leitvermögens zusammen, wofür die Kurven der Abb. 45 ein Beispiel liefern. Die

¹⁾ B. GUDDEN u. R. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 651. 1925.

²⁾ B. GUDDEN u. R. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 1. 1924.

kleinen dort vorhandenen Unterschiede in der genauen Lage der Bandenmaxima erklären sich ohne weiteres aus der Tatsache, daß die entsprechenden Beobachtungen von verschiedenen Autoren an verschiedenen Präparaten ausgeführt wurden und, wie weiter unten gezeigt werden wird, derartige Verschiebungen durch die nicht immer genau gleiche Zusammensetzung des Phosphors bedingt werden. Die selektiven Maxima sind, wie auch aus der Abbildung ersichtlich, einem kontinuierlichen nach kürzeren Wellenlängen intensiver werdenden Grund überlagert, den LENARD als Gebiet der „Ultravioletterregung“ von den Dauererregungsbanden unterscheidet. Bei geringen Primärintensitäten ist die aufgespeicherte Lichtsumme der eingestrahnten Energie proportional. Bei intensiver Erregung wird die Absorption in den d -Maximis immer geringer, im „voll erregten“ Phosphor verschwinden diese ganz, dafür besitzt der erregte Phosphor nun neue Absorptionsgebiete bei größeren Wellenlängen. Diese sind nach LENARD charakteristisch für die „polarisierten Zentrenmoleküle“, während analog die d -Banden Eigenfrequenzen der unerregten Zentren entsprechen. Bei tiefen Temperaturen, bei denen sich der Phosphor im „unteren Momentanzustand“¹⁾ befindet, ist, wenn alle Zentren durch Lichtaufnahme polarisiert sind und somit die „erregende Absorption“ ganz verschwunden ist, der Phosphor dauernd in einen neuen Zustand überführt, in dem er im Dunkeln oder auch bei Fortdauern der ursprünglichen erregenden Belichtung beliebig lange erhalten werden kann. Der untere Momentanzustand wird in manchen Fällen erst bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs erreicht, in anderen aber bereits bei $+100^\circ$ („Kältebanden“ bzw. „Hitzebanden“). Erst bei späterhin erfolgreicher Erwärmung tritt eine Rückbildung der Zentren unter gleichzeitiger Lichtemission auf: diese Erscheinung wurde, solange man nicht wußte, daß vorangehende Erregung durch Lichteinstrahlung eine notwendige Vorbedingung für ihr Auftreten ist, als „Thermolumineszenz“ bezeichnet, in der LENARDSchen Ausdrucksweise heißt sie Ausleuchtung durch Erwärmung. Die gesamte ausgestrahlte Lichtsumme enthält dieselbe Anzahl von Quanten, die während der Erregung absorbiert wurde, d. h. auf gleiche Quantenzahlen umgerechnet ist der Ökonomiekoeffizient der Phosphoreszenz eins. Da aber die Wellenlänge des Phosphoreszenzlichtes in der Regel größer ist als die der erregenden Strahlung, so ist, auf gleiche Energiemengen bezogen, der Ökonomiekoeffizient desto kleiner gegen eins, je kurzwelliger das zur Erregung verwandte Licht war. Der lineare Zusammenhang zwischen Ökonomiekoeffizient und Wellenlänge des erregenden Lichtes ist unabhängig davon, ob die letztere mit einem d -Maximum koinzidiert oder nicht (Tab. 23); desgleichen bleibt die Beziehung auch dann noch erhalten, wenn sie dem Spektralintervall der Emissionsbande selbst angehört²⁾. Der Nutzeffekt scheint allerdings nur bei den ja durch besonderes Leuchtvermögen ausgezeichneten Lenardphosphoren so groß zu sein, d. h. nur für sie ist normalerweise jeder Rückbildungsprozeß eines Zentrums von einer Lichtemission begleitet, doch läßt sich auch hier der Nutzeffekt durch „Tilgung“ herabsetzen³⁾; für Steinsalzphosphore beträgt der Ökonomiekoeffizient

¹⁾ Auf die von LENARD eingeführte Nomenklatur soll in einem der folgenden Abschnitte noch zurückgekommen werden.

²⁾ F. SCHMIEDER, Ann. d. Phys. Bd. 77, S. 391. 1925. Aus dem letztgenannten von ihm sichergestellten Befund hat F. SCHMIEDER in etwas indirekter Weise geschlossen, daß entgegen LENARDS früherer Meinung auch bei den Lenardphosphoren Abweichungen von der strengen Gültigkeit des STOKESSchen Gesetzes vorkommen müssen, ohne zu berücksichtigen, daß GUDDEN das schon einwandfrei experimentell nachgewiesen hat (Phys. ZS. Bd. 24, S. 405. 1923). GUDDEN hat auch bereits diese Tatsache entsprechend den sonst herrschenden Vorstellungen durch Energieabgabe aus der molekularen Wärmebewegung erklärt.

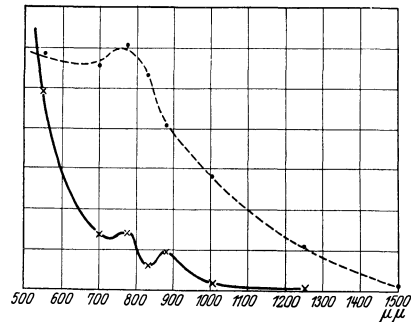
³⁾ Vgl. Ziffer 49.

Tabelle 23. Ökonomiekoeffizient p für verschiedene Sulfidphosphore (auf gleiche absorbierte Energie bezogen).

Name des Phosphors	Mittlere Wellenlänge λ_e der Emissionsherde (α) in $\mu\mu$	Wellenlänge λ_a des erregenden Lichtes in $\mu\mu$	p	
			beobachtet	berechnet ¹⁾
CaBi	440	435	0,97	0,99
			365	0,82
ZnCu	515	435	0,84	0,85
		365	0,73	0,71
CaCu	525	435	0,76	0,85
		365	0,64	0,70

nach GUDDEN und POHL²⁾ nur einen Bruchteil von eins. Je höher die Temperatur eines Phosphors gesteigert wird, desto rascher wird die durch Lichtabsorption in ihm aufgespeicherte Energie wieder abgegeben, desto intensiver und kürzer dauernd ist die Lichtemission, während die gesamte ausgestrahlte Lichtsumme unverändert bleibt. Ist während der Erregung die Temperatur hinreichend hoch, so findet überhaupt keine Energieaufspeicherung, also auch kein Nachleuchten, statt, weil jedem elementaren Erregungsprozeß der Emissionsprozeß unmittelbar folgt: der Phosphor ist im oberen Momentanzustand, in dem nur Fluoreszenz, keine Phosphoreszenz zu beobachten ist. Die eigentlich auf das lichtelektrische Leitvermögen sich beziehenden Kurven der Abb. 47 und 48 lassen sich, wie man sieht, ohne weiteres auf die hier beschriebenen Lumineszenzphänomene übertragen.

Befindet sich ein erregter Phosphor im „Dauerzustand“, also bei einer Temperatur, die sowohl Erregung als Emission der Phosphoreszenz zuläßt, so kann seine Ausleuchtung ebenso wie durch Temperaturerhöhung auch durch Bestrahlung mit Licht beschleunigt werden, dessen Wellenlänge dem typischen Absorptionsspektrum des erregten Phosphors angehört; eine Stelle des langsam abklingenden Phosphors, die mit „ausleuchtendem Licht“ bestrahlt wird, leuchtet anfangs hell auf, um dann dunkel sich von der helleren Umgebung abzuheben. Das in diesem Sinne wirksame Spektralgebiet, die „Ausleuchtungsverteilung“, reicht in der Regel ziemlich weit ins Ultrarot (vgl. Abb. 49), überschneidet sich aber andererseits stets mit der Erregungsverteilung, d. h. Wellenlängen, die auf den unerregten Phosphor erregend wirken, können auf den erregten Phosphor ausleuchtend wirken. Die während der Ausleuchtung ausgestrahlte Lichtsumme ist streng proportional der dabei auftretenden lichtelektrischen Leitfähigkeits-erhöhung, die galvanometrisch gemessen werden kann, also jenem Strom, der beim „Abbau“ der Raumladungen in die Erscheinung tritt³⁾. Ist die Phosphoreszenz von selbst, durch Hitzeaustreibung oder durch ausleuchtende Bestrahlung,

Abb. 49. Ausleuchtungs- und Tilgungsverteilung der α -Bande des Ca-Bi-S-Phosphors. --- Ausleuchtung. — Tilgung.

¹⁾ Berechnet unter der Annahme, daß pro absorbiertes Quant der Frequenz $\nu_Q = \frac{1}{\lambda_a}$ ein Quant der Frequenz $\nu_e = \frac{1}{\lambda_e}$ emittiert wird, nach der Gleichung: $p = \frac{h\nu_e}{h\nu_a} = \frac{\lambda_a}{\lambda_e}$.

²⁾ B. GUDDEN u. R. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 651. 1924.

³⁾ E. RUPP, Ann. d. Phys. 70, 391, 1923.

ganz abgeklungen, so befindet sich der Phosphor in jeder Beziehung wieder im gleichen Zustand wie vor der Erregung.

49. Abklingung und Tilgung der Phosphoreszenz. Die Geschwindigkeit, mit der die einmal erregte Phosphoreszenz abklingt, ist, wie aus dem Vorangehenden ersichtlich, nicht nur von der besonderen Natur des Phosphors selbst, sondern auch von den äußeren Bedingungen, vor allem der Temperatur und der Bestrahlung mit ausleuchtendem Lichte, abhängig. Es ist vielfach versucht worden, den Verlauf der Leuchtintensität J nach Abschluß der Erregung unter konstant gehaltenen äußeren Bedingungen als Funktion der Zeit durch eine Gleichung darzustellen. So gibt BECQUEREL die rein empirisch gewonnene Formel:

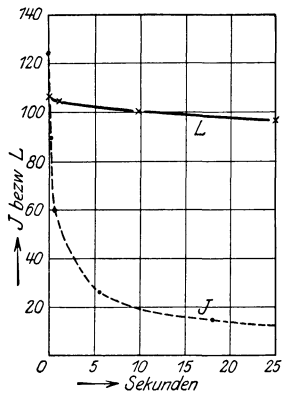


Abb. 50. Abklingung eines Ca-Bi-S-Phosphors nach LENARD.

So gibt BECQUEREL die rein empirisch gewonnene Formel:

$$J^{-x} = a + bt,$$

wo a und b Materialkonstanten, x aber auch noch eine Temperaturfunktion ist; andere Autoren, so NICHOLS und MERRIT, glauben ihre Beobachtungen besser darstellen zu können durch eine Beziehung: $\sqrt{J} = \frac{\text{konst.}}{t}$, für die sie

auch eine theoretische Ableitung geben; doch sind die dieser zugrunde gelegten Hypothesen, wie LENARD nachwies, sicher nicht zutreffend, und die Gleichung vermag ebenso wie die BECQUERELSche immer nur ein beschränktes Stück des wirklichen Kurvenverlaufs richtig wiederzugeben. In Wahrheit existiert nach LENARD selbst für eine wohldefinierte Bande eines einzelnen Phosphors kein einfaches Abklingungsgesetz, die Abklingungskurve läßt sich nur durch Superposition einer größeren Anzahl von e -Funktionen approximieren. Die

Abb. 50 bis 52 veranschaulichen die Abklingung eines Ca-Bi-Phosphors bei Zimmertemperatur; und zwar gibt Abb. 50 den anfänglich sehr schnellen Abfall der Leuchtintensität J im Vergleich mit der sich relativ sehr wenig ändernden gesamten, im Phosphor aufgespeicherten Lichtsumme L ; in Abb. 51 sind die Werte von J und L im Verlauf von 8 Tagen nach Abschluß der Erregung als Funktion der Zeit eingetragen; Abb. 52 endlich gibt — der Übersichtlichkeit halber für L allein — die Fortsetzung der Kurve in Abb. 51 über die lange Periode von 150 Tagen: man sieht, daß die Abnahme von L immer langsamer wird, was einer minimalen Leuchtintensität gegen Schluß der Erregungsperiode entspricht; doch kann diese natürlich jederzeit durch Beschleunigung der Abklingung, etwa durch Erhitzung, verstärkt werden, und so sind auch experimentell die betreffenden L -Werte gewonnen worden.

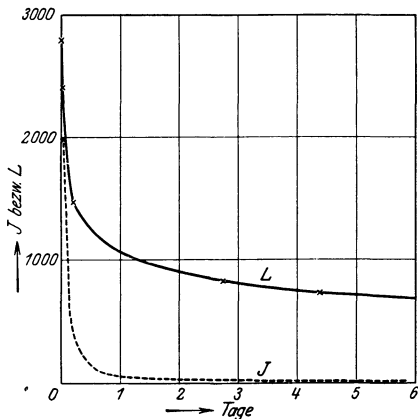


Abb. 51. Abklingung eines Ca-Bi-S-Phosphors nach LENARD.

Abb. 50 bis 52 veranschaulichen die Abklingung eines Ca-Bi-Phosphors bei Zimmertemperatur; und zwar gibt Abb. 50 den anfänglich sehr schnellen Abfall der Leuchtintensität J im Vergleich mit der sich relativ sehr wenig ändernden gesamten, im Phosphor aufgespeicherten Lichtsumme L ; in Abb. 51 sind die Werte von J und L im Verlauf von 8 Tagen nach Abschluß der Erregung als Funktion der Zeit eingetragen; Abb. 52 endlich gibt — der Übersichtlichkeit halber für L allein — die Fortsetzung der Kurve in Abb. 51 über die lange Periode von 150 Tagen: man sieht, daß die Abnahme von L immer langsamer wird, was einer minimalen Leuchtintensität gegen Schluß der Erregungsperiode entspricht; doch kann diese natürlich jederzeit durch Beschleunigung der Abklingung, etwa durch Erhitzung, verstärkt werden, und so sind auch experimentell die betreffenden L -Werte gewonnen worden.

erfolgt die Erregung eines Phosphors in einem elektrischen Felde, so hat dies, falls das Feld dauernd konstant gehalten wird, keinerlei Einfluß auf den Verlauf der Abklingungskurve¹⁾. Dagegen kann durch Anlegung eines elek-

erfolgt die Erregung eines Phosphors in einem elektrischen Felde, so hat dies, falls das Feld dauernd konstant gehalten wird, keinerlei Einfluß auf den Verlauf der Abklingungskurve¹⁾. Dagegen kann durch Anlegung eines elek-

¹⁾ F. SCHMIDT, Ann. d. Phys. Bd. 70, S. 162. 1923.

trischen Feldes nach Abschluß der Erregung eine partielle beschleunigte Ausleuchtung des Phosphors verursacht werden¹⁾: d. h. nicht die gesamt Lichtsumme wird nun, wie etwa bei Temperaturerhöhung, schneller ausgegeben, sondern nach einer kurzen Intensitätssteigerung fällt die Leuchthelligkeit wieder auf den der normalen Abklingung entsprechenden Wert zurück; je später nach Abschluß der Erregung die elektrische Ausleuchtung erfolgt, desto heller ist relativ zu der noch im Phosphor vorhandenen Lichtsumme das Aufblitzen. Es wird also offenbar nur eine kleine Anzahl erregter Zentren durch die äußeren elektrischen Kräfte, schneller, als dem normalen Abklingungsgesetz entspricht, unter Lichtemission in den unerregten Zustand zurückversetzt; und diese Zahl ist verhältnismäßig desto größer, je längere Zeit seit dem Abschluß der Erregung verflissen ist. Bis zu einem gewissen

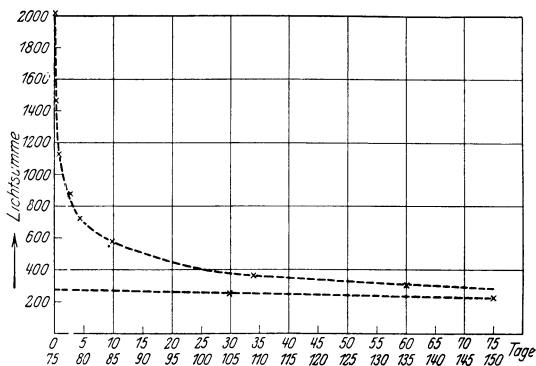


Abb. 52. Abklingung eines Ca-Bi-Phosphors nach LENARD.

Grade regeneriert sich aber die Zahl der durch elektrische Felder ausleuchtbaren Zentren von selbst: wenn man nach Verschwinden des ersten Aufblitzens das elektrische Feld abschaltet und nach einiger Zeit wieder einschaltet, beobachtet man ein abermaliges Aufblitzen — an einem Zn-Mn-Sulfidphosphor konnten GUDDEN und POHL nach einmaliger Erregung bis zu 20 Wiederholungen des Phänomens mit abnehmender Wirkung verfolgen (Abb. 53). Ist schließlich die Wirkung praktisch unmerkbar klein geworden, so tritt sie sofort wieder mit großer Intensität hervor, wenn man die Feldrichtung umkehrt¹⁾. Die verwandten Spannungen waren bei diesen Versuchen von der Größenordnung 10000 Volt/cm, die Wirkung steigt mit wachsender Feldstärke stetig an. Eine ähnliche partielle kurzdauernde Ausleuchtung, die sich der normalen Abklingungskurve überlagert, konnte E. RUPP²⁾ bei Anlegung von Magnetfeldern von etwa 30000 Gauß feststellen; dabei machte er die sehr interessante Beobachtung, daß, während sonst das Phosphoreszenzlicht von Lenardphosphoren, auch bei polarisierter Erregung, stets unpolarisiert zu sein scheint, die durch Anlegung eines Magnetfeldes ausgeleuchtete Strahlung partiell polarisiert ist, und zwar senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien.

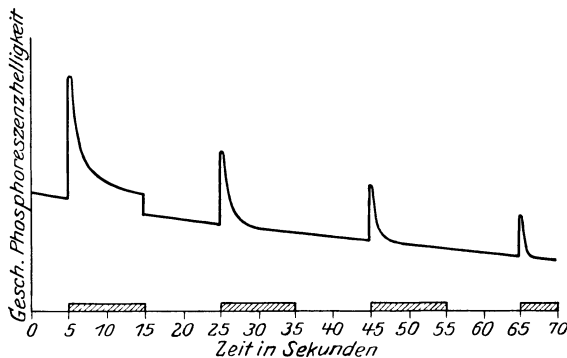


Abb. 53. Ausleuchtung eines Zn-Mn-S-Phosphors durch elektrische Felder. Dauer der Anlegung des elektrischen Feldes.

Es wurde bereits erwähnt, daß auch für Lenardphosphore der Ökonomiekoeffizient der Lichtausbeute durch „Tilgung“ herabgesetzt werden kann; darunter

¹⁾ B. GUDDEN u. R. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 192. 1920.

²⁾ E. RUPP, Ann. d. Phys. Bd. 75, S. 326. 1924.

versteht LENARD die Erscheinung, daß, während bei der Ausleuchtung durch Erwärmung stets die volle Lichtsumme ausgestrahlt wird, sich bei Ausleuchtung durch Licht oft ein sehr auffälliger Fehlbetrag der Lichtsumme findet. Erregte Zentren können also durch die Wirkung auslöschender Bestrahlung auch ohne das Auftreten von Lichtemission in den unerregten Zustand zurückgebracht werden; die „Tilgungsverteilung“ gehört zwar (Abb. 49) im allgemeinen demselben Spektralgebiet an wie die Ausleuchtungsverteilung, reicht aber weniger weit ins Ultrarot und zeigt im einzelnen einen ganz anderen spektralen Verlauf mit weit ausgeprägteren selektiven Maximis. Die Ordinaten der beiden Kurven in Abb. 49 sind nicht im gleichen Maßstab gezeichnet: das relative Verhältnis der beiden Wirkungen variiert außerordentlich, es gibt Phosphore (Zn-Mn-Sulfid), an denen bei weitem die Ausleuchtung, andere (Zn-Cu-Sulfid), an denen die Tilgung überwiegt; aber auch an ein und demselben Phosphor ist stets unmittelbar nach Abschluß der Erregung die tilgende, später die ausleuchtende Wirkung bevorzugt. Da schließlich auch die Tilgungsverteilung stets in das Gebiet der Erregungsverteilung übergreift, so kann unter Umständen Strahlung einer gegebenen Frequenz gleichzeitig drei verschiedene Vorgänge im Phosphor auslösen. Ist daher L die in dem partiell erregten Phosphor zur Zeit t angesammelte Lichtsumme, so läßt sich nach LENARD¹⁾ die Wirkung der einfallenden Strahlung von der Intensität I durch folgende Differentialgleichung vollständig beschreiben:

$$dL = I dt [B \cdot d (1 - e^{-zd})] \{ \varepsilon (L_D - L) p - \mu L \} - \frac{L}{\delta(\Theta)} dt.$$

Dabei ist L_D die maximale bei voller Erregung des Phosphors sich einstellende Lichtsumme, $\frac{1}{\delta(\Theta)}$ die mittlere Lebensdauer der erregten Zentren bei der Temperatur Θ , die allerdings wieder nicht ganz konstant ist, sondern mit wachsendem t langsam zunimmt; ε ist die erregende Absorption, p der Ökonomiekoeffizient der Erregung, μ derjenige der Tilgung; endlich mißt z die totale Absorption (auch im Füllmaterial) und d die Schichtdicke, so daß das Glied in der eckigen Klammer die Tatsache berücksichtigt, daß die tiefer gelegenen Schichten nicht von der vollen Intensität I getroffen werden; für sehr dünne Schichten kann dieses Glied $= 1$ gesetzt werden. Die Gleichung stellt, je nach der Wahl der ja von der Wellenlänge des Primärlichtes und dem Erregungszustand abhängigen Größen ε , p , μ , L alle Beobachtungen über Anklingung und Abklingung vollkommen dar. Für $I = 0$ insbesondere erhält man die Abklingung des sich selbst überlassenen Phosphors bei Abwesenheit jeder Strahlung. Dann wird: $\frac{dL}{dt} = - \frac{L}{\delta(\Theta)}$ gleich der an jedem Punkt der Abklingungskurve vorhandenen Leuchtintensität.

50. LENARDS ZENTRENTHEORIE. Wie aus den in Ziff. 46 und 47 mitgeteilten Tatsachen hervorgeht, scheint der Zusammenhang zwischen lichtelektrischer Leitfähigkeit und Phosphoreszenz ganz eindeutig: durch die Lichtabsorption werden in unerregtem Kristall gewisse Stellen des Gitters von Elektronen entblößt; werden diese Lücken infolge der Wärmebewegung oder durch sonstige Ursachen wieder gefüllt, so tritt als Begleiterscheinung unter Umständen die Lichtemission auf; dabei ist zunächst die Frage ganz offen gelassen, von welcher Stelle des Ionengitters (um solche handelt es sich ja meist) das Elektron stammt,

¹⁾ Vgl. z. B. P. LENARD, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. Sitzungsber. Heidelb. Akad. 1917 u. 1918, S. 26. Auf diese in vier Abschnitten veröffentlichte ausführliche Monographie sei auch wegen der sonstigen experimentellen Ergebnisse und theoretischen Überlegungen LENARDS in erster Linie hingewiesen.

ob vom Anion oder vom Kation. Wie aber entsteht bei dem zweiten Teil des Prozesses, der Wiederanlagerung des Elektrons, in dem verzerrten Gitter des Phosphors die spezifische Lichtemission? Hier ist die — auch von LENARD schon immer gemachte — Annahme kaum zu umgehen, daß dabei noch ein weiteres Elektron (das „Emissionselektron“ im Gegensatz zum „Photoelektron“) in Aktion treten muß. Doch genügt diese eine Zusatzannahme bei weitem nicht, um aus den relativ einfachen Gesetzen der lichtelektrischen Leitfähigkeit die äußerst komplizierte Mannigfaltigkeit der Phosphoreszenzerscheinungen herzuleiten. Ein Phosphor ist keinesfalls ein einfaches Gebilde, vielmehr verhält er sich so, als ob er aus vielen Elementen mit teilweise ähnlichen, teilweise aber auch ganz verschiedenen Eigenschaften zusammengesetzt wäre. LENARD nennt diese Elemente Zentren, er stellt sich darunter Moleküle vor, die, von sehr ungleicher Größe, zuweilen viele 1000 Atome enthalten können, darunter aber in der Regel nur ein Atom des wirksamen Metalles. Diese Zentren sind teilweise nur dadurch voneinander verschieden, daß ihre Stabilität im erregten Zustand eine ungleiche ist, also auch die ihnen zukommende Abklingungsdauer bzw. deren Temperaturabhängigkeit, und zwar soll hierfür die Größe der Zentrenmoleküle maßgebend sein. So erklärt es sich, daß die Abklingung eines erregten Phosphors bei konstanter Temperatur sich nicht durch eine einfache Exponentialfunktion darstellen läßt, sondern allenfalls nur durch Superposition einer großen Zahl solcher Funktionen; und daß ferner ein Phosphor, der bei einer höheren Temperatur a erregt und dann auf eine Temperatur b abgekühlt wird, die noch oberhalb seines unteren Momentanzustandes liegt, gleichwohl aufhört zu leuchten und seine aufgespeicherte Lichtsumme erst emittiert, wenn man ihn wieder auf die Temperatur a erwärmt: es sind eben die bei dieser Temperatur erregbaren Zentren bei der Temperatur b schon im unteren Momentanzustand, während die Zentren, die bei a zum Dauerleuchten erregt werden könnten, bei b schon im oberen Momentanzustand waren und also nicht zum Nachleuchten beitragen. Nach F. SCHMIDT soll auf Grund besonderer Überlegungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, die ausleuchtende Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes auf die Zentren großer Dauer stärker sein als auf die kleineren.

Zum anderen Teile aber unterscheiden sich die Zentren eines Phosphors untereinander durch sehr viel wesentlichere Eigenschaften: die einen sind durch ganz andere Absorptions- und Emissionsbanden charakterisiert als die anderen, und diesen Banden entsprechen auch ganz andere Temperaturlagen für den oberen bzw. unteren Momentanzustand. Besitzt ein Phosphor zwei oder mehr Emissionsbanden mit ungleicher Erregungsverteilung, d. h. also mit verschiedenen zugehörigen Absorptionsbanden, so wird durch Absorption von Licht in einer der d -Banden allein die Emission der mit dieser verbundenen Phosphoreszenzbande hervorgerufen. Sind bei sehr tiefer Temperatur, bei der sich der Phosphor für alle Banden im unteren Momentanzustand befindet, durch Einstrahlung alle Banden erregt worden, so tritt bei darauf folgender allmählicher Erwärmung zunächst nur eine Phosphoreszenzbande (die mit niedrigster Temperaturlage) in der Emission hervor und klingt evtl. vollständig ab; bei weiterer Erwärmung erscheint dann die folgende usw. Dieser Befund ist die wesentliche Ursache dafür, daß nach der LENARDSchen Theorie der ganze Vorgang sich innerhalb eines Zentrums abspielen muß und das Photoelektron nicht etwa ganz von diesen abgetrennt werden kann.

Schließlich kann aber jede Emissionsbande bei allen Temperaturen zur bloßen Fluoreszenz ohne Nachleuchten erregt werden, und zwar mit einer wesentlich anderen, weniger selektiven Erregungsverteilung, in der die d -Maxima nicht hervortreten. Diese momentan abklingende Emission gelangt im „oberen“

und „unteren Momentanzustand“ — die danach ihren Namen haben — ausschließlich zur Beobachtung; sie wird abermals besonderen Zentrensorten zugeschrieben, den „Momentanzentren“, deren es aber wieder mehrere Arten geben muß, für jede vorkommende Emissionsbande eine andere. Bei sehr geringem Gehalt an wirksamem Metall bilden sich fast nur Zentren großer Dauer, je größer seine Konzentration, desto zahlreicher sind nicht nur absolut, sondern auch relativ die Zentren kleiner Dauer, bis zuletzt die Momentanzentren bei weitem überwiegen: in diesem Fall geht die Leuchtintensität mit dem Aussetzen der Primärerregung auf einen Bruchteil der Fluoreszenzhelligkeit herab und klingt dann auch weiter ziemlich schnell ab, so daß sie schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit diejenige eines Phosphors, der bei kleinem Metallgehalt fast nur Zentren großer Dauer enthält, nicht mehr übertrifft¹⁾ (Abb. 54)²⁾. Es folgt daraus sowie aus dem in Ziffer 48 mitgeteilten Wert des Ökonomiekoeffizienten (= 1), daß für Phosphore mit geringem Gehalt an wirksamen Metall die bei

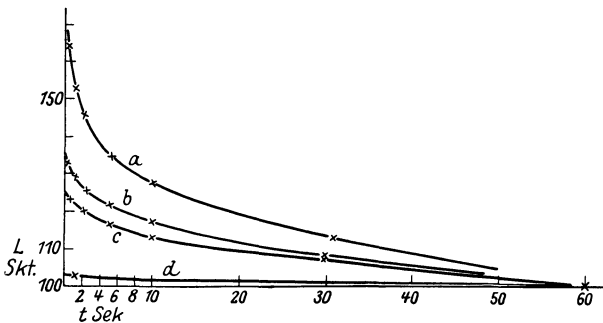


Abb. 54. Abklingung eines Ca-Bi-S-Phosphors bei verschiedenem Bi-Gehalt. *a* 5,0 normal. *b* 1,0 normal. *c* 9,1 normal. *d* 0,01 normal.

voller Erregung aufzunehmende Lichtsumme der Konzentration des Metalles direkt proportional sein muß. Diese Gesetzmäßigkeit wurde von LENARD experimentell nachgewiesen, wobei sich das Verhältnis zwischen der Zahl der im Phosphor enthaltenen Metallatome und der maximal aufgesparten Lichtquaste sich auch wieder von der Größenordnung 1 ergab. D. h. unter diesen Umständen muß jedes mit je einem Metallatom aktio-

nierte Zentrum mit einem Quant an dem Phosphoreszenzprozeß teilnehmen. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß das nicht mehr gilt, sobald bei höherem Metallgehalt Momentanzentren in größerer Zahl sich auszubilden beginnen.

Die Zentren mit verschiedenen Emissionsbanden sollen sich durch die ungleiche Wertigkeit, mit denen das aktivierende Metallatom im Molekül gebunden ist, voneinander unterscheiden³⁾. Was aber ihnen gegenüber die Momentanzentren auszeichnet, die bei gleichem Emissionsmechanismus andere Absorptionsfrequenzen besitzen und so auch von den am schnellsten abklingenden „kleinsten“ Dauerzentren prinzipiell verschieden sind, darüber scheint keine besondere Hypothese zu bestehen. Selbst unter den Dauerzentren einer bestimmten Emissionsbande muß noch — abgesehen von der Größe — eine gewisse Differenzierungsmöglichkeit bestehen, da von den ihnen zugeschriebenen selektiven Erregungsbanden (*d*-Maximis) durch die Präparation des Phosphors nach Willkür auch wieder die eine oder die andere stärker zur Erscheinung gebracht werden kann. Immerhin läßt die LENARDSche Theorie, nach der ein Phosphor ein nicht streng

¹⁾ H. KUPPENHEIM, Ann. d. Phys. Bd. 70, S. 81. 1923.

²⁾ Nach der in Anm. 1, S. 562 angedeuteten Auffassung würde sich diese Gruppe von Beobachtungen wohl einfacher dadurch erklären lassen, daß mit wachsender Zahl der Fremdatome die durch das Gitter diffundierenden Elektronen kürzere freie Weglängen zwischen diesen haben, also der Emissionsprozeß mit entsprechend wachsender Wahrscheinlichkeit schneller auf den Absorptionsprozeß folgen sollte; um aber allen Beobachtungen gerecht zu werden, bedürfte es auch hier wieder zahlreicher Zusatzhypothesen.

³⁾ Vgl. Ziffer 52.

homogenes Glas ist, beliebige Freiheit, immer neue Varietäten von Zentrenarten anzunehmen.

In einem wirklich einheitlichen Kristall würde die Erklärung allein der hier angeführten Phänomene — und es konnten aus einem ungeheuren Material nur die wichtigsten hervorgehoben werden — auf die größten Schwierigkeiten stoßen, es sei denn, daß der an sich einheitliche Kristall an räumlich getrennten Stellen durch die eingelagerten Fremdatome auf soviel verschiedene Arten gestört wäre, als die LENARDsche Theorie verschiedene Zentrensorten fordert. Nun sind aber die einschlägigen Beobachtungen nie an einheitlichen Kristallen durchgeführt worden, sondern stets an

Pulvern, die durch Zerkleinerung einer Schmelze gewonnen wurden und — sofern überhaupt Kristallstruktur vorliegt — ein mikrokristallines Gemenge darstellen. Ein solches Gemisch kann sehr wohl eine große Varietät von Kristalliten enthalten, die durch ungleiche lokale Metallkonzentration, durch ungleiche Gitterdeformation infolge nicht gleichmäßiger Abkühlung, vielleicht sogar durch verschiedene Kristallform sich voneinander unterscheiden. Beiden allerdings nicht streng in die

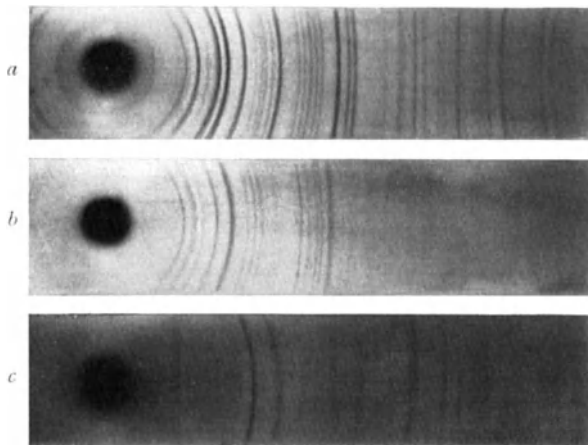


Abb. 55. Röntgendiagramme von Zinksilikatphosphoren. a grüne, b gelbe, c rote Phosphoreszenz.

Gruppe der Lenardphosphore gehören, mit Mangan aktivierten Zinksilikatphosphoren, die ebenfalls gewöhnlich an einem Präparat mehrere Emissionsbanden aufweisen, gelingt es, durch schnelleres oder langsames Abkühlen der Schmelze, Präparate zu gewinnen, die nur noch eine dieser Banden emittieren. Und je nachdem der Phosphor nur die rote, die orangegelbe, oder die grüne Phosphoreszenzbande aufweist, ist, wie die Debye-Scherrerdiagramme (Abb. 55) beweisen, die Kristallstruktur eine andere¹⁾. Nun lassen sich zwar die einzelnen Banden der Lenardphosphore durch Variation der Glühdauer und -temperatur sowie durch Verwendung geeigneter Zusatzsalze (die vermutlich auch wieder den Kristallisationsprozeß beeinflussen) ebenfalls vorzugsweise herauspräparieren. Häufig bildet sich, vor allem bei geringem Gehalt an aktivierendem Metall, nur eine einzige Bande aus, die LENARD darum als die Hauptbande (α -Bande) des Phosphors bezeichnet; hier aber kann man durch Röntgenstrahlenanalyse keinerlei mit dem Hervortreten der einen oder anderen Bande parallel verlaufende Änderung der Kristallstruktur feststellen²⁾. Und für Zinksulfid, das bekanntermaßen in zwei verschiedenen Kristallformen vorkommt, regulär als Blende und hexagonal als Wurtzit, wurde von verschiedenen Forschern übereinstimmend festgestellt, daß beide Formen nicht nur phosphoreszenzfähig sein können, sondern daß auch die für beide Strukturen beobachteten

¹⁾ A. GRUHL, Dissert. Berlin 1923; vgl. auch A. SCHLEEDE u. H. GANTZCKOW, ZS. f. phys. Chem. Bd. 106, S. 37. 1923.

²⁾ A. SCHLEEDE, a. a. O.

Banden sich nicht merklich unterscheiden¹⁾. So müssen also auch die Vertreter der Gittertheorie sich der LENARDSchen Hypothese anschließen, daß für die verschiedenen Emissionsbanden eines Phosphors die verschiedenartigen chemischen Bindungsmöglichkeiten des wirksamen Metalls — nur eben nicht im „Zentrum“, sondern im Atomgitter verantwortlich sind.

Die typischen Lenardphosphore sind sehr druckempfindlich, bereits durch Zerreiben an einer Feile verliert das so sich bildende Pulver unter gleichzeitiger Verfärbung seine Leuchtfähigkeit; nach LENARDS Ansicht werden dabei die sehr „sperrigen“ Zentrenmoleküle zerstört; und da die gleiche Verfärbung auch an Präparaten auftritt, die bei sonst gleicher Herstellungsweise kein wirksames Metall enthalten, also auch nicht phosphoreszieren, so schließt er daraus, daß die Zentren, nur eben ohne Leuchtfähigkeit, auch schon im nicht aktivierten Phosphor ausgebildet sind. Erwärmung eines druckzerstörten Phosphors auf 300°, bei längerer Dauer sogar schon auf 100°, stellt seine Leuchtfähigkeit wieder her. SCHLEEDE konnte wiederum durch Röntgenstrahlanalyse zeigen, daß bei Druckzerstörung eines Phosphors seine Kristallstruktur nicht verloren geht, sondern in den Diagrammen noch klarer hervortritt; ob aber wirklich, wie er es gelegentlich geäußert, für die Phosphoreszenzfähigkeit eine gewisse Verspannung der in die Schmelze eingebetteten Kristallite notwendig ist, die infolge der Druckzerstörung beseitigt wird, dies zu beweisen, reichen seine Debye-Scherrerdiagramme nicht aus. Es folgt somit aus der in dieser Ziffer gegebenen Zusammenstellung, daß, wenn tatsächlich die kristalline Form ausschlaggebend für die Eigenschaften der Phosphore ist, man ebenso viele Arten in irgendwelcher Hinsicht differenzierter Kristallite annehmen muß, wie nach der LENARDSchen Theorie Zentrensorten existieren. Als einziger wesentlicher Unterschied bliebe dann, daß ein Zentrenmolekül immer nur ein einziges in sich abgeschlossenes leuchtfähiges System darstellt, während ein Kristallit deren beliebig viele gleichartige enthalten kann, derart, daß die durch den primären Photoeffekt fre gemachten Lücken durch jedes beliebige aus einem anderen Teil des Gitters dorthin gelangende Elektron wieder besetzt werden könnte. Da dies aber in den experimentellen Untersuchungen über Phosphoreszenz kaum irgendwie zur Geltung kommt, soll im folgenden die LENARDSche Ausdrucksweise auf alle Fälle beibehalten werden.

51. Zusammensetzung der Lenardphosphore. Der älteste Lenardphosphor ist, wie schon gesagt, der Bologneser Leuchtstein, nach unserer heutigen Kenntnis durch nicht näher definierte Zusätze aktiviertes Bariumsulfid; länger bekannt sind auch die BALMAINSche Leuchtfarbe — Ca—S mit Wismut — und die Sidotblende — ZnS, meist wohl mit Cu aktiviert. Die von LENARD und KLATT zunächst untersuchten „Erdalkali-Sulfidphosphore“ bestehen aus dem Sulfid des betreffenden Erdalkalimetalles, das durch Erhitzung des Sulfates auf ca. 1000° gewonnen wird, wobei ohne Einfluß auf die Leuchtfähigkeit bis zu 75% des Ausgangsmaterials als Sulfat erhalten bleiben kann, und das mit minimalen Spuren eines „wirksamen Metalles“ unter Zusatz eines als Flußmittel dienenden farblosen Salzes (Na₂SO₄, NaCl, K₂SO₄ usw.) zusammengesintert ist²⁾. In der weiteren Entwicklung zeigte es sich, daß im Phosphor an die Stelle der Erdalkalimetalle (Sr, Ba, Ca) eine beträchtliche Anzahl anderer Elemente treten

¹⁾ E. TIEDE u. A. SCHLEEDE, Chem. Ber. Bd. 53, S. 1721. 1920; R. TOMASCHEK, Ann. d. Phys. Bd. 65, S. 198. 1921.

²⁾ Wegen der genaueren Präparationsvorschriften vgl. z. B. LENARD u. KLATT, Ann. d. Phys. Bd. 15, S. 225, 425, 633. 1904; oder auch W. E. PAULI, ebenda Bd. 34, S. 739. 1911; ferner den Artikel von R. TOMASCHEK im Handb. d. Arbeitsmeth. in d. anorg. Chemie Bd. IV, 2. Hälfte, S. 328ff. W. de Gruyter & Co. 1926.

können, soweit sie wenig gefärbte Sulfide zu bilden vermögen: zunächst aus der 2. Vertikalreihe des periodischen Systems noch Magnesium, Beryllium, Zink — nicht aber Kadmium und Quecksilber, deren Sulfide ziemlich dunkle Eigenfarbe aufweisen; immerhin läßt sich in Ca-Sulfidphosphoren bis zu 30% des Ca durch Cd ersetzen; ferner die Alkalimetalle Natrium und Rubidium; Kalium-, Lithium-, Zäsiumphosphore konnten aus technischen Gründen bislang noch nicht dargestellt werden. Daß ebenso wie aus den Sulfiden auch aus den Seleniden und Oxyden der Erdalkalien nach derselben Präparationsmethode Phosphore von ähnlichen Eigenschaften erhalten werden können, war schon BOISBAUDRAN bzw. BECQUEREL bekannt; ihre genauere Erforschung verdankt man aber auch erst der LENARDSchen Schule. Als Beispiele für die Zusammensetzung von Lenardphosphoren mögen aus einer sehr großen Zahl die folgenden in ihrer „normalen“ Konzentration dienen:

1 g CaBi + 0,00024 g Bi + 0,05 g Na₂SO₄ + 0,03 g Na₂B₄O₇ + 0,02 g CaF₂ (CaBi-Sulfidphosphor),

1 g CaSO₄ + 0,0004 g Sb + 0,2 g Na₂SO₄ + 0,06 g NaI (CaSb-Sulfidphosphor),

1 g ZnS + 0,0001 g Cu + 0,01 g NaCl (ZnCu-Sulfidphosphor),

1 g SrCO₃ + 0,0001 g Bi + 0,06 g MgF₂ (SrBi-Oxydphosphor),

1 g BaSe + 0,0005 g Pb + 0,5 g Na₂S₄O₅ (BaPb-Selenidphosphor).

Die den einzelnen Phosphoren beigefügten abgekürzten Bezeichnungen bedürfen keiner näheren Erläuterung; daß die Zusatzsalze keine für das Wesen der Phosphoreszenzfähigkeit ausschlaggebende Rolle spielen, folgt daraus, daß man nicht nur bei geeigneter Präparationsweise sie ganz entbehren kann, sondern daß sie sich auch aus den nach den LENARDSchen Vorschriften hergestellten ZnS-Phosphoren nachträglich auswaschen lassen, ohne das Leuchtvermögen zu beeinträchtigen. Dient als Ausgangsmaterial ein Karbonat, so wird dieses beim Glühen in Oxyd überführt — ebenso wie die Sulfate in Sulfid. Die „normale“ Konzentration ist empirisch festgestellt als die für das Nachleuchten günstigste: auf sie wird bei anderer Zusammensetzung des Phosphors Bezug genommen (0,1 normal, 0,02 normal usw.). Dies ist natürlich eine bis zu einem gewissen Grade willkürliche Festsetzung, da, wie oben bemerkt, die günstigste Konzentration für langes Nachleuchten eine wesentlich kleinere ist als für kurzes oder für das Momentanleuchten: in einem 0,01 normalen CaBi-Phosphor ist das Auftreten eines Momentanprozesses überhaupt kaum zu beobachten, in 0,1 normalem Phosphor dagegen trägt der Dauerprozeß nur noch etwa 10% zur totalen Lumineszenzhelligkeit während der Erregung bei. Es gibt Fälle, bei denen der Momentanprozeß erst für eine 1000mal größere Metallkonzentration sein Optimum erreicht als der von LENARD fast ausschließlich behandelte Dauerprozeß, woraus sich manche in der Literatur zu findenden scheinbaren Widersprüche erklären¹⁾. Übersteigt jedoch die Menge des dem Grundmaterial zugeführten wirksamen Metalles ein gewisses Maß, so verliert die Substanz vollständig ihren Charakter als Phosphor und ist nicht mehr leuchtfähig²⁾.

In die folgende Tab. 24 sind nur solche Phosphore aufgenommen, deren Eigenschaften eingehend untersucht sind und die in allen ihren wirksamen Bestandteilen vollkommen bekannt sind; die einzigen Ausnahmen — ihrer typischen Bedeutung halber — bilden der Beryllsulfidphosphor, über den nur eine kurze vorläufige Mitteilung publiziert wurde³⁾, und der Rubidiumsulfidphosphor, der

¹⁾ Z. B. M. L. BRÜNINGHAUS, Sur la loi de l'optimum de phosphorescence. C. R. Bd. 149, S. 1375. 1909.

²⁾ Dagegen soll der äußere lichtelektrische Effekt, der am reinen Grundmetall ganz fehlt, bei Konzentrationen des wirksamen Metalls (Bi in CaS) erhalten bleiben, bei denen jede Spur von Leuchtvermögen zerstört ist (M. CURIE, C. R. Bd. 178, S. 244. 1925).

³⁾ BILTZ, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 82, S. 438. 1913.

seine Leuchtfähigkeit einem unbekanntem, entweder schon im Ausgangsmaterial enthaltenen oder bei seiner recht schwierigen Präparation in die Masse eingedrungenen aktivierenden Metall verdanken dürfte.

Tabelle 24. Zusammenstellung der bisher untersuchten Lenardphosphore.

Grundmaterial	Wirksames Metall																	
	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Pb	Bi	U
ZnS	Mn	—	Co	+	Cu	—	Ag	—	—	—	—	—	Sm	—	—	Pb	Bi	U
CaS	Mn	+	+	Ni	Cu	(Zn)	Ag	Sn	Sb	—	Pr	Nd	Sm	+	(Tb)	Pb	Bi	+
SrS	Mn	+	+	No	Cu	Zn	Ag	+	—	—	Pr	Nd	Sm	+	Tb	Pb	Bi	+
BaS	+	—	—	+	Cu	+	+	+	+	—	—	—	Sm	+	—	Pb	Bi	+
MgS	Mn	—	—	—	+	—	—	—	Sb	Ce	Pr	+	Sm	Gd	—	—	Bi	—
BeS									?									
NaS	—	Fe	—	—	Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
RbS									?									
CaO	Mn	—	—	—	Cu	—	—	—	—	—	(Pr)	(Nd)	Sm	+	Tb	Pb	Bi	—
SrO	Mn	—	—	—	Cu	—	—	—	—	—	(Pr)	(Nd)	Sm	+	Tb	Pb	Bi	—
BaO	+	—	—	—	Cu	—	—	—	—	—	—	—	(Sm)	—	—	Pb	Bi	—
CaSe	—	—	—	—	Cu	Zn	—	—	Sb	—	—	—	—	—	—	Pb	Bi	—
SrSe	Mn	—	—	—	Cu	Zn	Ag	—	Sb	—	—	—	—	—	—	Pb	Bi	—
BaSe	—	—	—	—	Cu	Zn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Pb	Bi	—

Die Lücken in der Tabelle sind teilweise wohl zufällig, indem nicht für jedes Grundmaterial alle wirksamen Metalle durchprobiert wurden; wo aber eine Lücke durch ein + gekennzeichnet ist, ist ausdrücklich von einem Forscher bemerkt worden, daß es ihm mit der betreffenden Kombination nicht gelungen sei, einen leuchtfähigen Phosphor herzustellen; wird der Phosphor als nur sehr schwach nachleuchtend angegeben, so ist das wirksame Metall in Klammern gesetzt. Eine klare Regelmäßigkeit ist nicht zu erkennen; von den Erdalkalien gibt Ca mit den meisten wirksamen Metallen gute Resultate, etwas weniger Sr, am wenigsten Ba. Andererseits ist unter den wirksamen Metallen stets phosphorbildend das Bi, ihm kommen nahe Pb, Cu und Mn, von denen das letzte jedoch bei den Bariumphosphoren versagt, während Cu ausdrücklich als im Magnesiumsulfid unwirksam hervorgehoben wird. Besonders auffallend ist das ungleiche Verhalten der seltenen Erdmetalle, die sich doch sonst in optischer und chemischer Beziehung so sehr ähnlich sind: allein das Samarium gibt in allen Verbindungen stets phosphoreszierende Präparate; Neodym, das in manchen Phosphoren gut leuchtet, erteilt dem Magnesiumsulfid keine Lumineszenzfähigkeit, während umgekehrt wieder Gadolinium unter allen untersuchten Fällen nur im Magnesiumsulfid wirksam ist. Fe wurde ausschließlich im NaS-Phosphor als geeignetes Metall zur Phosphoreszenzzentrenbildung gefunden, aber nur bei Konzentrationen, die noch mindestens 100mal kleiner waren als die sonst in gut nachleuchtenden Lenardphosphoren verwandten. In vielen, an sich leuchtfähigen Phosphoren wird durch die spurenweise Anwesenheit von Eisensalzen das Leuchtvermögen vollkommen unterdrückt¹⁾.

52. Absorptions- und Emissionsbanden der Lenardphosphore. Im allgemeinen besitzt ein Lenardphosphor von gegebener Zusammensetzung eine Anzahl unabhängiger Emissionsbanden mit ungleicher Erregungsverteilung und Temperaturabhängigkeit, von denen die eine oder die andere infolge geeigneter Präparationsweise vorzugsweise oder auch allein ausgebildet sein kann. LENARD

¹⁾ D. G. ENGLE u. B. S. HOPKINS, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 11, S. 599. 1925.

bezeichnet in jedem Phosphor die gewöhnlich am stärksten hervortretende Bande, die „Hauptbande“, mit α , die nächste mit β , dann evtl. γ usf. Die Emissionsbanden sind fast durchweg verwaschen und erstrecken sich über Spektralgebiete von ca. 300 Å, doch immerhin mit ziemlich wohldefiniertem Maximum; sie liegen bei den meisten untersuchten Phosphoren im Sichtbaren, doch sind auch Phosphore mit ultraroten oder ultravioletten Emissionsbanden bekannt. Zwei Phosphore, die im selben Grundmaterial verschiedene wirksame Metalle enthalten, besitzen in der Regel „analoge“ Banden, die bei ungleicher spektraler Lage sich in ihren sonstigen Eigenschaften ganz gleich verhalten — es sind dies jedoch nicht immer die in der ursprünglichen Nomenklatur mit demselben griechischen Buchstaben gekennzeichneten Banden. Umgekehrt verursacht auch ein gegebenes wirksames Metall in verschiedenen Grundmaterialien das Auftreten analoger Banden, die sich untereinander wieder nur durch gewisse spektrale Verschiebungen unterscheiden.

Jeder Emissionsbande entsprechen eine Anzahl von Absorptionsbanden, in denen vorzugsweise die Phosphoreszenz der betreffenden Bande erregt werden kann; diese schon früher erwähnten sog. *d*-Maxima werden von LENARD in ihrer Reihenfolge von größeren nach kleineren Wellenlängen zu numeriert: $d_1, d_2 \dots$, derart also, daß d_1 der Emissionsbande zunächst liegt und sich evtl. sogar mit ihr überschneidet. In manchen Fällen, so beim ZnCu-Sulfidphosphor, wurden bis zu fünf *d*-Maximis beobachtet. In Abb. 56 ist für eine größere Anzahl von Sulfidphosphoren in der von LENARD eingeführten Schematisierung die ungefähre Lage und Ausdehnung der Emissions- und Erregungsbanden dargestellt; neben den *d*-Maximis sind auch die sehr viel verwascheneren Banden der Momentanerregung angedeutet.

53. Die d-Maxima. LENARD hat zuerst bemerkt, daß die Wellenlängen der *d*-Maxima analoger Emissionsbanden, wie sie durch ein bestimmtes Metall, etwa Kupfer, in verschiedenen Grundmaterialien hervorgerufen werden, in einer wohldefinierten Beziehung zueinander stehen: mit wachsender mittlerer Dielektrizitätskonstante des Phosphors rücken die *d*-Maxima nach größeren Wellenlängen, derart, daß das Verhältnis

$$\frac{d_i}{\sqrt{\kappa}} = D_i \quad (i = 1, 2, 3 \dots)$$

einen konstanten Wert besitzt, wenn d_i die Wellenlänge des i ten Maximums

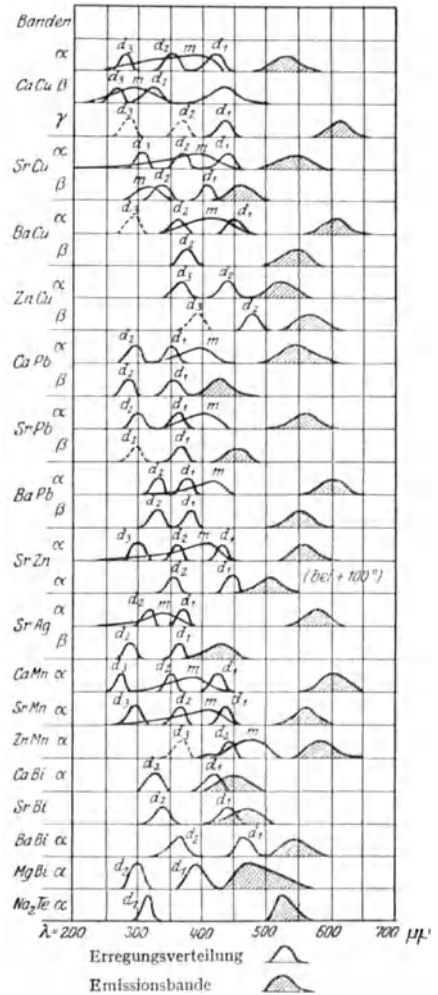
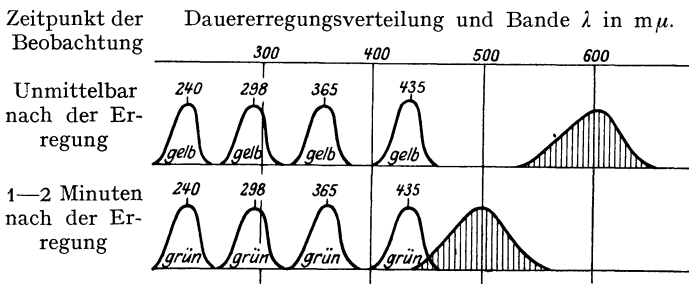


Abb. 56. Lage der Erregungs- und Emissionsbanden von Lenard-Sulfidphosphoren.

bezeichnet. D_i stellt somit eine für das Metall charakteristische, vom übrigen Phosphormaterial unabhängige Konstante dar, nach LENARD die „absolute“ Wellenlänge des betreffenden Erregungsmaximums: es soll das der Eigenwellenlänge des Metalls entsprechen, die ihm zukäme, wenn es sich in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstante 1, also im Vakuum befände. Neuerdings hat F. SCHMIDT¹⁾ gezeigt, daß auch für analoge Banden verschiedener Metalle im gleichen oder auch in ungleichem Grundmaterial die d -Maxima dieselben absoluten Wellenlängen besitzen, und hat — wohl mit Recht — die Übereinstimmung der D_i -Werte geradezu zum Kriterium dafür gemacht, welche Banden als analog zu bezeichnen sind. Er gelangte zu dieser Erweiterung des LENARDSchen Resultates zunächst, indem er für eine möglichst große Zahl von Phosphoren die Lage der d_i und die Werte von \varkappa bestimmte und die erhaltenen Quotienten $\frac{d_i}{\sqrt{\varkappa}}$ miteinander verglich. Besonders überzeugend

gelang ihm aber dann der Beweis für die Richtigkeit seiner These, indem er



„Kalziumsulfid-Mischphosphore“ präparierte, die gleichzeitig mit Cu und Mn aktiviert waren, die aber je nach der besonderen Herstellungsweise (Natur des Flußmittels usw.) Dielektrizitätskonstanten besaßen, die zwischen 5,5 und 6,8

Abb. 57. Erregungs- und Emissionsbanden eines Ca-(Cu, Mn)-S-Mischphosphors.

variierten. Die Phosphore leuchteten mit der gelben Mn- α - und der grünen Cu- α -Bande nach, von denen jedoch die erste viel lebhafter einsetzt und viel schneller abklingt als die zweite, so daß unmittelbar nach Abschluß der Erregung jene, nach einiger Zeit aber diese bei weitem überwiegt: die d -Maxima der beiden Banden, auf die übliche Weise durch reelle Abbildung eines kontinuierlichen Spektrums auf den flächenhaft ausgebreiteten Phosphor untersucht, lagen stets bei genau den gleichen Wellenlängen (Abb. 57); und für alle untersuchten Mischphosphore erhielt man nach Division der so gemessenen d_i mit der Dielektrizitätskonstante wieder übereinstimmende D_i -Werte, wie sich dies aus den in Tab. 25 mitgeteilten Zahlen ergibt.

Tabelle 25. d -Maxima der beiden α -Banden von (Cu, Mn)-Mischphosphoren verschiedener Dielektrizitätskonstante.

Wellenlängen der d -Maxima in m μ				Dielektrizitätskonstante k	Absolute Wellenlängen der d -Maxima			
d_4	d_3	d_2	d_1		D_4	D_3	D_2	D_1
230	284	340	406	5,45	98	122	146	174
240	295	360	428	5,90	99	121	148	176
236	295	355	423	5,92	97	121	146	174
240	298	365	435	6,30	96	119	145	173
250	305	368	—	6,40	99	121	145	—
247	310	375	450	6,70	95	120	145	174
260	315	380	—	6,80	100	121	146	—

Mittelwerte der D_i : 98 | 121 | 146 | 174

¹⁾ F. SCHMIDT, Ann. d. Phys. Bd. 74, S. 362. 1924.

Nach der Lage ihrer *d*-Maxima findet SCHMIDT unter allen von ihm untersuchten Sulfidphosphoren fünf Emissionsbandengruppen, die jedesmal identische absolute Wellenlängen der Erregungsbanden aufweisen, von denen aber allerdings, wie man aus der Zusammenstellung in Tab. 26 erkennt, nur die Gruppe II auf einige Vollständigkeit Anspruch machen kann. TOMASCHEK¹⁾ hat im Anschluß hieran die Vorstellung entwickelt, daß in den Zentren, denen die Emission der unter I verzeichneten Banden zuzuschreiben ist, die Atome des wirksamen Metalls dreiwertig (Ni_2S_3), für die Banden der Gruppe II zweiwertig (CuS), für die Gruppe IV einwertig (Cu_2S) gebunden seien, während für die anderen Fälle noch zu wenig genaues Material vorliegt, um irgendwelche Schlüsse ziehen zu können.

Tabelle 26. Absolute Wellenlängen der Erregungsbanden von Sulfidphosphoren.

Gruppennummer	Emissionsbande des wirksamen Metalls	„Absolute“ Wellenlängen der Dauererregung in $\mu\mu$				
		77	98	113	147	174
I	Bi α , Ni β	77	—	113	147	—
II	Mn α , Cu α , Zn α , Ni α , Ag β , Pb β , Bi β	78	98	121	146	174
III	Ag α , Pb α	—	103	121	147	—
IV	Cu β , Ni γ	78	94	113	136	160
V	Cu γ , Pb γ , Zn δ	86	99	118	137	154

Für die absoluten Wellenlängen der Erregungsbanden von Gruppe II wird auch noch eine zahlenmäßige Beziehung aufgestellt; sie verhalten sich wie die Quadrate aufeinanderfolgender ganzer Zahlen, also:

$$\nu_n = \frac{1}{\lambda_n} = K \cdot \frac{1}{n^2}, \quad \text{wo } n = 8, 9, 10, 11, 12.$$

Dementsprechend sollen diese ν bzw. die zugehörigen Werte $h \cdot \nu$ die Energien bestimmen, durch welche die Elektronen aus der n ten Quantenbahn des Metallatoms ins Unendliche befördert werden, und die *d*-Maxima sollen die Kanten der Banden darstellen, die sich an die von der n ten Quantenbahn ($n = 8, 9 \dots$) ausgehenden Absorptionsserie anschließen; SCHMIDT nennt daher die Folge der *d*-Maxima die „Absorptionskantenserie“ des betreffenden Metalls. Denn trotz der Gleichheit der absoluten Wellenlängen für so verschiedene wirksame Metalle, wie sie in Gruppe II auftreten, hält sie SCHMIDT doch für die Eigenwellenlängen der Metallatome. Ganz abgesehen davon, daß die Serienkanten von „Metallatomen im freien Äther“, die der relativ kleinen Abtrennungsarbeit eines Elektrons aus einer so hochquantigen Bahn entsprechen, bei ganz kleiner ν bzw. großer λ (weil im Ultrarot statt im Ultraviolett) liegen müßten, ist es wenig wahrscheinlich, daß unter irgendwelchen Bedingungen Elektronenfrequenzen, die eindeutig ganz verschiedenen Metallatomen zugeordnet sind, vollkommen koinzidieren können. Das Fehlen irgendwelcher Zusammenhänge zwischen den Absorptionsfrequenzen und den Emissionsbanden spricht weiter dagegen, daß beide dem gleichen Atom angehören; der Emissionsprozeß aber muß, wie gleich gezeigt werden soll, unter allen Umständen von einem eng mit dem Metallatom verbundenen Elektron ausgehen.

Der Versuch erscheint daher sehr aussichtsreich, die Absorptionsfrequenzen der Dauererregungsmaxima nicht den Metallatomen, sondern den immer gleichen

¹⁾ R. TOMASCHEK, Phys. ZS. Bd. 25, S. 643. 1925.

Bestandteilen des Gitters, also den Schwefelatomen zuzuweisen: die von beliebigen Metallen ausgeübte gleichartige Wirkung wäre dann nur, durch eine lokale Störung des S-Ionengitters die besonderen noch unbekanntten Bedingungen für das Auftreten der Absorptionsbanden zu schaffen: zwei verschiedene Metalle können unter Umständen dieselbe Art von Störung, das gleiche Metall bei verschiedener Einlagerung (etwa verschiedenwertiger Bindung) ungleiche Arten von Störungen verursachen.

In diesem Sinne entspricht es durchaus der Erwartung, daß in den Sauerstoffphosphoren wohl ähnliche Gesetzmäßigkeiten vorkommen, aber mit anderen Absolutwerten für die *D*-Maxima. Die hier skizzierte Deutung der SCHMIDTSchen Resultate ist im wesentlichen in Übereinstimmung mit der Ansicht von TOMASCHKEK, der gleichfalls die *D*-Maxima der Sulfidphosphore bzw. das ihnen entsprechende $h \cdot \nu$ als Ablösungsarbeit von Elektronen aus den Schwefelatomen auffaßt — allerdings unter sehr ins einzelne ausgearbeiteten Annahmen über den Bau der Zentren, die hier nicht weiter ausgeführt werden können.

54. Die Emissionsbanden. Nach der von TOMASCHKEK entwickelten Vorstellung wird durch die lichtelektrische Abspaltung eines Elektrons von einem benachbarten S-Atom auch die Elektronenkonfiguration im Metallatom gestört: die Rückbildung dieser Deformation ist von der Lichtemission begleitet. Daß es sich hier wirklich nur um charakteristische Eigenfrequenzen der wirksamen Metalle handeln kann, zeigt sich wohl am deutlichsten an den mit seltenen Erden aktivierten Phosphoren. Ihre Dauererregungsbanden unterscheiden sich prinzipiell in nichts von denen anderer aktivierender Metalle — sie sind von ähnlicher Breite (ca. 500 Å) und Unschärfe, und in ihrer Lage stark von der Natur des Grundmaterials abhängig, vermutlich auch wieder von dessen Dielektrizitätskonstante, worüber jedoch noch keine Messungen vorliegen. Die Emissionsspektren dagegen haben das auch sonst für die seltenen Erden typische Aussehen, sie bestehen aus zahlreichen schmalen Banden und Linien, deren Breite oft schon bei Zimmertemperatur weniger als 5 Å beträgt, und die für jedes der Elemente in den verschiedensten Phosphoren fast gleiche Anordnung und Lage mit nur geringen Verschiebungen aufweisen¹⁾. So finden sich im

Tabelle 27. Erregungsverteilung und Emissionsspektrum (kräftigste Linien und Banden) des Sm in verschiedenen Phosphoren.

Grundmaterial des Phosphor	Dauererregungsmaxima (m μ)				Emissionsspektren (in m μ)								
	<i>d</i> ₁	<i>d</i> ₂	<i>d</i> ₃	<i>d</i> ₄									
CaS	420	350	290	240	660–648,5	616	611	608*	601,5*	570*	566*	561	
SrS	(480?)	365	300	240	661–642	622,5	611	605*	600*	568*	564,5*	559 5	
BaS	435	355	—	278	658–640		610–608	603,5*	599,5*	568*	564,5*	558 5	
MnS	—	—	—	—	660–650			610,5*	604,5*	573,5*	569*	563 5	
ZnS	—	—	—	—	662–655**	—644	638	628–622	615*	608*	577*	571*	564 5
CaO	380	—	265	220	680–640	626,5		615*	605,3*	576,3*	568,3	556 5	
CaF	—	—	—	—	650–630				604,2	572,5*	567,5*	5	

Spektrum aller Samariumphosphore immer wieder als stärkste Linien (in Tab. 27 durch * markiert) zwei ziemlich eng beisammen liegende Dubletts, nur beim ZnS-Phosphor tritt bei 655 μμ — in einem Spektralgebiet, in dem die anderen Phosphore nur verwaschene und lichtschwächere Banden erkennen lassen — eine neue Linie auf, die alle anderen an Helligkeit übertrifft. In allen Samarium-

¹⁾ E. TIEDE u. A. SCHLEEDER, Ann. d. Phys. Bd. 67, S. 573. 1922; R. TOMASCHKEK, ebenda Bd. 75, S. 109 u. 562. 1924.

phosphoren werden die sämtlichen Emissionsfrequenzen immer gleichzeitig mit gleicher relativer Intensität erregt, sie besitzen also gleiche Erregungsverteilung und Temperaturabhängigkeit und bilden im Sinne der LENARDSchen Nomenklatur eine einheitliche Bande (bzw. eine „Bandengruppe“); die Spektra anderer seltener Erden, des Praseodyms z. B., bestehen aus zwei Gruppen, die voneinander unabhängig in bezug auf Erregung und Temperaturlage sind, so daß bei tiefen Temperaturen die Farbe des Nachleuchtens eine andere ist als bei hohen: tiefgrün im ersten, hellrot im zweiten Fall; TOMASCHEK weist darauf hin, daß im Gegensatz zu den meisten anderen seltenen Erden das Praseodym in mehreren Wertigkeitsstufen vorkommt, und daß man also auch hier wieder das Vorhandensein verschiedener unabhängiger Bandengruppen auf die verschiedenen möglichen Valenzbetätigungen des wirksamen Metallatoms zurückführen kann.

Auch die Emissionsbanden der anderen Metalle, wenn schon sie bei einfacher visueller Beobachtung ein diffus verwaschenes Aussehen haben¹⁾, besitzen nach NICHOLS und MERRITT bei genauer photometrischer Durchmessung der Spektren eine charakteristische Struktur (Abb. 58). Ja TANAKA²⁾ glaubt sogar, bei Erregung mit Kathodenstrahlen die Emissionsbanden aller Metalle in zahlreiche Einzelmaxima auflösen zu können, die in der Frequenzskala gut äquidistante Serien bilden und deren Lage praktisch von der Natur des Grundmaterials unabhängig ist; nur die relative Intensität der Maxima soll sehr stark durch das letztere beeinflußt werden und damit die Gesamtfarbe der Lumineszenz, die für Cu z. B. in Kalziumsulfid hellblau (Bandenschwerpunkt bei 4800 Å), in Bariumsulfid grüngelb bis orange (Schwerpunkt bei 5700 Å), in Strontiumsulfid hellgrün (Schwerpunkt bei 5300 Å) war; dabei hatten die beobachteten Einzelmaxima (Teilbanden) des Cu nicht nur in diesen typischen Lenardphosphoren, sondern auch, wenn das Kupfer in anderen Grundmaterialien, wie in CaPO_4 , Ammoniumalaun u. a. m. eingebettet war, mit geringen Verschiebungen, die in der Tab. 28 mitgeteilten Werte. Analoge Resultate erhielt TANAKA für andere wirksame Metalle wie Mn, Bi, Pb, Ag, Sb, Cr usw. Da seine mit Intervallen von 20 Å durchgeführten spektralphotometrischen Messungen ausschließlich auf subjektiven Beobachtungen beruhen, bedürfen sie zum mindesten einer Nachprüfung. Für die Richtigkeit seiner Angaben spricht aber vielleicht — und zwar desto mehr, als ihm selbst diese Analogie nicht aufgefallen zu sein scheint — die Tatsache, daß auch die Abkühlung eines bestimmten Phosphors nach LENARD stets nur eine Verschiebung des Bandenschwerpunkts nach kürzeren Wellen beobachtet wird, während es sich nach den Photometerkurven der Abb. 58 ganz eindeutig in erster Linie um eine Intensitätsverlagerung von der schmalen, langwelligen Teilbande bei $495 \mu\mu$ nach der kurzwelligeren Teilbande bei $475 \mu\mu$ handelt, und die Verschiebung dieser Teilbanden selbst nur eine sekundäre Rolle spielt. Das Auflösungsvermögen des TANAKASchen Spektralphotometers war bedeutend größer als das bei der Aufnahme dieser Kurven von NICHOLS und MERRITT verwandte, so daß er noch sehr viel mehr Einzelheiten in der Struktur der Banden erkennen konnte.

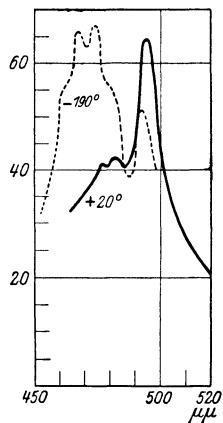


Abb. 58. Energieverteilung in der Emissionsbande eines SrBiS-Phosphors.

¹⁾ Nur der Na-Fe-Sulfidphosphor ist durch ungewöhnliche Schärfe seiner einzigen Emissionsbande ausgezeichnet.

²⁾ T. TANAKA, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 8, S. 287, 419 u. 501. 1925.

Tabelle 28. Phosphoreszenz-Teilbanden des Cu nach TANAKA.

(Wellenlängen in Å; $\Delta \frac{1}{\lambda} = 430.$)

Serie I	Serie II	Serie I	Serie II	Serie I	Serie II
6309	6242	5485	5435	4852	4812
6177	6112	5385	5336	4773	4735
6050	5988	5288	5241	4697	4660
5928	5869	5195	5149	4623	4587
5811	5754	5105	5060	4552	4517
5698	5643	5018	5975	4482	—
5590	5537	4933	4892	—	—

LENARD¹⁾ ist ursprünglich der Meinung gewesen, daß auch die Lage der Emissionsbanden eines Metalles in verschiedenen Phosphoren wesentlich durch die mittlere Dielektrizitätskonstante des Materials mitbestimmt wird, wenn auch nicht in so ausschließlicher Weise, wie das für die d -Maxima gilt; vielmehr sollten die Schwingungsfrequenzen der Emissionselektronen außerdem von der nächsten Umgebung im Innern des eigentlichen Phosphoreszenzzentrums in hohem Grade beeinflußt werden. Auf Grund neueren Materials hält F. SCHMIDT²⁾ — wohl in Übereinstimmung mit LENARD — die vollständige Unabhängigkeit der Lage der Phosphoreszenzbanden von der mittleren Dielektrizitätskonstante für erwiesen, so daß also für die tatsächlich beobachteten Verschiebungen analoger Emissionsbanden in verschiedenen Phosphoren oder auch in einem Phosphor bei verschiedenen Temperaturen nur jene zweite von LENARD angeführte Ursache übrig bleibt. Relativ geringe, dafür aber wegen der großen Schärfe der Teilbanden sehr gut definierte Verschiebungen sind ja auch in den Emissionsspektren der seltenen Erden in Phosphoren verschiedener Zusammensetzung sichergestellt worden (vgl. Tab. 27). TOMASCHEK sieht, im Anschluß an ähnliche ältere Überlegungen STARKS über die Fluoreszenzwellenlängen organischer Stoffe, die Veranlassung hierfür in der ungleich festen Bindung der Atome im Zentrenmolekül: je enger die Bindung zwischen den Atomen des Grundmaterials (Ca—S, Ba—O usw.), desto lockerer soll das wirksame Metallatom gebunden sein und desto weiter nach größeren Wellenlängen rücken dessen Eigenfrequenzen; die Bindungsenergien der in Frage stehenden Moleküle werden dabei aus ihren bekannten Bildungswärmen berechnet; Bestätigung für diese Hypothese findet TOMASCHEK nicht nur in den Phosphoreszenzspektren der seltenen Erden, sondern auch anderer Metalle; nach SCHLEEDE beschränkt sich diese Parallelität jedoch auf die Erdalkalisulfid- und -oxydphosphore, während MgS und ZnS aus der Reihe herausfallen; das mit Sm aktivierte ZnS war ja z. B. auch durch das Neuauftreten einer sehr hellen Teilbande im Rot von den anderen unterschieden. Es erscheint daher doch zweifelhaft, ob die Bildungswärmen wirklich zum Vergleich mit dem Gang der Emissionsspektren herangezogen werden dürfen.

55. Spezielle Unterschiede zwischen einzelnen Lenardphosphoren. Die Dielektrizitätskonstante — allerdings auch noch stark von der besonderen Präparation (Natur des Flußmittels, Glühdauer usw.) abhängig — wächst für die Sulfidphosphore im allgemeinen beim Übergang vom Ca zum Sr und Ba, ebenso aber auch beim Übergang vom Sauerstoffphosphor zum Schwefel- und Selenphosphor. Dementsprechend verschieben sich nach dem Gesetz von der Erhaltung der „absoluten Wellenlängen“ die d -Maxima, und — ohne die gleiche strenge Gesetzmäßigkeit, aber doch schon mit Rücksicht auf die angenäherte Gültigkeit der STOKESSchen Regel — auch die Emissionsschwerpunkte analoger

¹⁾ Z. B. Ann. d. Phys. Bd. 31, S. 641. 1910.

²⁾ F. SCHMIDT, Ann. d. Phys. Bd. 74, S. 371. 1924.

Banden. Eine Folge davon ist u. a., daß ultraviolette Phosphoreszenz (bis unterhalb 300 $m\mu$), die bei Kalziumphosphoren relativ oft vorkommt, bei Sr-Phosphoren nur selten, bei Bariumphosphoren überhaupt nicht beobachtet wird.

Für analoge Banden liegt die günstigste Temperatur des Nachleuchtens bei Oxydphosphoren am höchsten, dann folgen die Sulfidphosphore, während den Selenphosphoren die tiefsten Temperaturlagen entsprechen. Bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffes befinden sich alle Phosphore im unteren Momentanzustand. Es ergibt sich von selbst, daß Banden, deren Nachleuchten erst bei höheren Temperaturen beobachtet wird („Hitzebanden“), langsamer abklingen als Kältebanden, auch wenn beide einem Phosphor angehören, da ja für diese auch der obere Momentanzustand schon bei tieferen Temperaturen erreicht wird als für jene. Daher ist bei Zimmertemperatur die Nachleuchtdauer der Selenphosphore stets eine sehr kurze gegenüber derjenigen der Sulfid- und Oxydphosphore.

Tabelle 29. Günstigste Temperaturlage analoger Emissionsbanden in verschiedenen Phosphoren.

Banden	Oxydphosphor		Sulfidphosphor		Selenidphosphor	
	Lage der Bande in $\mu\mu$	Günstigste Temperatur	Lage der Bande in $\mu\mu$	Günstigste Temperatur	Lage der Bande in $\mu\mu$	Günstigste Temperatur
CaBi α	435	300—350°	445	17—200°	662	-15°
β	—		520	ca. 300°		
SrBi α	440	250—300°	470	-45 bis +17°	646	-180°
β	—		550	200°		
BaBi α	535	ca. 80°	540	-80°	660	-180°
β	—		550	17°		

An Selenphosphoren konnte noch nie mehr als eine Emissionsbande festgestellt werden und auch diese tritt — an sich schon wenig intensiv — sofort gegen die entsprechende Bande des Sulfid- oder Oxydphosphors zurück, wenn bei der Präparation das Ausgangsmaterial, etwa infolge ungeeigneter Flußmittel, neben dem Selen Schwefel oder Sauerstoff enthält.

56. Kalziumfluoridphosphor (Flußspat). Die Gruppe der Lenardphosphore ist beschränkt worden auf die Stoffe, die von LENARD und seinen Mitarbeitern eingehend untersucht worden sind und die sich überdies durch besondere Dauer und Helligkeit ihres Nachleuchtens auszeichnen. Doch existiert noch eine Reihe weiterer phosphoreszierender Substanzen von gut definierter Zusammensetzung, die auch synthetisch hergestellt werden können und ihrer ganzen Natur nach wohl in dieselbe Klasse mit einbezogen werden sollten. Es ist das zunächst das Kalziumfluorid, das als natürlicher Flußspat in einer großen Zahl lumineszenzfähiger Varietäten mit sehr verschiedenartigen Leuchteigenschaften vorkommt, das aber auch im Laboratorium aus reinem Ausgangsmaterial durch Zusatz bestimmter wirksamer Metalle auf die Emission ganz bestimmter Banden hin präpariert worden ist. Ohne solche Zusätze besitzt das reine Kalziumfluorid ebensowenig wie das gleich nachher zu besprechende Zinksilikat, Aluminiumoxyd oder Bornitrid praktisch keinerlei Lumineszenzvermögen: je weiter man die Reinigung treibt, desto mehr verschwindet die letzte Spur des Leuchtens. Am natürlichen Flußspat werden je nach der Natur des aktivierenden Metalls verschiedene verwaschene Phosphoreszenzbanden beobachtet, darunter am häufigsten eine Bande im Blauviolett und eine Bande im Grün, deren Erregungsverteilung im Ultraviolett liegt und die dem Mangan zugeschrieben werden. Da die neben den sichtbaren Banden stets noch vorhandenen ultravioletten Emissionsbanden sehr viel höhere Temperaturlagen haben als jene, also bei mittleren Temperaturen viel

langsamer abklingen, so kann, wenn die primär erregte sichtbare Phosphoreszenz schon ganz verschwunden ist, ihre Emission durch das Licht der ultravioletten Banden immer wieder neu hervorgerufen werden, so daß die Abklingung der sichtbaren Banden für sich allein betrachtet, einen höchst komplizierten Verlauf zu nehmen scheint.

Manche zart gefärbten Flußspatvarietäten (Kleophan, Leukophan, Flußspat von WARDALE) enthalten Beimischungen von seltenen Erdmetallen, und deren Fluoreszenzspektre bestehen dann gerade wie die der entsprechenden Sulfidphosphore aus einer großen Anzahl feiner Linien und Banden. Indem URBAIN solche Kalziumfluoride synthetisch herstellte und immer nur mit einem seltenen Erdmetall versetzte, vermochte er die an den natürlichen Mineralien beobachteten Linien auf die einzelnen Elemente — in erster Linie Gd, Pr, Nd, Tl und Sm — zu verteilen. Die Hauptlinien im Lumineszenzspektrum des mit Samarium aktivierten CaF_2 sind als letzte Horizontalreihe in Tab. 27 eingefügt, man erkennt auch hier noch die große Verwandtschaft mit den Spektren der anderen Samariumphosphore. Die optische Sensibilität der verschiedenen im Flußspat gelösten seltenen Erden ist sehr ungleich: Praseodym, Neodym und Erbium, die in relativ großen Mengen vorkommen, verursachen, wenn allein vorhanden, das Auftreten sehr heller Linien; die Anwesenheit geringer Spuren der an sich viel selteneren Elemente Terbium und Dysprosium drängt diese aber sehr stark zurück, so daß fast nur mehr die Spektre der letztgenannten Elemente zu erkennen sind. Außerordentlich verschieden ist im Flußspat die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Bandengruppen: bei Zimmertemperatur befinden sich neben solchen, die nach Erregung langsam abklingen, viele andere noch im unteren Momentanzustand — d. h. die betreffenden Zentren werden wohl angeregt, sie vermögen Energie aufzuspeichern, und zwar über sehr große Zeiten hin —, ohne sie zu reemittieren. Daher ist hier das Phänomen der Thermolumineszenz besonders gut zu beobachten: lange im Dunkel aufbewahrte Materialproben zeigen bei Erwärmung eine prachtvolle Lumineszenz, in der viele Linien zum Vorschein kommen, die im Phosphoreszenzspektrum bei Zimmertemperatur nicht vorhanden waren. Da Flußspat im allgemeinen in gut ausgebildeten einheitlichen Kristallen vorkommt, so macht dieses Nebeneinander von Banden mit ganz verschiedener Temperaturabhängigkeit für die Deutung der Phosphoreszenz durch lichtelektrische Leitungsprozesse besondere Schwierigkeit (vgl. das in Ziff. 50 Gesagte). Vollständige „Ausleuchtung der Hitzebanden“ wird in manchen Fällen erst bei Erwärmung auf Rotglut erzielt; dabei tritt dann aber häufig auch eine Verfärbung des Kristalls ein, der nach wieder erfolgter Abkühlung dann dauernd ein geändertes Lumineszenzspektrum aufweist; es erscheint daher nicht ausgeschlossen, daß die Thermolumineszenz dieser Flußspatarten überhaupt nicht vorangehender Erregung durch Licht ihren Ursprung verdankt, sondern irgendeiner Umlagerung der gitterfremden Atome im Innern des Kristalles¹⁾.

Die Linien der seltenen Erden in den Fluoridphosphoren sind im allgemeinen schmäler als in den Sulfidphosphoren: die Breite von manchen beträgt schon bei Zimmertemperatur weniger als 1 \AA und nimmt bei Abkühlung auf -180° noch weiter ab.

57. Zinksilikatphosphore (Willemit) und Aluminiumoxydphosphore (Rubin). Zinksilikatphosphore, in der Natur als „Willemit“ vorkommend, sind als synthetische Produkte mit Mn, Ag und Bi aktiviert worden; über die ungleiche Kristallstruktur, die man an Mn-Präparaten mit ungleichen Emissionsbanden feststellen konnte, wurde schon in Ziff. 45 berichtet. Rein qualitative

¹⁾ Vgl. hierzu Ziff. 61 über Radiophotolumineszenz.

Angaben, die sich wesentlich auf die Beschreibung der Fluoreszenzfarbe beschränken, finden sich bei ENGLE und HOPKINS über Zinksilikatphosphore mit Zusätzen von Mo, Tl, Ce, Nd und anderen seltenen Erden; desgleichen über die mit Nd aktivierten Silikate von Mg, Ca, Sr, Cd, Ba, Hg und schließlich auch noch über die Titanate und Zirkonate von Zn, ebenfalls mit Nd als wirksamem Metall: alle diese Präparate zeigen sehr intensive Phosphoreszenz.

Der einzige quantitativ untersuchte Aluminiumoxydphosphor ist der Rubin, in dem zuerst BOISBAUDRAN das Chrom als wirksames Metall nachgewiesen hat; natürliche und synthetisch erzeugte Rubine haben vollkommen gleiche Lumineszenzeigenschaften. Andere Phosphore (etwa Sulfidphosphore) mit Cr zu aktivieren, ist bisher noch nicht gelungen: es wäre das darum sehr interessant, weil

der Rubin in vieler Beziehung ein von allen anderen Phosphoren weit abweichendes Verhalten zeigt; er besitzt nämlich eine Anzahl sehr schmaler Absorptionslinien bzw. -banden, die sich in drei Gruppen zusammenfassen lassen: eine im Rot, eine im Gelb, eine im Blau. Die Kristalle sind dichroitisch — die Absorptionslinien haben im ordentlichen und außerordentlichen Spektrum etwas verschiedene Lage. Daneben ist noch ein zweites ganz anders geartetes Absorptionsspektrum vorhanden, das im Violett und darüber hinaus durch ein kontinuierliches, mit abnehmender Wellenlänge immer stärker werdendes Undurchlässigkeitsgebiet charakterisiert ist, im Grüngelb aber eine zwar an 1000 Å breite, doch immerhin wohldefinierte Bande mit einem Maximum bei 5550 Å bildet. Diese Bande, die übrigens auch die tiefrote Färbung des Rubins im durchfallenden Licht verursacht, hat bezüglich ihrer spektralen Lage eine Temperaturabhängigkeit, die derjenigen für die d -Maxima der Lenardphosphore durchaus entspricht, sie dürfte wohl ebenfalls dem „gestörten Gitter“ des Grundmaterials zuzuschreiben sein (Abb. 59).

Im kontinuierlichen Absorptionsgebiet (im ultravioletten Teil sowohl als im grüngelben) absorbiertes Licht ruft die Fluoreszenz hervor. Das Fluoreszenzspektrum aber ist in allen Einzelheiten eine vollkommene Umkehrung des Linienabsorptionsspektrums oder mindestens von dessen roter Gruppe. Tab. 28 stellt ganz ebensowohl das Absorptions- wie das Emissionsspektrum dar — auch die Polarisation der einzelnen Linien ist in beiden Spektren identisch. Man wird diese Linien in Analogie zu früher Gesagtem den Chromatomen zuschreiben; daß ihre Frequenzen nicht nur in der Emission, sondern auch in der Absorption auftreten, ist bis jetzt — mit einer sofort anzuführenden Ausnahme — ein ganz isolierter Fall, auch nicht etwa mit dem Habitus der Uranyl-salze vergleichbar. Allein der Smaragd zeigt in dieser Beziehung dasselbe Verhalten wie der Rubin, und da auch hier wieder Cr das wirksame Metall abgibt, während das Grundmaterial aus einem kristallinen Aluminium-Beryll-Silikat besteht, muß man wohl das Cr als den Träger der besonderen, diese Phosphore auszeichnenden Eigenschaft halten. Dabei ist in seinen Einzelheiten das Spektrum des Smaragdes ein wesentlich anderes als das des Rubins, am intensivsten ist eine Linie bei 6794 Å und eine noch nicht ganz aufgelöste Liniengruppe bei 6225 Å.

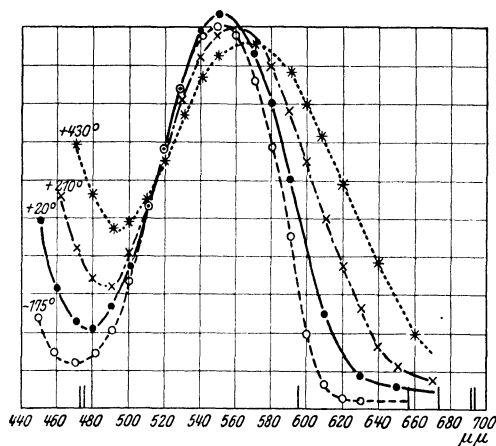


Abb. 59. Absorptionsbande des Rubins.

Tabelle 30. Ordentliches Absorptions- bzw. Emissionsspektrum des Rubins. (λ in \AA .)

		Temperaturen			
-190°		+18°		+225°	
6575	} schwache Doppellinie	6590	} schwache Bande	6610	} sehr schwache Bande
6585		bis		6690	
6678		schwache Bande		6926	
R_1 6918	starke Linie	6941	sehr starke Bande	6945	} fast zusammenhängend
R_2 6932	sehrstarke Linie	6980	} Verwaschene Streifen	6960	
6976	} schwache Linie	bis		6990	6990
6985		6990	7016	} schmale Banden	7100
7006	} Scharfe Linien	7016	7040		
7036					

Wie aus Tab. 30 ersichtlich, rücken alle Linien des Rubinfluoreszenzspektrums mit abnehmender Temperatur nach kürzeren Wellenlängen und werden dabei immer schmaler: die beiden weitaus am stärksten hervortretenden Banden (in der Tabelle mit R_1 und R_2 markiert) haben bei Zimmertemperatur noch eine Breite von 2 \AA , bei -180° erscheinen sie in einem stark auflösenden Spektrometer als helle scharfe Linien, dabei nimmt ihre Gesamtintensität in der Emission noch merklich zu. Die Nachleuchtdauer der Rubinphosphoreszenz ist selbst bei -180° sehr kurz, ob bei noch tieferen Temperaturen ein unterer Momentanzustand erreicht wird, ist nicht bekannt.

Die nach den Achsen der Kristalle orientierte Polarisation der einzelnen Phosphoreszenz- bzw. Absorptionslinien beweist, daß die Träger dieser Eigenschwingungen, also die Cr-Atome, nicht irgendwie (nach Art einer festen Lösung) zufällig in das Grundmaterial eingelagert sind, sondern tatsächlich Teile des Kristallgitters bilden. Eine besondere Eigentümlichkeit der Linien des Rubins und des Smaragds, die sich bei keinem anderen Phosphor wiederfindet, ist schließlich noch, daß sie im Magnetfelde Zeemaneffekte zeigen, die wiederum für das Absorptions- und Emissionsspektrum in bezug auf Typus und Aufspaltunggröße völlig identisch sind. Vor allem bei tiefen Temperaturen ist die Wirkung gut zu beobachten. So werden die beiden R-Linien des Rubins in unsymmetrische Quadrupletts zerlegt, ein schwaches Dublett bei 6988 bis 6990 \AA (in Tab. 30 nicht aufgenommen) wird bei zunehmender Magnetfeldstärke anfangs verwaschen und zieht sich dann in eine Linie im Schwerpunkt des ursprünglichen Dubletts zusammen usw. Es ist bemerkenswert, daß weder die schärfsten Linien der seltenen Erden in Fluoridphosphoren noch auch der Uranylsalze in Feldern bis zu 20000 Gauß die leiseste Andeutung von Zeemaneffekten erkennen lassen.

VERNEUIL hat auch synthetische Korunde (Aluminiumoxyde) hergestellt, die statt mit Cr mit anderen Metallzusätzen versetzt waren. Über derartige Aluminium-Nickel- und Aluminium-Vanadium-Oxydphosphore findet sich jedoch in der Literatur nur die quantitative Mitteilung, daß sie bei Erregung mit ultravioletttem Licht intensiv gelb phosphoreszieren¹⁾. WIEDEMANN und SCHMIDT²⁾ zählen unter den von ihnen untersuchten „festen Lösungen“ Aluminiumoxyde auf, die infolge von Aktivierung mit Mn oder Cu eine grüne bzw. weißlich-grüne Phosphoreszenz aufwiesen: doch handelte es sich auch hier wieder um die Emission breiter Banden und nicht schmaler Linien wie beim Rubin.

58. Borstickstoffphosphor. Als letzter den Lenardphosphoren nahestehender Phosphor ist schließlich der Borstickstoff zu nennen, dessen Lumineszenzeigen-

¹⁾ E. ENGELHARDT, Dissert. Jena 1912.

²⁾ E. WIEDEMANN u. G. C. SCHMIDT, Ann. d. Phys. Bd. 56, S. 223. 1895.

schaften erst in allerletzter Zeit von E. TIEDE und HENRIETTE TOMASCHEK aufgeklärt worden sind¹⁾. Ein besonderes Interesse besitzt diese Verbindung darum, weil einerseits für sie an Hand von Debye-Scherrer-Photogrammen ganz eindeutig nachgewiesen werden konnte, daß nur kristallinische Proben leuchtfähig sind, wobei die kristallisationsfördernde Wirkung von Flußmitteln (z. B. Borsäure) bei der Präparation besonders zur Geltung kam: die für die Aufnahmen *b* und *c* der Abb. 60 verwandten Präparate sind nach dem gleichen Verfahren (aus Borsäure und Harnstoff) hergestellt, *b* jedoch unter Zusatz eines Flußmittels, wie Borsäure, NaCl oder Na₂SO₄, das kristallisierend wirkt und nachträglich wieder ausgewaschen werden kann; der im Fall *a* verwandte Darstellungsprozeß liefert stets kristallinen, der im Falle *d* stets amorphen Borstickstoff. Andererseits aber konnte hier zum erstenmal als einziges aktivierendes Element kein Metall, sondern der Kohlenstoff festgestellt werden; nur wenn bei der Präparation die letzten Spuren organischer Verunreinigungen ferngehalten wurden, konnten — auch im kristallinen Zustand — nicht leuchtfähige Produkte erzielt werden. TIEDE und TOMASCHEK vermuten,

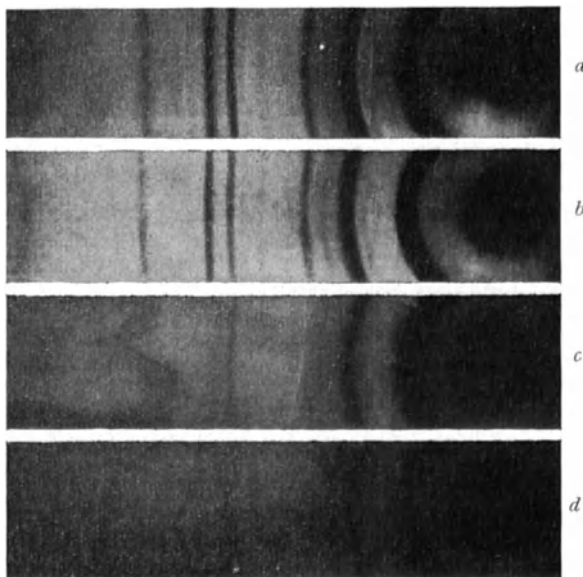


Abb. 60. Debye-Scherrer-Diagramm von phosphoreszierendem und nichtphosphoreszierendem Borstickstoff.

daß Kohlenstoff als zwar gitterfremdes, aber doch entsprechend seiner Nachbarstellung im periodischen System zwischen Bor und Stickstoff noch genügend verwandtes Element für einen Einbau in das BN-Gitter besondere Eignung besitzt; etwa so, wie das dem Zink benachbarte Kupfer im phosphoreszierenden ZnS die wichtigste Rolle als aktivierendes Metall spielt²⁾.

In bezug auf den Absorptions- und Emissionsprozeß ist die Analogie zwischen den eigentlichen Lenardphosphoren und dem BC-Nitridphosphor fast vollständig: er besitzt mehrere verwaschene, aber eine deutliche Struktur aufweisende Emissionsbanden, die voneinander unabhängig, d. h. durch verschiedene Temperaturlagen und verschiedene Erregungsverteilung charakterisiert sind (Abb. 61). Die grünelbe Bande α ist als Hauptbande bei allen Präparaten vorherrschend, tritt aber bei höheren Temperaturen (oberhalb 120°) mehr gegenüber der violetten Bande β zurück; die an sich meist schwache Bande im Orange (γ) ist von der Temperatur am wenigsten abhängig. Die Erregungsverteilung, im Ultraviolett liegend, weist die typischen d -Maxima auf: für die α -Bande sind deren drei beobachtet, daneben existiert für das relativ sehr kräftige Momentanleuchten eine Erregungsverteilung ohne ausgeprägt selektiven Verlauf, nur mit ziemlich

¹⁾ E. TIEDE u. HENRIETTE TOMASCHEK, ZS. f. Elektrochem. Bd. 29, S. 303. 1923; ZS. f. anorg. Chem. Bd. 142, S. 111. 1925.

²⁾ Wie Herr TIEDE mir mitteilt, ist es ihm in Gemeinschaft mit Herrn M. THIEMANN neuerdings auch gelungen, mit Kohlenstoff aktivierte SiS₂-Phosphore herzustellen.

scharfer Begrenzung an ihrem langwelligen Ende. Die Zentren besitzen durchweg kurze Dauer, das Abklingen ist nie über etwa 2 Minuten hinaus zu verfolgen. Ausleuchtung oder Tilgung wurden nicht beobachtet.

59. Auf kaltem Wege hergestellte Kristallphosphore. Die sämtlichen im vorausgehenden besprochenen Phosphore vom Lenardtyp bedurften, abgesehen von der Aktivierung durch die Atome eines fremden Elementes, um leuchtfähig zu werden, starker Erhitzung bei der Präparation, oft unter Zuhilfenahme eines

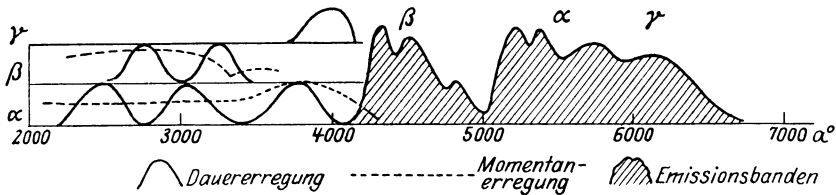


Abb. 61. Erregung und Emissionsverteilung eines BC-Nitridphosphors.

Flußmittels — nach der hier hauptsächlich im Anschluß an die Arbeiten von TIEDE und SCHLEEDE vertretenen Ansicht, weil sie nur auf diese Weise in die für die Phosphoreszenz notwendige kristallinische Form überführt werden können. Salze dagegen, die auch auf kaltem Wege, etwa aus wässrigen Lösungen, als Kristalle zu gewinnen sind, können dann auch ohne weitere Präparation die Erscheinung der Phosphoreszenz zeigen, freilich meist mit kleinerer Intensität und Nachleuchtdauer als die Lenardphosphore, bei denen vielleicht doch die bei der Kristallisation aus einer schnell abkühlenden Schmelze auftretenden Spannungen im Kristall noch besondere Bedeutung besitzen müssen. Daß Sulfate, Nitrate, Azetate usw. zahlreicher Metalle, vor allem der Alkalien und Erdalkalien, sehr oft Lumineszenzvermögen besitzen, war schon BECQUEREL bekannt¹⁾, ebenso daß die aus wässriger Lösung erhaltenen Kristalle vielfach erst durch gelindes Erwärmen wasserfrei gemacht werden müssen, um ihre volle Leuchtfähigkeit zu erreichen. Von E. WIEDEMANN²⁾ sind dann solche Phosphore ausführlich auf die Farbe des emittierten Lichtes, auf den Einfluß vorübergehender Erwärmung usw. untersucht worden: er fand, daß durch länger dauernde Erhitzung (nicht Schmelzen!) die aus wässriger Lösung ausgefallenen mikrokristallinen Präparate an Nachleuchtdauer stark gewannen — doch wohl nicht nur infolge fortschreitender Austreibung von Kristallwasser, sondern durch Begünstigung des Kristallisationsprozesses. Auch die große Bedeutung von Fremdmetallzusätzen zu seinen Phosphoren war ihm nicht entgangen, doch hielt er immerhin die reinen Grundmaterialien gleichfalls für lumineszenzfähig. Daß dem nicht so ist, wurde vielmehr auch hier erst nach der Klärung der bei den Lenardphosphoren herrschenden Bedingungen erkannt. So konnte in neuerer Zeit von WAGGONER gezeigt werden, daß das Kadmiumsulfat des Handels, auch wenn es als „purissimum“ gilt, immer mehr oder weniger stark phosphoresziert, daß es aber durch vielfaches fraktioniertes Umkristallisieren seine Leuchtfähigkeit vollkommen verliert. Doch genügen schon die geringsten Verunreinigungen im Lösungsmittel, um sie wiederherzustellen: Anwesenheit von 0,1⁰/₁₀₀ Zinksulfat verursacht das Auftreten einer intensiven blaugrünen Phosphoreszenzbande bei ultravioletter Erregung; ähnlich erscheinen durch den Zusatz von Mg- oder Na-Salzen Phosphoreszenzbanden im Gelb oder im Grün.

¹⁾ E. BECQUEREL, *La Lumière*, S. 22.

²⁾ Die Resultate zahlreicher Einzelpublikationen zusammengefaßt bei E. WIEDEMANN u. G. C. SCHMIDT, *Ann. d. Phys.* Bd. 56, S. 202. 1895.

Eine für die Bedeutung der ganzen Verhältnisse sehr lehrreiche Zwischenstellung zwischen diesen Kristallen und den Lenardphosphoren nimmt das Kalziumwolframat¹⁾ ein: aus kalter Lösung wird es, wie DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen beweisen, als amorphes Pulver ausgefällt und ist dann, auch bei Anwesenheit aktivierender Zusätze, nicht im geringsten lumineszent (*a* in Abb. 62); läßt man ein derartiges Pulver längere Zeit liegen, so geht es allmählich in die kristalline Modifikation über, die sich wieder aus dem Röntgendiagramm erkennen läßt (*c* in Abb. 62). Das Auskristallisieren durch Altern läßt sich aber außerordentlich beschleunigen durch Erhitzung des amorphen Pulvers. Je höher man die Erwärmung treibt (die jedoch 1200° nicht übersteigen darf, weil sich sonst die Verbindung zersetzt), desto schneller bilden sich die phosphoreszenzfähigen Kristalle (*d* in Abb. 62). Verwendung eines Flußmittels erleichtert vielleicht den Prozeß um ein wenig, ist aber keineswegs notwendig. Schwach phosphoreszierende Präparate mit einer Andeutung kristalliner Struktur kann man schon durch Ausfällung aus einer heißen Lösung erzielen (*b* in Abb. 62).

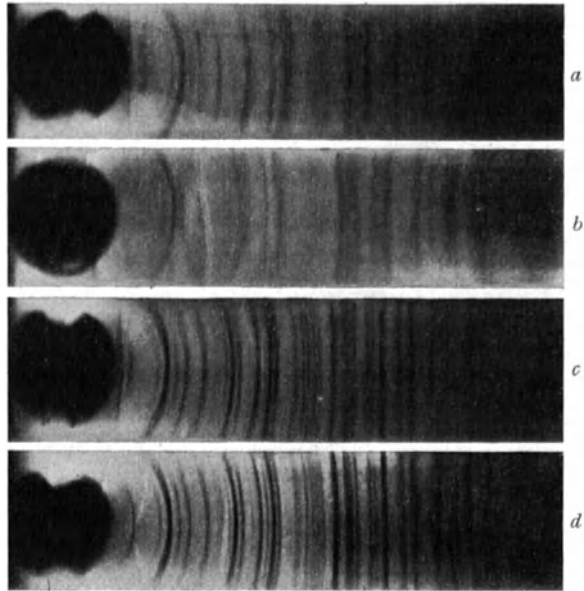


Abb. 62. Debye-Scherrer-Diagramme von phosphoreszierendem und nichtphosphoreszierendem Kalziumwolframat.

Abgesehen von der Möglichkeit, sie auf kaltem Wege herzustellen, unterscheiden sich mit Mn, Cu oder Bi aktivierte Kalziumwolframatphosphore von den normalen Lenardphosphoren noch durch eine Besonderheit. Neben ihren durch die Natur des aktivierenden Metalles bedingten individuellen Phosphoreszenzbanden mit verschiedener spektraler Lage, Temperaturabhängigkeit und Erregungsverteilung haben sie alle eine sich über das ganze sichtbare Gebiet erstreckende Emissionsbande mit einem Intensitätsmaximum bei etwa 500 m μ , deren Dauerzustand erst bei -100° erreicht wird, und die bei Zimmertemperatur also nur als reine Fluoreszenz ohne jedes merkliche Nachleuchten wahrzunehmen ist. Sie wird desto kräftiger, je mehr das Wolframat von allen fremden Beimischungen gereinigt wird, während sie sonst gegen die charakteristischen Banden des Mn, Cu usw. zurücktritt. Die Wolframate des Bariums und Strontiums verhalten sich denen des Kalziums ähnlich, nur ist ihre Lumineszenzfähigkeit viel geringer. Schließlich lassen sich auch die (scheinbar) reinen Molybdate der Erdalkalien zu einer mehr gelblichen Fluoreszenz erregen, das Auftreten von Phosphoreszenzbanden als Wirkung zugesetzter Fremdmetalle wurde an ihnen bis jetzt nicht beobachtet. Nach den neuerdings am Borstickstoff gemachten Erfahrungen ist die Vermutung naheliegend, daß doch wohl auch in diesen Fällen eine schwer zu eliminierende und immer im Ausgangsmaterial

¹⁾ E. TIEDE und A. SCHLEDE, ZS. f. Elektrochem. Bd. 29, S. 304. 1923.

vorhandene Verunreinigung sich als der wahre Träger der Fluoreszenz wird nachweisen lassen; doch ist es natürlich auch nicht unbedingt ausgeschlossen, daß es sich bei dem Leuchtvermögen reiner Molybdate und Wolframate ähnlich wie bei den Uranylsalzen um eine Eigenschaft der Moleküle selbst handelt.

60. Natürliche Mineralien. Unter den in den letzten Ziffern behandelten Phosphoren befanden sich bereits mehrere, die wohl synthetisch dargestellt werden können — was allein eine zuverlässige Feststellung des sie aktivierenden Fremdmetall ermöglicht —, die aber doch weit häufiger in ihrem natürlichen Vorkommen untersucht worden sind: so die CaF_2 -Phosphore als Flußspat, die ZnSiO_4 -Phosphore als Willemit oder Troosit, die Al_2O_3 -Phosphore als Rubin usw. Tatsächlich ist die Zahl der phosphoreszenzfähigen natürlichen Mineralien eine viel größere als die der synthetisch dargestellten Phosphore, fast alle gefärbten, aber auch manche farblosen Kristalle, insbesondere die gesamte Reihe der Edelsteine und Halbedelsteine, wäre hier aufzuführen. E. ENGELHARDT¹⁾ nennt allein aus der Sammlung des mineralogischen Instituts der Universität Jena 433 verschiedene phosphoreszierende Mineralien, die sich allerdings teilweise nur durch den Fundort unterscheiden. Farbe, Intensität und Dauer des Leuchtens ist nämlich für verschiedene Exemplare derselben Gattung je nach dem Fundort, aber oft sogar für verschiedene Teile eines einheitlichen Kristalles sehr ungleich. Es kommt auch hier wieder auf die zufällige Beimischung von sehr kleinen Mengen gitterfremder Atome an, die ja auch wie beim Rubin etwa für die Eigenfarbe dieser Gesteine im durchfallenden Licht verantwortlich gemacht werden, deren Natur jedoch in den meisten Fällen noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist²⁾. Daß diese Beimischungen nicht immer eine sichtbare Färbung zur Folge haben müssen, weil die betreffenden Absorptionsbanden im Ultraviolett liegen können, ist selbstverständlich; ein Beispiel hierfür bietet der Diamant, von dem manche ganz wasserklare Exemplare eine kräftige, blaugrüne oder rötliche lang nachhaltende Phosphoreszenz aufweisen, die bei anderen Proben fehlt: die einen sind dann stets im langwelligen Teil des ultravioletten Spektralgebietes viel undurchlässiger als die anderen. In Tab. 31 sind die Namen von Mineralien

Tabelle 31. Phosphoreszierende Mineralien.

Mineral	Eigenfarbe	Aktivierendes Metall	Lumineszenzfarbe
Diamant (C)	wasserklar	(Fe, Ti, Sm?)	weißlich, rosa, grün, blau
Kalzit (CaCO_3)	weiß	Mg, Mn	rot, grün, gelb
Aragonit (CaCO_3)	gelblich	Sr (Mg, Fe)	orange
Dolomit (MgCaC_2O_6)	farblos	Mn, Fe	weißlich, rot, grün
Rubin Al_2O_3	rot	Cr	rot
Spinell (MgAl_2O_4)	rot	Cr, Mn	rot, grün
Kunzit ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)	lila	Mn (Zn)	bläulich
Smaragd ($\text{BO}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)	grün	Cr	orange
Aquamarin „	hellblau	Li?	hellgrün
Apatit ($\text{FCa}_5\text{P}_3\text{O}_{12}$)	hellviolett	(Ra!)	gelbgrün
Zyanith Al_2SiO_5	bläulich	Cr?	rot
Blaues Steinsalz (NaCl)	blauviolett	Na	grünlich

zusammengestellt, bei denen man mit einiger Wahrscheinlichkeit den Träger der Lumineszenzfähigkeit kennt, der gleichzeitig als Ursache für die Eigenfärbung zu gelten hat. Die Liste soll aus der beliebig zu erweiternden Zahl nur wenige Beispiele anführen, auch sind die darin enthaltenen Angaben vielfach als bloße Mutmaßungen anzusehen. Das gilt um so mehr, als viele natürliche farbige

¹⁾ E. ENGELHARDT, Diss. Jena 1912.

²⁾ Man vgl. hierüber z. B. die von DÖLTER in seiner Monographie über die Farben der Mineralien gegebene, in physikalischer Hinsicht allerdings recht lückenhafte Zusammenstellung. Sammlung Vieweg Heft 27.

Mineralien durch Erhitzung entfärbt werden, wobei sie oft auch ihre Lumineszenzeigenschaften ändern, ohne daß man über die entsprechende physikalische Änderung in der Anordnung der Atome irgendwelche Aussagen machen könnte; viele werden durch X-Strahlen, Radiumstrahlen oder selbst ultraviolettes Licht verfärbt und gewinnen erst dadurch ihr Lumineszenzvermögen; DÖLTER ist der Ansicht, daß manche Gesteinsarten, z. B. der Apatit, auch in ihrem natürlichen Vorkommen vorangehender Radiumbestrahlung ihre Färbung verdanken, was in der Tabelle durch den Vermerk „Ra!“ angedeutet ist. Auf einen Teil der damit zusammenhängenden Fragen wird in der folgenden Ziffer eingegangen.

61. Durch Bestrahlung verfärbte Kristalle. Manche reine, sicher von gitterfremden Atomen freie Kristalle, die an sich keine Spur von Lumineszenz-

fähigkeit besitzen, werden durch die Einwirkung von Kathodenstrahlen, Röntgenstrahlen oder Radiumstrahlen mehr oder weniger tief verfärbt und gewinnen dabei alle Eigenschaften eines Phosphors. Es ist anzunehmen, daß infolge der Bestrahlung ein geringer Teil der Metallatome aus dem Ionengitter des Salzes freigeht oder wenigstens aus ihrer natürlichen Valenzbetätigung gelöst wird und daß diese als störende „gitterfremde“ Atome im Gitter eingelagert bleiben, wobei unter Umständen ein kolloidalen Lösungen analoger Zustand sich herausbilden mag. Solche Störungsstellen spielen dann wieder die Rolle der LENARDSCHEN Phosphoreszenzzentren, sie geben Anlaß zum Auftreten selektiver Absorptionsbanden, in denen lichtelektrische Leitung und Phosphoreszenz angeregt werden kann.

Am besten ist mit Rücksicht auf diesen ganzen Erscheinungskomplex quantitativ das Steinsalz untersucht, erst durch RÖNTGEN und JOFFÉ, dann durch GUDDEN und POHL und ihre Mitarbeiter¹⁾. Der natürliche rein weiße Kristall wird durch Röntgenbestrahlung in der Durchsicht gelblich bis bräunlich, die Tiefe der Verfärbung bzw. die ihr entsprechende Zahl der gebildeten Zentren nimmt zunächst mit Intensität und Dauer der Röntgenbestrahlung zu, um dann einen Sättigungs- oder wohl richtiger Gleichgewichtszustand zu erreichen, indem durch die Röntgenbestrahlung auch wieder eine Rückbildung der Zentren hervorgerufen wird. Die Gelbfärbung wird verursacht durch das Auftreten einer selektiven Absorptionsbande, die bei Zimmertemperatur zwischen 350 und 550 m μ liegt mit einem wohl definierten Maximum bei 470 m μ (vgl. Abb. 46, S. 560), bei tieferen Temperaturen aber nach kürzeren Wellen zu rückt und bedeutend schmaler wird (Abb. 63)²⁾: eben die Erregungsbande der Phosphoreszenz und des lichtelektrischen Leitvermögens. Ein wesentlicher Teil der über die Beziehung zwischen diesen beiden Phänomenen in Ziff. 47 ff. gemachten quantitativen Angaben sind am gelb verfärbten Steinsalz gewonnen worden, das infolge der bei ihm gegebenen relativ einfachen Verhältnisse sehr viel zur Aufklärung des ganzen Kristallphosphoreszenzproblems beigetragen hat. Es genügt, hier nochmals auf die Kurven der Abb. 46 bis 48 zu verweisen. Eine

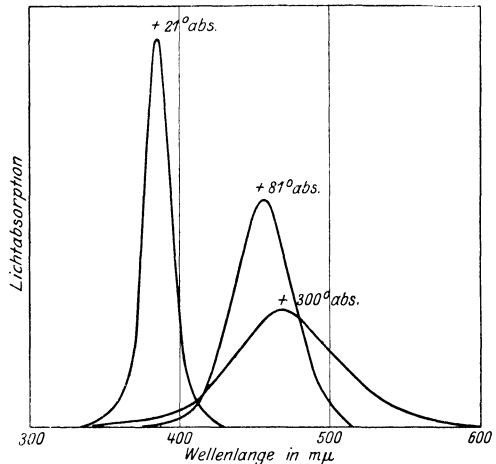


Abb. 63. Absorptionsbanden des verfärbten NaCl bei verschiedenen Temperaturen.

¹⁾ Z. GYULAI, I. c. Fußnote 1, S. 561; ferner A. FRUM, Dissert. Göttingen 1925.

²⁾ B. GUDDEN u. R. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 249. 1925.

Besonderheit des „NaCl-Phosphors“ ist es, daß, soweit die bisherige Meßgenauigkeit reicht, seine Emissionsbande vollständig mit der Absorptionsbande zu koinzidieren scheint, es sich also hier um eine Art von „Resonanzphosphoreszenz“ handelt: der Emissionsprozeß ist die direkte Umkehr des Absorptionsprozesses, hat dieser die lichtelektrische Abspaltung eines „Photoelektrons“ zur Folge, so wird jener durch das Eintreten eines Elektrons in die so entstandene Lücke ohne jeden Zwischenmechanismus ausgelöst. Ist der Kristall durch Licht einer Wellenlänge voll erregt, so trägt nachfolgende Bestrahlung mit Licht einer anderen noch in das Absorptionsgebiet des unerregten Phosphors fallenden Wellenlänge nicht zu einer weiteren Erhöhung der Phosphoreszenzhelligkeit bei; man muß daraus wohl schließen, daß der ganze Verlauf der Absorptionskurve *b* in Abb. 46 den erregten Zentren oder aber auch hier neben den Dauerzentren vorhandener Momentanzentren zuzuschreiben ist. Der NaCl-Phosphor befindet sich, wie Abb. 47 u. 48 zeigt, bei 20° noch im unteren Momentanzustand, zwischen 20 und 100° im Dauerzustand, oberhalb 100° im oberen Momentanzustand.

Über das gleichartige Verhalten des KCl und anderer verwandter Salze sind nur qualitative Angaben vorhanden. Dagegen hat PRZIBRAM¹⁾ mit einigen Mitarbeitern an einer Anzahl natürlicher Mineralien — Kunzit, Fluorit, Apatit, Adular usw. — die verfärbende Wirkung vor allem von Radiumstrahlen und die ihnen dadurch mitgeteilte Photolumineszenzfähigkeit, für die er den Namen „Radio-Photolumineszenz“ geprägt hat, ausführlich untersucht. Seine — teilweise älteren — Resultate lassen sich im allgemeinen an die für das NaCl erprobte Deutungsweise anschließen. Quantitative Messungen liegen vor allem über den Kunzit vor; dieser von Natur hellviolette Halbedelstein nimmt bei Radiumbestrahlung (β - und γ -Strahlen) oder auch bei Röntgenbestrahlung eine tiefgrüne Färbung an. Während die Phosphoreszenz des natürlichen Kunzits relativ schwach ist und sehr schnell abklingt, läßt sich das weit kräftigere Nachleuchten der verfärbten Kristalle bei Zimmertemperatur über ziemlich lange Zeiten hin verfolgen; durch Temperaturerhöhung läßt sich auch hier wieder die „Ausleuchtung“ beliebig beschleunigen. Die Erregungsverteilung der Phosphoreszenz zeigt auch, wenn sie auf gleiche absorbierte Energie bezogen wird, in auffallendem Gegensatz zu den am verfärbten Steinsalz gemachten Beobachtungen eine ausgesprochene Selektivität, d. h. das Quantenäquivalentgesetz gilt hier nicht, nach der Ansicht von PRZIBRAM vielleicht darum, weil ein Teil der Strahlung nicht in den leuchtfähigen Zentren, sondern in anderen Teilen des Kristalles zur Absorption gelangt. Dann müßte allerdings die allgemeine Verfärbung gar nicht von den leuchtfähigen Zentren herrühren, und die für diese charakteristische Absorptionsbande müßte im Verhältnis zu der die Verfärbung bedingende nur relativ kleine Intensität besitzen. Das Maximum des Nutzeffektes liegt, wie aus Abb. 64a ersichtlich, bei etwa 520 m μ ; die Verlagerung der Erregungsverteilung bei Umkehr der Belichtungsfolge rührt nach PRZIBRAM von einer Art Ermüdung her, indem nach vorangegangener Belichtung jede folgende Belichtung immer kleinere Wirkung hervorruft. Die nur mit einiger Annäherung subjektiv festgestellte spektrale Lage der Emissionsbande (700 bis 500 m μ) scheint hier ebenfalls mit derjenigen der Absorptionsbande zu koinzidieren. Die Analogie zwischen dem verfärbten Steinsalz und dem verfärbten Kunzit wird noch durch eine weitere ganz unaufgeklärte Eigentümlichkeit des letzteren gestört. Für die ganzen Verfärbungs- und Lumineszenzprozesse am Steinsalz können allein die das Gitter bildenden Na- und Cl-Atome in Betracht kommen. Der an sich farblose Spodumen

¹⁾ K. PRZIBRAM, ZS. f. Phys. Bd. 20, S. 196. 1923; K. PRZIBRAM u. E. KARA-MICHALOWNA, Wiener Ber. (2a) Bd. 131, S. 511. 1922; Bd. 132, S. 285. 1924; K. PRZIBRAM u. M. BĚLĀR, ebenda Bd. 132, S. 261. 1924.

(ein Lithium-Alumosilikat) dagegen findet sich in der Natur in zwei gefärbten Modifikationen: der grüngelbe Hiddenit und der lila Kunzit; von diesen ist allein der zweite radio-photolumineszent, es müssen also hier bei der Entstehung der Zentren infolge der Radiumbestrahlung die färbenden Fremdatome, im Kunzit vermutlich Mangan, im Hiddenit möglicherweise Chrom, irgendwie fördernd oder hindernd mitwirken.

Die Bildung der photolumineszenzfähigen Zentren in Kristallen durch Röntgen- und Radiumstrahlen ist stets auch selbst von einer die Bestrahlung mehr oder minder überdauernden Phosphoreszenz begleitet: „Radiolumineszenz“. Durch Erhitzung können die so verfärbten und dann nicht weiter mit erregendem Licht bestrahlten Kristalle wieder in den unverfärbten Zustand zurückgebracht werden; auch dieser Prozeß ist von Lichtemission begleitet: „Radiothermolumineszenz“. Die Wellenlängen der Lumineszenzbanden scheinen bei allen genannten Prozessen, bei denen überhaupt ein Leuchten beobachtet wird, identisch zu sein.

In einer früheren Publikation¹⁾ hat PRZIBRAM in Übereinstimmung mit der auch von anderer Seite aufgestellten Theorie²⁾ die Annahme gemacht, daß die durch die Radiumbestrahlung entstehenden Zentren gerade wie die primär vorhandenen Zentren der Leonardphosphore die eigentlichen Träger der Lumineszenz sind, in dem Sinne, daß

durch die Lichtabsorption auf höhere Quantenbahnen gehobene bzw. ganz abgetrennte Elektronen dieser Zentrenatome bei ihrer Rückkehr die Emission verursachen. Bei dem primär durch die Radiumbestrahlung ausgelösten Verfärbungsprozeß können die neugebildeten Zentren zum mindesten teilweise nicht direkt in den neutralen, sondern zunächst in den erregten Zustand geraten, so daß auch bei diesem Vorgang die Lichtemission auftritt, die für die Zentren charakteristisch ist: Radiolumineszenz; endlich kann auch durch Temperaturerhöhung die Ruhelage der Zentrenelektronen gestört werden, und je nachdem sie dann wieder zum Zentrum zurückkehren oder in die für das unverfärbte Kristallgitter charakteristische Lage übergehen, erfolgt wieder Lichtemission (Radiothermolumineszenz) oder dauernde Entfärbung. Die Gesamtheit dieser Erscheinungen beweist die sehr geringe Stabilität der Zentrenmoleküle; die Rückbildung (Entfärbung) geht sogar bei Zimmertemperatur in manchen Fällen spontan langsam vor sich, durch intensive Bestrahlung mit kurzwelligem Licht kann sie stark beschleunigt werden³⁾.

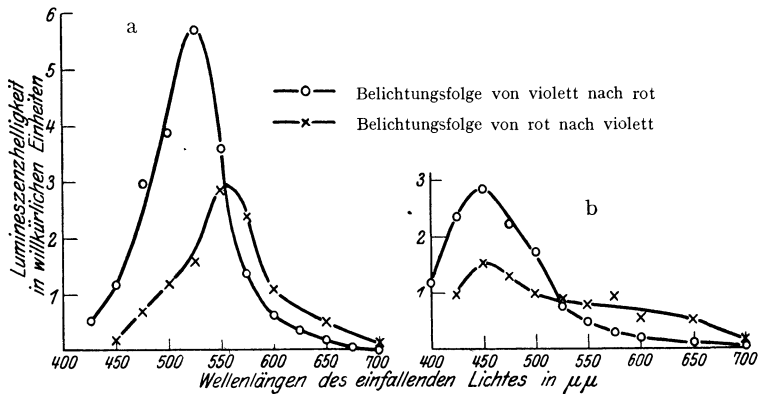


Abb. 64. Phosphoreszenz-Erregungsbanden a) des verfärbten Kunzits, b) des verfärbten Fluorits.

¹⁾ K. PRZIBRAM, ZS. f. Phys. Bd. 20, S. 205. 1923.

²⁾ P. PRINGSHEIM, Fluoreszenz, S. 146. 1923.

³⁾ Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß auch andere Phosphore, etwa Zinksulfid- oder Borsäurephosphor, durch kurzwelliges Licht verfärbt werden können, wobei sie ihre Lumineszenzfähigkeit einbüßen; doch ist für diese Substanzen durch Arbeiten von LENARD und von TIEDE eindeutig gezeigt worden, daß die photochemische Umwandlung genetisch nichts mit der Lichtemission zu tun hat, weshalb auch in den betreffenden Abschnitten nicht darauf eingegangen wurde.

Neuerdings hat PRZIBRAM, wohl im Hinblick auf die obenerwähnte „Ermüdungserscheinung“, allerdings die Ansicht ausgesprochen¹⁾, daß die ganze Radio-Photolumineszenz vermutlich nichts anderes sei als eine Ausleuchtung der bei der Radiumbestrahlung aufgespeicherten Energie durch das Licht, so daß Entfärbung und Lichtemission immer zwangsläufig gekoppelt wären und die letztere also den Atomen des normalen, unverfärbten Kristalls angehörte. Diese Auffassung ist aber, zum mindesten für das NaCl, durch einen sehr einfachen Versuch von FRUM überzeugend widerlegt: von zwei gleich verfärbten Stücken Steinsalz wird nur das eine durch Blaubelichtung erregt; wenn dann beide im Dunkeln auf 150° erwärmt werden, leuchtet nur das erregte hell auf und klingt ab; treibt man aber die Erhitzung weiter auf 300°, so leuchten nun beide Stücke ganz gleichmäßig hell und werden dabei entfärbt. Die von dem ersten Kristall bei 150° ausgestrahlte Energie entstammt also offenbar einer anderen Quelle — eben dem erregenden blauen Licht; auch läßt sich ein verfärbter Kristall, solange man ihn nicht durch Erhitzung entfärbt, beliebig oft durch Belichtung erregen und wieder ausleuchten. FRUM schließt sich daher auch der oben entwickelten Anschauung an, mit der einen Modifikation, daß er im Anschluß an die Versuche von KAUTSKY und ZOCHER²⁾ annimmt, bei der Thermolumineszenz unter Entfärbung werde die durch die Rückbildung der Zentren frei werdende Energie auf noch nicht zurückgebildete Zentrenatome übertragen, so diese zur Lichtemission anregend.

Wie schon erwähnt, ist vermutlich die Farbe und auch die Lumineszenzfähigkeit mancher natürlicher Mineralien durch die fortgesetzte Wirkung eingeschlossener radioaktiver Substanzen hervorgerufen. Als einen in dieser Beziehung besonders lehrreichen Fall nennt PRZIBRAM einen gelben Kalzit von Niederrabenstein (Sachsen), der durch Erhitzung unter heller orangefarbener Thermolumineszenz entfärbt wird; Farbe und Thermolumineszenzfähigkeit können durch Radiumbestrahlung leicht wiederhergestellt werden; dasselbe gilt für zahlreiche Fluorite³⁾. Andererseits hat G. HOFFMANN in einer Reihe natürlicher farbiger Flußspatproben die Anwesenheit wenn auch nur geringer Mengen von radioaktiven Substanzen nachweisen können, und zwar stieg bei dem von ihm untersuchten Material die Tiefe der Färbung mit dem Radiumgehalt⁴⁾.

62. Phosphoreszierende Gläser. Schon bei Besprechung der Lenardphosphore ist darauf hingewiesen worden, daß, wenn auch Kristallisation im allgemeinen für die Lumineszenzfähigkeit aktivierter anorganischer Phosphore maßgebend und vielleicht für das Zustandekommen lange dauernder Phosphoreszenz notwendige Vorbedingung ist, es gleichwohl zahlreiche echte Gläser gibt, die nicht nur zur Fluoreszenz erregt werden können, sondern auch im Phosphoroskop deutliches Nachleuchten zeigen. Das ist ohne weiteres zu erwarten, wenn die Gläser solche Moleküle oder Atome gelöst enthalten, denen an sich Lumineszenzfähigkeit eigen ist und die auch in flüssigen Lösungen fluoreszieren, also in erster Linie Uranylsalze oder seltene Erden. Von den Urangläsern, die im übrigen je nach ihrer gewöhnlich nicht angegebenen genaueren Zusammensetzung sich in Einzelheiten der meist aus mehreren diskreten unscharfen Banden zwischen Grün und Rot bestehenden Emissionsspektren beträchtlich unterscheiden, war bereits in Ziff. 38 die Rede. Von mit seltenen Erden aktivierten Gläsern sind wohl nur didymhaltige bislang Gegenstand der

¹⁾ K. PRZIBRAM u. E. KARA-MICHAJLOWNA, Wiener Ber. (2 a) Bd. 132, S. 285. 1924.

²⁾ H. KAUTSKY u. H. ZOCHER, ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 267, 1922.

³⁾ Intensive Thermolumineszenz zahlreicher anorganischer Verbindungen nach vorangehender Kathodenbestrahlung, in der PRZIBRAMSchen Bezeichnungsweise also „Kathodo-Thermolumineszenz“, ist schon von E. WIEDEMANN beobachtet worden. Vgl. E. WIEDEMANN u. G. C. SCHMIDT, Ann. d. Phys. Bd. 56, S. 202. 1895.

⁴⁾ G. HOFFMANN, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 177. 1924.

Untersuchung gewesen. Sie zeigen eine prächtige rote Fluoreszenz. Das Emissionsspektrum setzt sich im allgemeinen aus mehreren Teilbanden zusammen, die aber auch bei verschiedenen Gläsern nicht immer die gleiche Lage zu haben scheinen: während LOMMEL vier verwaschene Maxima (650 bis 610, 555 bis 500, 485 bis 470, 455 bis 430 $\mu\mu$) angibt, beobachtet man bei Jenaer Didymglas drei ziemlich scharf begrenzte Banden im Rot, im Orange und im Grüngelb. Auffallend ist, daß dieses Glas teilweise im selben Spektralgebiet eine Anzahl diskreter Absorptionsbanden besitzt, die keineswegs mit den Emissionsbanden koinzidieren; die kräftigste dieser Banden, bei 570 bis 590 $\mu\mu$, fällt vielmehr gerade in die Lücke zwischen der orangeroten und der grünen Fluoreszenzbande, so daß man fast den Eindruck gewinnt, als sei die Diskontinuität der letzteren nur durch Reabsorption der aus tieferen Schichten herkommenden Strahlung im Glase selbst vorgetäuscht. Die LOMMELSche Angabe, daß die Fluoreszenz durch Absorption des primären Lichtes in dieser ungemein charakteristischen schmalen Absorptionsbande erregt wird, trifft für das Jenaer Didymglas zum mindesten nicht zu. Filterung des erregenden Lichtes durch Kobaltglas, das alle Wellenlängen $< 500 \text{ m}\mu$ abschneidet, schwächt die Fluoreszenz nicht merklich.

Aber auch fast alle gewöhnlichen Silikatgläser¹⁾, die weder seltene Erden noch Uranyl-salze enthalten, sind zu einer meist grünlichen oder bläulichen Fluoreszenz anzuregen, die bei Verwendung von „Filterultraviolett“ zwar gewöhnlich nur lichtschwach ist, bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht aber zuweilen der Lichtintensität von Urangläsern nicht nachsteht. Technische Gläser sind im Sinne der Phosphoreszenzchemie natürlich niemals als frei von den verschiedensten metallischen Beimischungen zu betrachten, selbst wenn solche nicht absichtlich bei der Fabrikation zugesetzt werden; Mangan, Blei, Eisen usw. mögen je nachdem als die Träger der Lichtemission zu gelten haben; eine besonders kräftige orangegelbe Fluoreszenz zeigt das als Farbfilter viel verwandte Jenaer Gelbglas.

Die meisten reinen Quarzgläser fluoreszieren bei kurzwelliger ultravioletter Bestrahlung ebenfalls, in der Regel mit bläulichweißer, zuweilen mit grüner oder tief violetter Farbe; die Intensität der Lumineszenz ist für Gläser verschiedener Herkunft ganz ebenso wie bekanntlich auch ihre Ultraviolett-durchlässigkeit sehr ungleich: manche Proben, die schon die Hg-Linie 2537 merklich absorbieren, werden auch durch Licht dieser Wellenlänge zu kräftiger blauer Fluoreszenz erregt. Ursache für diese Differenzen ist jedenfalls neben dem verschiedenen Reinheitsgrad des Ausgangsmaterials auch die ungleiche bei der Aufbereitung des Glases in den verschiedenen Schmelzen verwandte Arbeitsmethode.

Die Fluoreszenzstrahlung all dieser Gläser, einschließlich der Uran- und Didymgläser, ist auch bei polarisierter Erregung trotz der großen „Zähigkeit“ des Lösungsmittels nicht oder doch nur sehr schwach polarisiert.

Daß Gläser ebenso wie die oben genannten Kristalle durch Röntgen- und Radiumstrahlen verfärbt werden, ist eine allgemein bekannte Erscheinung, ebenso daß sie gleichzeitig durch diese Strahlen zu intensiver Fluoreszenz angeregt werden können. In weiterer Analogie mit den Kristallen sind die so verfärbten Gläser in weit höherem Grade photolumineszent als die unverfärbten; und schließlich beobachtet man auch an ihnen intensive Thermolumineszenz, wenn man sie durch Erwärmung — es genügen hierzu schon Temperaturen von etwa 100° — wieder entfärbt²⁾.

¹⁾ Die Literatur über diesen Gegenstand ist im ganzen sehr dürftig; vgl. hierzu F. ECKERT, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 20, S. 93. 1924.

²⁾ Auch für eine Anzahl verschiedener Glassorten ist das Phänomen der „Kathodo-Thermolumineszenz“ wohl zuerst von E. WIEDEMANN beschrieben worden.

Kapitel 6.

Photochemie.

Von

W. NODDACK, Charlottenburg.

Mit 10 Abbildungen.

I. Allgemeines.

1. Definition und Begrenzung der Photochemie. Die Photochemie beschäftigt sich mit den chemischen Veränderungen der Materie, die durch die Wirkung des Lichtes entstehen¹⁾. Unter Licht verstand man hier ursprünglich das sichtbare Licht und das langwellige Ultraviolett. Die Erweiterung der physikalischen Kenntnisse hat aber auch die chemische Wirksamkeit des Ultrarot, des kurzwelligen Ultraviolett, sowie der Röntgen- und γ -Strahlen aufgedeckt, so daß heute die gesamte elektromagnetische Strahlung in den Kreis photochemischer Betrachtungen einzubeziehen ist. Die direkte Umkehrung der Photochemie ist die Chemilumineszenz. Bei dieser sind chemische Reaktionen die Ursache der Lichtemission. — Der überwiegende Einfluß eines rein physikalischen Faktors, der Strahlung, auf chemische Vorgänge hat die Photochemie zu einem wirklichen Grenzgebiet zwischen der Chemie und der Physik gemacht. Sie zieht ihre Vorteile aus den Erkenntnissen der beiden großen Disziplinen gleichmäßig und dürfte vielleicht berufen sein, den großen Gegensatz lösen zu helfen, der noch heute zwischen der Wellentheorie und der Quantentheorie besteht.

2. Historisches²⁾. Die Kenntnis photochemischer Reaktionen ist uralt. Bei den Schriftstellern und Dichtern aller Zeiten finden wir Angaben, daß Sonnenenergie und Licht für das Leben unentbehrlich sind. Vor allem ist die großartigste aller irdischen photochemischen Reaktionen, die Assimilation der grünen Pflanzen, die die Grundlage alles höheren organischen Lebens bildet, seit Jahrtausenden beim Ackerbau benutzt worden. So finden wir bei den Griechen, besonders bei ARISTOTELES, schon ganz klare Vorstellungen über die Notwendigkeit des Lichtes für das Ergrünen und Wachsen der Pflanzen. Auch die Dunkelfärbung der Haut schrieb er der Wirkung des Sonnenlichtes zu. Die Kenntnis einer ganzen Reihe von Lichtreaktionen dürfte Gemeingut aller Kulturvölker der alten Welt gewesen sein, so z. B. das Bleichen des Linnen und die Lichtempfindlichkeit mancher Malerfarben.

Im Laufe des Mittelalters entdeckten die Alchimisten bei ihren Versuchen, das Gold aus unedlen Stoffen darzustellen, und bei dem Suchen nach der „quinta essentia“ eine Anzahl Lichtreaktionen. Sie geben oft an, daß zur Darstellung einzelner Tinkturen das Licht der Sonne gebraucht werde, und warnen bei der

¹⁾ Über die elektrische und fluoreszenzerzeugende Strahlung vgl. Kap. 5 ds. Bds.

²⁾ Vgl. J. M. v. EDER, Handbuch der Photographie, 3. Aufl., Bd. 1, 1. Halle a. S.: Knapp.

Bereitung anderer vor dem Zutritt des Lichtes. Sie haben wahrscheinlich schon die Lichtempfindlichkeit der Gold- und Silbersalze gekannt (vgl. ALBERTUS MAGNUS 1280), aber sie warfen die wahren Lichtwirkungen viel zu sehr mit astrologischen Spekulationen durcheinander, als daß sie in ihnen eine besondere Klasse von Reaktionen erkannt hätten.

Erst im 16. und 17. Jahrhundert wurde gleichzeitig mit der Erfindung der Camera obscura die gelegentliche Beobachtung von Lichtreaktionen durch ein genaueres Studium von photochemischen Vorgängen abgelöst. So stammt die erste sichere Nachricht über die Lichtempfindlichkeit des Silbernitrats von GOMBERG 1694. 1745 fand BESTUSCHEFF die Lichtempfindlichkeit der Ferrisalze und erkannte auch, daß hier eine umkehrbare Lichtreaktion vorliegt. Die Beobachtungen über die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze mehrten sich rasch, und man begann, mit Hilfe des vom Licht aus Chlorsilber und Silbernitrat ausgeschiedenen Silbers Kopien von Gegenständen und Schriften herzustellen.

SENEBIER (1742—1809) stellte systematische Versuche über die Lichtempfindlichkeit verschiedener Hölzer, Öle und Harze und des Chlorsilbers an. Er fand, daß die stärker brechbaren Strahlen stärker chemisch wirken als die weniger brechbaren. SAUSSURE (1740—1799) beobachtete die Lichtempfindlichkeit in verschiedenen Höhenlagen und schlug als erster ein Aktinometer mit Hilfe der Chlorwasserzersetzung vor. In der Zeit von 1790—1820 fand man wiederum eine große Anzahl von photochemischen Reaktionen. Überhaupt muß zu jener Zeit das Interesse an der Photochemie ein bedeutendes gewesen sein. RUMFORD studierte die Wirkung des Sonnen- und Kerzenlichtes auf Gold- und Silbersalze, die er auf Seide oder Magnesia adsorbierte. LUCK fand 1800, daß die Lichtzersetzung des Chlorsilbers bis zu Temperaturen von -50° keinen erheblichen Temperaturkoeffizienten hat. GAY-LUSSAC und THENARD stellten ausgedehnte Untersuchungen darüber an, ob Licht und Wärme gleichartige Wirkungen hätten, und kamen zu dem Schluß, daß die Wirkungen des Lichtes so eigentümlicher Art seien, daß dieses nicht durch die Wärme ersetzt werden könnte (1808). Merkwürdigerweise finden sich in diesen Arbeiten schon Vorstellungen quantenhafter Absorption. GAY-LUSSAC und THENARD schreiben (1808) gelegentlich ihrer Arbeit über die Entdeckung der Lichtempfindlichkeit des Chlorknallgases¹⁾: „Um alle diese chemischen Wirkungen des Lichtes zu erklären, ist es hinreichend, mit dem Grafen von RUMFORD anzunehmen, daß das Licht weiter nichts tue, als daß es die Temperatur der kleinsten Teile, auf die es wirkt, sehr erhöht, wenn es gleich die Wärme der ganzen Masse nur wenig erhöht.“ Man darf in dieser Ansicht RUMFORDS wohl den ersten Vorläufer der heutigen Quantentheorie erblicken.

Mit der Entdeckung DAGUERRES (1838) setzte die photographische Epoche ein, die zwar einem Zweig der Photochemie, nämlich der Photographie, zu einem gewaltigen Aufschwung verhalf, aber die übrige wissenschaftliche Photochemie für Jahrzehnte in den Hintergrund drängte. 1839 veröffentlichte FOX TALBOT den „photogenic drawing“-Prozeß, der die Grundlage der modernen photographischen Kopierverfahren bildet. 1851 erfanden FRY und ARCHER das Kollodiumverfahren, welches 25 Jahre lang den Negativprozeß beherrschte. 1871 zeigte MADDOX, daß man das Kollodium durch Gelatine ersetzen kann, und wurde so der Erfinder der modernen Bromsilbertrockenplatten. War bisher der photographische Prozeß nur für blaues und violettes Licht empfindlich, so wurde er durch die Entdeckung VOGELS²⁾ 1873 auch für andere Strahlen anwendbar. VOGEL fand, daß Bromsilber und Chlorsilber durch Beimischung

¹⁾ Siehe LANDGREBE, Über das Licht. 1834.

²⁾ H. W. VOGEL, Lehrbuch der Photographie. 3. Aufl. 1878.

von gewissen Farbstoffen, die rotes, gelbes und grünes Licht absorbieren, auch für diese Teile des Spektrums empfindlich werden.

Bei den großartigen Fortschritten sowohl der anorganischen wie der organischen Chemie während des 19. Jahrhunderts wurden auch zahlreiche neue Lichtreaktionen bekannt, die aber meist nur im Hinblick auf ihre photographische Brauchbarkeit untersucht wurden. Die Zahl der rein wissenschaftlichen photochemischen Untersuchungen blieb zunächst gering. 1857 erforschten BUNSEN und ROSCOE die Chlorknallgasreaktion näher und definierten den chemischen Extinktionskoeffizienten. Erst gegen Ende der 90er Jahre begann man, die Methoden der chemischen Kinetik auf die photochemischen Reaktionen anzuwenden. 1897 fand BODENSTEIN, daß die Zersetzung des Jodwasserstoffs durch Licht eine andere Reaktionsordnung hat als die Dunkelzersetzung. CIAMICIAN und seine Mitarbeiter begannen 1900 eine Reihe systematischer experimenteller Arbeiten über organische Photosynthesen¹⁾. 1904 sprach VAN'T HOFF die Ansicht aus, daß die vom Licht umgesetzte Stoffmenge der absorbierten Lichtenergie proportional sein mußte. EINSTEIN wandte die Quantentheorie PLANCKS 1905 auf lichtelektrische und 1912 auf photochemische Vorgänge an. Der Vergleich zwischen absorbierter Energie und umgesetzter Stoffmenge wurde 1911 von Warburg unter Anwendung der Quantentheorie zuerst ausgeführt. Eine große Anzahl von Forschern hat seitdem dieses Gebiet bearbeitet.

3. Die photochemischen Grundgesetze. Das Absorptionsgesetz von GROTHUS-DRAPER. Die Vorbedingung aller photochemischen Prozesse ist die Absorption strahlender Energie. Diese Erkenntnis liegt implicite schon in den Arbeiten von SENEBIER (1782) und vor allem in denen von ROBINSON (1787), der zeigte, daß Licht, welches lichtempfindliche Stoffe durchlaufen hat, auf Stoffe derselben Art keine chemische Wirkung mehr ausüben vermag. Auf die Beziehung der Lichtempfindlichkeit zur Absorption machte besonders GROTHUS (1820) aufmerksam; er fand, daß die blaue Lösung von Jodstärke sich im Sonnenspektrum am stärksten im Gelbgrün entfärbt, und kleidete seine Beobachtung in die Worte: „Diese Absorption, dieses Eindringen mit Schwierigkeit in die Substanz des Körpers muß wenigstens in vielen Fällen Ursache einer größeren chemischen Wirkung sein.“ Er erkannte also den qualitativen Zusammenhang, stellte aber noch nicht das Gesetz auf, daß nur absorbierte Strahlung chemisch wirken könne. Dies geschah erst 1845 durch DRAPER: „Bei jeder durch das Licht verursachten chemischen Veränderung eines Körpers werden gewisse Strahlen von bestimmter Wellenlänge absorbiert, und ohne Absorption ist überhaupt keine photochemische Veränderung möglich.“

Extinktion und Reziprozitätsgesetz. Mit dem eben genannten qualitativen Befund des Zusammenhanges zwischen Lichtenergie und chemischer Reaktion hat man sich lange Zeit begnügt und die Aufgabe der Photochemie nur darin gesehen, die Gesetze der Lichtabsorption auch für photochemische Substanzen zu untersuchen. BUNSEN und ROSCOE fanden bei ihren experimentellen Arbeiten über das Chlorknallgas, daß auch die photochemischen Reaktionen den Gesetzen der Extinktion von LAMBERT und BEER²⁾ gehorchen. Sie unterschieden zwischen dem optischen und dem chemischen Extinktionskoeffizienten³⁾, doch wurde diese letztere Auffassung später widerlegt⁴⁾. Besonders wichtig war ihr

¹⁾ Vgl. die zusammenfassende Arbeit von E. PATERNO, Lichtsynthese in der organischen Chemie. Rom: Tipografia Editrice „Italia“ 1914.

²⁾ Vgl. die Abschnitte über Absorption des Lichtes usw. in Bd. XXI dieses Handbuchs.

³⁾ R. BUNSEN u. H. ROSCOE, Pogg. Ann. Bd. 100, S. 81. 1857.

⁴⁾ C. H. BURGESS u. D. L. CHAPMAN, Journ. chem. Soc. Bd. 89, S. 1399. 1906.

Befund, daß die photochemische Wirkung „proportional der Zahl der aufgefallenen Lichtwellen“ ist, daß sie also für jede Lichtart durch das Produkt Lichtintensität \times Zeit eindeutig bestimmt ist.

Die Gesetze der photochemischen Kinetik. Die weitgehende Anwendungsmöglichkeit des Massenwirkungsgesetzes auf chemische Reaktionen ließ die Frage entstehen, ob das Grundgesetz der photochemischen Kinetik ein Analogon des Massenwirkungsgesetzes sei, oder ob es dem FARADAYschen Gesetz der Elektrolyse zu vergleichen wäre. Dieses Problem war der Anlaß einer Reihe von experimentellen und theoretischen Arbeiten. Man untersuchte besonders die Änderung der Geschwindigkeitskoeffizienten des Massenwirkungsgesetzes unter dem Einfluß der Bestrahlung. WITTWER¹⁾ führte diese Untersuchung für den Fall der monomolekularen Zersetzung des Chlorwassers durch, NERNST hat später diese Auffassung auf polymolekulare Reaktionen erweitert²⁾. Zahlreiche Untersuchungen über das „Grundgesetz der photochemischen Kinetik“³⁾ haben zwar in einzelnen Fällen zur Deutung des Reaktionsmechanismus geführt, aber noch nicht zu einem einheitlichen Gesichtspunkt, da die Grundlage aller dieser Betrachtungen, die chemische Kinetik, noch ihres Grundgesetzes entbehrt.

Bei allen diesen Untersuchungen wurde die Größe der absorbierten Energie wenig oder gar nicht in Rechnung gezogen. Erst VAN 'T HOFF⁴⁾ sprach die Ansicht aus, daß die photochemisch umgesetzte Stoffmenge der absorbierten Lichtmenge proportional sein sollte.

Die Gesetze der quantenhaften Absorption und des Energieumsatzes. Einen mächtigen Fortschritt bedeutete die Aufstellung der Quantentheorie durch PLANCK⁵⁾, nach der die Absorption der Strahlung durch eine Molekel von der Eigenfrequenz ν in bestimmten endlichen Beträgen in ganzen Vielfachen von $h\nu$ erfolgen sollte. Diese Annahme wurde von EINSTEIN⁶⁾ (1905) dahin erweitert, daß die Strahlung unabhängig von der Frequenz der Molekel nur im Betrage eines ganzen Vielfachen von $h\nu$ absorbiert würde. Er wandte diese Vorstellung zunächst auf lichtelektrische Vorgänge an und erweiterte sie 1912 auf die photochemischen Prozesse (Photochemisches Äquivalentgesetz)⁷⁾.

1908 sprach STARK⁸⁾ die Vermutung aus, daß bei sensibilisierten photochemischen Reaktionen der Energiebetrag $h\nu$ von der absorbierenden Molekel auf die reagierende übertragen würde. Legen wir die Annahme zugrunde, daß bei der photochemischen Absorption immer nur das Quantum $h\nu$ von einer Molekel absorbiert wird, nennen wir die Größe der absorbierten Gesamtenergie E und die Anzahl Molekeln, die diese absorbieren, N , so besteht die Beziehung:

$$N = \frac{E}{h\nu}.$$

Aus dieser Beziehung müßte sich der photochemische Umsatz berechnen lassen, wenn man annimmt, daß alle Molekeln, die vom Licht affiziert sind, eindeutig reagieren.

¹⁾ W. C. WITTWER, Pogg. Ann. Bd. 94, S. 598. 1855.

²⁾ W. NERNST, Theoretische Chemie, 4. Aufl., S. 731. 1905.

³⁾ M. TRAUTZ, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 6, S. 169. 1908; Ch. WINTHER, ebenda Bd. 7, S. 66. 1908; F. WEIGERT, ebenda Bd. 7, S. 273. 1909; A. BYK, Phys. ZS. Bd. 10, S. 480. 1909; J. PLOTNIKOW, ZS. f. phys. Chem. Bd. 77, S. 472. 1911; R. WEGSCHEIDER, ebenda Bd. 103, S. 273. 1923.

⁴⁾ H. VAN 'T HOFF, Berl. Ber. 1904.

⁵⁾ M. PLANCK, Ann. d. Phys. Bd. 4, S. 556. 1901.

⁶⁾ A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. Bd. 17, S. 132. 1905.

⁷⁾ A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. Bd. 37, 832; Bd. 38, S. 881. 1912.

⁸⁾ J. STARK, Phys. ZS. Bd. 9, S. 898. 1908.

Eine etwas modifizierte Form gab WARBURG¹⁾ diesem EINSTEINSchen Gesetz, indem er die von einer absorbierten Kalorie nach der Theorie hervorgerufene Ausbeute n das indizierte photochemische Äquivalent nannte; es ergibt sich dann:

$$n = \frac{1}{h\nu} \text{ Mol} \cdot \text{Erg}^{-1} = \frac{\lambda (\text{in } m\mu)}{28370} \text{ Mol} \cdot \text{cal}^{-1}.$$

Vergleicht man damit den reellen Umsatz φ in $\text{Mol} \cdot \text{cal}^{-1}$, das effektive photochemische Äquivalent, so ist

$$\gamma = \frac{\varphi}{n}$$

das photochemische Güteverhältnis. Dieses muß = 1 sein, wenn das Äquivalentgesetz erfüllt ist. Zu demselben Verhältnis, das man auch die Quantenausbeute nennt, gelangt man, wenn man die Zahl der umgesetzten Molekeln N durch die Zahl Z der absorbierten $h\nu$ dividiert:

$$\gamma = \frac{N}{Z}.$$

Naturgemäß kann die Gültigkeit des Äquivalentgesetzes nur bei Primärreaktionen vorhanden sein. Wie sich ergeben hat, braucht sie auch hier nicht zu bestehen. So nahm WARBURG an, daß Photolyse einer absorbierenden Molekel von der molekularen Dissoziationswärme q nur erfolgen könnte, wenn $h\nu > q$ ist. Nur in diesem Falle kann das Äquivalentgesetz gelten. Treten noch Folgereaktionen ein, so versagt das Gesetz in den meisten Fällen. Nur in einfachen Fällen, in denen der Verlauf der einzelnen Reaktionen gut bekannt ist, hat man statt des Faktors 1 ein ganzzahliges Vielfaches davon erhalten und den Rückschluß auf die Gültigkeit des Äquivalentgesetzes für die Primärreaktion gemacht.

Für Fälle, in denen das absorbierte Strahlungsquant außerordentlich viel größer ist als die Wärmetönung der betreffenden chemischen Primärreaktion, kommen NERNST und NODDACK²⁾ für die Photolyse zu der Grenzbedingung

$$N = \frac{Q}{q},$$

wobei N die Zahl der umgesetzten Molekeln, Q die eingestrahlte Energie, q die atomare Dissoziationsenergie einer Molekel ist. Diese Gleichung ist nur anwendbar, wenn sich an die Primärreaktion keine Folgereaktionen anschließen.

II. Meßmethoden³⁾.

Für die Erkenntnis photochemischer Vorgänge spielen die Wellenlänge der wirksamen Strahlung, die Größe der absorbierten Energiemenge und die Natur und Menge der Reaktionsprodukte die Hauptrolle. Daher ist auf die genaue Untersuchung dieser Faktoren der größte Wert zu legen.

4. Strahlungsquellen⁴⁾. Da sich bei den Photoreaktionen häufig eine starke Abhängigkeit der Ausbeute von der benutzten Wellenlänge zeigt, insbesondere die Absorption für verschiedene Wellenlängen meist sehr verschieden ist, empfiehlt es sich, möglichst immer monochromatisch zu arbeiten. Als kräftige Strahlungsquellen kann man für das sichtbare Licht und das langwellige Ultraviolett die

¹⁾ E. WARBURG, ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 54. 1920.

²⁾ W. NERNST u. W. NODDACK, Berl. Ber. Bd. 15, S. 110. 1923.

³⁾ Einzelheiten s. in den unter Ziff. 11 u. 14 zitierten Originalarbeiten.

⁴⁾ Vgl. die ausführlichen Angaben im Handbuch der anorganischen Arbeitsmethoden.

Quecksilber- und die Kadmium-Dampfampe benutzen. Am besten ist die Anwendung spektral zerlegten Lichtes; doch ist die Energie hierbei so gering, daß es häufig nicht möglich ist, die für eine genaue Messung nötige Menge von Reaktionsprodukten in der verfügbaren Zeit zu erhalten. Man muß daher meist aus einem Linienspektrum die brauchbare Wellenlänge durch Lichtfilter aussondern. Zur Isolierung der einzelnen Linien sind in neuerer Zeit mehrfach Lichtfilter erprobt und beschrieben worden. Das Haupterfordernis eines guten monochromatischen Lichtfilters ist eine möglichst hohe Durchlässigkeit für die gewünschte Linie bei völliger Abblendung der nicht geeigneten Strahlung.

Tabelle 1. Monochromatische Lichtfilter.

	Lichtquelle	durchgelassene Wellenlänge λ	Durchlässigkeit für λ in %	Zusammensetzung des Filters	Autoren
	1	2	3	4	5
1	He-Lampe	2,058 μ u. 1,08303 μ	7% der Linie 2,058 μ u. 18% der Linie 1,083 μ	Ultrarotfilter von WOOD (WRATTEN u. WAINWRIGHT)	PASCHEN ¹⁾
2	Cd-Lampe	644 m μ	60%	Dianilrot + Rose bengale + Ferrosulfat	EGGERT u. NODDACK ²⁾
3	Hg-Lampe	579 u. 577 m μ	—	Filter 579 von C.P. GOERZ	SCHULZ ³⁾
4	Hg-Lampe	546 m μ	40%	Naphtholgrünfilterscheibe + Chromglasscheibe + Ferrosulfatlösung + Chininsulfatlösung	EGGERT u. NODDACK ²⁾
5	Hg-Lampe	492 m μ	40%	Chromglasscheibe + Malachitgrünfilterscheibe + Ferrosulfatlösung	„
6	Hg-Lampe	436 m μ	50%	Ammoniakal. Kupfersulfatlösung + Chininsulfatlösung + Ferrosulfatlösung	„
7	Hg-Lampe	405 m μ	30%	Ammoniakal. Kupfersulfatlösung + verd. Chininsulfatlösung + Diamantfuchsinlösung + Ferrosulfatlösung	„
8	Hg-Lampe	365 m μ	30%	Phenosafraninlösung + ammoniakal. Kupfersulfatlösung	„
9	Hg-Lampe	313 m μ	30%	0,0243 g Kaliumchromat + 0,00188 g Nitrosodimethylanilin in 100 ccm H ₂ O	WINTHER ⁴⁾
10	Hg-Lampe	254 m μ	—	Chlorgas	OLDENBERG ⁵⁾

In Tabelle 1 sind einige Filter zur Erreichung monochromatischer Strahlung angegeben. Spalte 1 enthält die Lichtquelle, Spalte 2 die durchgelassene Wellenlänge, Spalte 3 die ungefähre Durchlässigkeit in Prozenten, Spalte 4 die Zusammensetzung des Filters, Spalte 5 die Autoren.

¹⁾ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. (4), Bd. 43, S. 858. 1914.

²⁾ J. EGGERT u. W. NODDACK, ZS. f. Phys. Bd. 20, S. 299. 1924.

³⁾ H. SCHULZ, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 286. 1913.

⁴⁾ C. WINTHER, ZS. f. Elektrochem. Bd. 19, S. 394. 1913.

⁵⁾ O. OLDENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 328. 1924.

Für das kurzwellige Ultraviolett ist die Strahlung der Quecksilberlampe zu schwach. Hier verwendet man mit Vorteil den Funken¹⁾, mit dem sich bei geeigneter Wahl des Elektrodenmaterials ebenfalls enge Spektralbezirke herstellen lassen. Große Schwierigkeiten macht bisher die Untersuchung des Spektralbereichs von 1800 bis 50 Å, da hier die meisten Körper eine hohe störende Absorption besitzen und die ausgesandte Energie recht gering ist. Für das Gebiet der Röntgenstrahlen stehen kräftige Strahler in den modernen Röntgenröhren zur Verfügung. Durch geeignete Wahl des Antikathodenmaterials und Vorsetzen von Filtern mit Absorptionskanten kann man enge Bezirke von allerdings meist kleiner Intensität isolieren. Im Gebiet des Ultrarot spielen sich relativ wenige photochemische Reaktionen ab. Hier fehlt es trotz genügend starker Strahler, wie z. B. der He-Lampe, noch sehr an geeigneten monochromatischen Lichtfiltern.

Ist für die Untersuchung keine strenge Monochromasie notwendig, oder muß man Wellenlängen benutzen, die von den Metaldampflampen nicht in genügender Intensität geliefert werden, so kann man im optischen Gebiet hochkerzige Glühlampen verwenden. Durch geeignete Farbstofffilter lassen sich auch hier relativ enge Spektralbezirke isolieren. Für das langwellige Ultraviolett kommt für den gleichen Zweck der elektrische Kohlebogen in Betracht.

5. Strahlungsmessung. Zur Erzielung definierter Verhältnisse ist es wichtig, bei quantitativem Arbeiten die Strahlungsintensität auf der benutzten Fläche möglichst gleich zu machen. Man erreicht dies bei punktförmigen Lichtquellen durch Einsetzen von Linsensystemen in den Strahlengang, bei flächenhaften Lichtquellen durch Einschalten von Mattscheiben, die das Licht völlig diffus machen und die Unterschiede in der Helligkeit der einzelnen Teile des flächenhaften Strahlers verwischen.

Zur Messung der Strahlung benutzt man meist Methoden, bei denen die strahlende Energie in Wärme übergeführt wird. An Meßinstrumenten seien genannt: das Bolometer²⁾, die Thermosäule³⁾, das Radiometer⁴⁾ und das Radiomikrometer⁵⁾. Die Strahlungsmessungen sind durch die Bestimmung der Gesamtstrahlung der Hefnerkerze in absolutem Maße erleichtert worden. Man eicht jetzt meist das Bolometer oder die Thermosäule mit Hilfe der Hefnerkerze und bezieht die Strahlungsmessungen auf den GERLACHSchen Wert⁶⁾ der strahlenden Energie einer Hefnerlampe bei 1 m Entfernung auf 1 cm² von $22,6 \cdot 10^{-6} \text{ cal} \cdot \text{sec}^{-1}$. Dieser Energiebetrag entspricht für die Wellenlänge von 4358 Å (blaue Hg-Linie) einer Zahl von $2,01 \cdot 10^{14} h\nu$. In Abb. 1 ist eine lineare Thermosäule nach RUBENS wiedergegeben, die 12 bis 22 Thermelemente aus dünnen Drähten von Eisen und Konstantan besitzt. Die dem Licht ausgesetzten Lötstellen A tragen geschwärzte Silberplättchen zum Auffangen der Strahlung. In Verbindung mit einem Drehspulengalvanometer (z. B. nach DIESSELHORST) von geringem Widerstand stellt diese Thermosäule die zur Zeit ein-

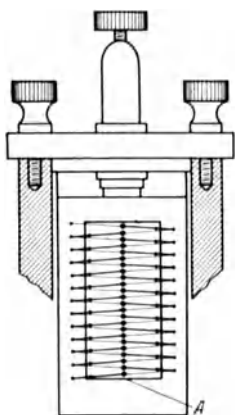


Abb. 1. Lineare Thermosäule nach RUBENS.

¹⁾ Vgl. E. WARBURG, ZS. f. Electrochem. Bd. 26, S. 54. 1920.

²⁾ Vgl. O. LUMMER u. F. KURLBAUM, Wied. Ann. 46, 204, 1892, E. WARBURG, G. LEIT-HÄUSER u. E. S. JOHANSEN, Ann. d. Phys. Bd. 29, S. 25. 1907.

³⁾ Vgl. H. RUBENS, ZS. f. Instr. Bd. 18, S. 65. 1898; W. COBLENTZ u. C. LEITZ, ZS. f. Instr. Bd. 34, S. 14. 1914.

⁴⁾ Vgl. E. F. NICHOLS, ZS. f. Instr. Bd. 17, S. 123. 1897.

⁵⁾ Vgl. H. SCHMIDT, Ann. d. Phys. Bd. 29, S. 1001. 1909.

⁶⁾ W. GERLACH, Phys. ZS. Bd. 14, S. 577. 1913.

fachste Vorrichtung zur Messung der für photochemische Arbeiten benutzten Strahlung dar.

Außer den genannten Methoden, bei denen die von der Strahlung erzeugte Wärme gemessen wird, benutzt man auch den Photoeffekt zur Bestimmung der eingestrahnten Energie. Das gebräuchlichste Instrument für diesen Zweck ist die Kaliumzelle nach ELSTER und GEITEL¹⁾ (Abb. 2). Sie besteht aus einer Glas-
 kugel *G* von einigen Zentimetern Durchmesser, deren innere Oberfläche zum Teil mit dem auch im sichtbaren Spektralgebiet lichtelektrisch empfindlichen Kalium belegt ist (in der Abbildung schraffiert gezeichnet). Ein in die Glaswand eingeschmolzener Platindraht *P* verbindet die Kaliumfläche mit dem negativen Pol einer Akkumulatorenbatterie. Ein zweiter, weit in die Kugel hineinragender Draht *P'* führt zum Elektrometer. Das Licht, dessen Intensität gemessen werden soll,

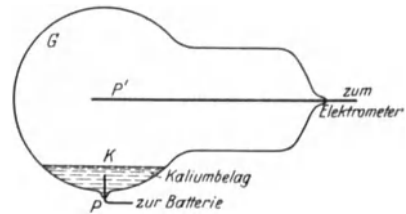


Abb. 2. Photoelektrische Zelle nach ELSTER u. GEITEL.

fällt auf die Kaliumfläche *K* und löst dort Elektronen aus. Diese werden unter der Wirkung des zwischen *K* und *P'* herrschenden elektrischen Feldes zu dem Draht *P'* getrieben, so daß das Elektrometer sich auflädt. Die Aufladung ist der Lichtintensität proportional. Um die Empfindlichkeit der Zelle zu erhöhen, vergrößert man die dem Elektrometer zufließende Ladung durch Stoßionisation, indem man die Zelle mit einem Gas, meist Argon, füllt.

Aktinometrie. Zur relativen Bestimmung der chemisch wirksamen strahlenden Energie wurden früher sog. Aktinometer benutzt. Unter den chemischen Aktinometern ist das Chlorknallgasaktinometer durch die Messungen von BUNSEN und ROSCOE²⁾ besonders bekannt geworden. Es besteht aus einer einseitig geschlossenen Röhre, in der sich ein Gemisch von Wasserstoff und Chlor befindet. Dieses Gemisch wird durch konzentrierte Natriumchloridlösung, die an Chlor gesättigt ist, von der Luft abgesperrt. Bei der Belichtung des Gasgemisches bildet sich Chlorwasserstoff, der sich sofort in dem Wasser löst. Infolge des im Rohr entstehenden Unterdruckes steigt die Lösung in die Höhe. Dieser Anstieg ist ein Maß der eingestrahnten Lichtmenge.

SMITH³⁾ verwandte zur Messung des aktiven Sonnenlichtes eine angesäuerte Kaliumjodidlösung, aus der bei der Belichtung Jod frei wird, und titrierte das freie Jod mit Hyposulfit.

EDER⁴⁾ schlug eine Lösung von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat als Aktinometer vor. Aus dieser Lösung scheidet sich im Lichte weißes Quecksilberchlorür aus.

Auch das Chlorsilberpapier ist vielfach zur Aktinometrie verwandt worden.

BECQUEREL⁵⁾ fand, daß zwei mit Chlorsilber überzogene Silberplatten, die in eine verdünnte Säure tauchen, eine elektrische Potentialdifferenz zeigen, wenn die eine Platte belichtet wird; er konstruierte mit Hilfe dieses „photogalvanischen Elementes“ ein elektrisches Aktinometer.

Alle diese Aktinometer gestatten nur dann einen zuverlässigen Rückschluß auf die Strahlungsmenge, wenn die gemessene Aktivität des Lichtes auf photochemische Vorgänge von derselben spektralen Empfindlichkeit bezogen wird.

¹⁾ J. ELSTER u. H. GEITEL, Phys. ZS., Bd. 5, S. 238. 1904.

²⁾ R. BUNSEN u. H. ROSCOE, Pogg. Ann. Bd. 100, S. 81. 1857.

³⁾ A. SMITH, Photogr. News 1880, S. 293.

⁴⁾ J. M. v. EDER, Handbuch Bd. I, 2, S. 163.

⁵⁾ H. BECQUEREL, La lumière Bd. II, S. 121.

Sie sind deshalb in neuerer Zeit immer mehr durch die absoluten Meßmethoden mit Hilfe des Bolometers und der Thermosäule verdrängt worden.

6. Absorptionsmessung. Für die Messung der Absorption der lichtempfindlichen Stoffe kommen sowohl energetische wie optische Methoden in Betracht. Da man gasförmige und flüssige Körper meist in Gefäße mit planparallelen Wänden einschließt, so ist hier Rücksicht zu nehmen auf die Reflexion der Gefäßwände und bei gelösten Stoffen auf die Absorption des Lösungsmittels. Die Reaktionsprodukte absorbieren häufig dieselbe Strahlenart wie der lichtempfindliche Stoff, man muß daher entweder diesen Betrag der Absorption bei der Berechnung der vom lichtempfindlichen Körper absorbierten Energie abziehen oder die Bestrahlung nur so lange stattfinden lassen, daß die Absorption der Reaktionsprodukte keinen merklichen Fehler bedingt. Bei Gasen und Flüssigkeiten verwendet man in diesem Falle zur Erzielung größerer Ausbeuten häufig die Strömungsmethode, bei der die Stoffe nur kurze Zeit im Reaktionsgefäß verweilen.

Energetisch mißt man die Absorption im homogenen Strahlungsfelde meist in der Weise, daß man die Strahlungsintensität hinter dem durchlässigen Reaktionsgefäß bei leerem und bei gefülltem Gefäß bestimmt. Diese Methode ist für alle Wellenlängen anwendbar.

Optische Absorptionsmessungen lassen sich im sichtbaren Gebiet mit Hilfe aller gebräuchlichen Photometer ausführen¹⁾. Im langwelligen Ultraviolett gestattet die Fluorometermethode²⁾ die Messung der an sich unsichtbaren Strahlung mit Hilfe der Fluoreszenz. Photographische Absorptionsmessungen sind neben den energetischen und rein optischen Methoden für fast alle Spektralgebiete anwendbar.

Kann man die Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes voraussetzen, so darf man beliebig hohe Absorptionen anwenden und kann durch völlige Absorption oft die Differenzmessung vermeiden. Besteht aber die Möglichkeit von Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz, so sollte man nur sehr kleine Absorptionen verwenden, da sich sonst

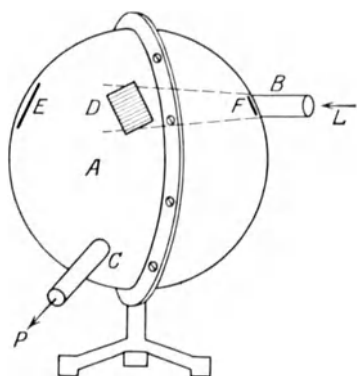


Abb. 3. Kugelphotometer nach ULBRICHT.

in den tieferen Schichten des Absorbens der Vorgang anders abspielt als an der Oberfläche.

Die beschriebenen Methoden der Absorptionsmessung kommen nur in Frage, wenn das zu messende Medium optisch homogen ist. Bei der Bestimmung der Absorption trüber Medien, wie sie z. B. Nebel, kolloidale Lösungen oder photographische Platten darstellen, muß man integrierende Methoden verwenden, die eine Messung der von dem trüben Körper nach allen Seiten ausgestrahlten Energie gestatten. Für die optische Messung der Absorption disperser Systeme kommt vor allem das ULBRICHTSche Kugelphotometer in Betracht. Da diese Methode, die für die Messung der Absorption photographischer Platten verwandt wurde³⁾, bisher für photochemische Untersuchungen wenig benutzt wurde, sei sie im folgenden kurz beschrieben.

Die Kugel A, die in Abb. 3 wiedergegeben ist, besitzt einen Durchmesser von etwa 40 cm. Sie ist durch Lösen einiger Schrauben leicht auseinanderzunehmen und hat im Innern einen Überzug von Magnesiumoxyd. Die beiden Rohr-

¹⁾ Vgl. den Abschnitt Photometrie, in Bd. XIX ds. Handbs.

²⁾ Vgl. C. WINTHER, ZS. f. Elektrochem. Bd. 49, S. 389. 1943.

³⁾ J. EGGERT u. W. NODDACK, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 924. 1925.

ansätze *B* und *C* haben folgenden Zweck: Durch *B* fällt paralleles Licht *L* in das Kugellinnere, an *C* wird bei *P* das Photometer angesetzt, mit dem man die Flächenhelligkeit der inneren Kugeloberfläche durch Vergleich mit einer konstanten Lichtquelle bestimmt. Die Messungen selbst verlaufen folgendermaßen: Zuerst wird bei *B* (an zwei geweißten Spangen) oder bei *E* ein Magnesiumoxydschirm angebracht und die Wandhelligkeit im Kugellinnern ermittelt. Sodann wird bei *D* oder *E* die zu untersuchende Trockenplatte eingesetzt, die vorher mit schwarzem Samt hinterlegt wird, um so an der veränderten Wandhelligkeit die reflektierte Energie zu gewinnen. Beide Messungen ergeben praktisch dieselben Helligkeitswerte. Schließlich wird bei *F* ein rundes Plattenstück eingeschaltet, das nur das von der Platte diffus durchgelassene Licht in das Kugellinnere treten läßt. Zur Kontrolle der beiden letzten Werte kann auch bei *D* eine Platte ohne schwarze Hinterlegung aufgestellt werden. Die Differenz der hierbei gemessenen Energie (die annähernd gleich der Summe von reflektierter und durchgelassener Energie ist) und der einfallenden, ist gleich der gesuchten absorbierten Energie. Der Vorteil dieser Methode, die wegen des ständigen Auswechslens der besonders bei starker blauer Belichtung rasch anlaufenden Platten etwas unbequem arbeitet, ist der, daß man einen vergleichbaren Integralwert der diffus nach allen Seiten ausgestrahlten Energie bestimmt. Für das Ultraviolett benutzt man als Indikator statt des Auges die photographische Platte.

Für energetische Messungen an trüben Systemen kann man sich der sog. räumlichen Thermo säule von EGGERT und NODDACK¹⁾ bedienen, die ebenfalls bei der Untersuchung photographischer Platten verwandt wurde. Dieser Apparat hat die Form einer Pyramide (Abb. 4), deren Wände innen mit Thermoelementen besetzt sind; an der Spitze befindet sich eine kleine Öffnung *S* zum Eintritt des Lichtes, vor der Basis *B* ein Rahmen *R* zum Einstellen der photographischen Platte. Die beiden Teile *A* und *B* der Säule werden getrennt geeicht und können einzeln oder hintereinander in den Stromkreis des Galvanometers geschaltet werden. Auf diese Weise ist es möglich, mit Hilfe von Differenzmessungen zwischen den Ausschlägen mit und ohne Platte die Zerlegung des eingestrahelten Lichtes in reflektierte, durchgelassene und absorbierte Energie zu verfolgen.

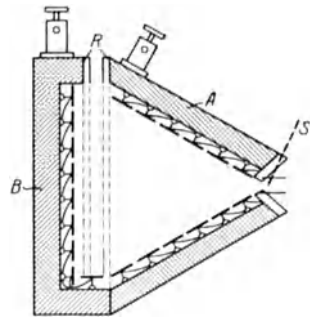


Abb. 4. Räumliche Thermo säule nach EGGERT u. NODDACK.

7. Die Reaktionsprodukte. Aus den unter Ziff. 4 erwähnten Gründen ist die Masse der bei quantitativen photochemischen Untersuchungen erhaltenen Reaktionsprodukte meist sehr gering und ihre genaue Bestimmung daher oft mit Schwierigkeiten verknüpft. Man kann grundsätzlich zwei Wege innehalten: entweder man verfolgt die Entstehung der Reaktionsprodukte während des Prozesses, oder man bestimmt sie nach Beendigung des Vorganges. Die erstere Beobachtungsart läßt sich fast nur mit physikalischen Methoden durchführen, da de chemischen fast immer einen Eingriff in das System verlangen. Sie läßt sich leicht anwenden, wenn bei der Belichtung Gase entstehen, die man auffängt und volumetrisch oder manometrisch mißt, wie bei der Zersetzung der Oxalsäure oder bei der Assimilation der Pflanzen, oder wenn gefärbte Körper bei der Bestrahlung sich bilden oder verschwinden. Die Entstehung einer braunen Färbung tritt z. B. bei der Photosubstitution des Chlors im Trichlorbrommethan ein, bei der sich Brom bildet. Bei der Bromsubstitution des Benzols, bei der freies Brom

¹⁾ J. EGGERT u. W. NODDACK, ZS. f. Phys. Bd. 20, S. 299. 1923.

verschwindet, zeigt sich eine Farbabschwächung. Die Änderung der Färbung läßt sich in beiden Fällen mit dem Photometer verfolgen. Ähnlich einfach ist der elektrische Nachweis entstehender Ionen, wie z. B. bei der Umwandlung des Azetons in Essigsäure.

In den meisten Fällen aber muß der Prozeß abgebrochen und das gebildete Produkt mit chemischen Methoden gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmt werden. Von Vorteil ist die schon erwähnte Strömungsmethode, da sie eine dauernde Kontrolle der Reaktionsprodukte gestattet.

Wegen der näheren Angaben sei auf die Originalarbeiten in Ziff. 14 verwiesen.

III. Die photochemischen Reaktionen.

8. Allgemeines. Die chemischen Erscheinungen, die sich bei der Absorption von Strahlung zeigen, sind außerordentlich vielseitig. Die hier auftretenden Reaktionen werden durch eine Reihe von Faktoren bedingt, die bei rein chemischen Prozessen gar keine Rolle spielen oder in erheblich anderen Massen in Erscheinung treten. Erweist sich ein Stoff als chemisch indifferent gegen die Wirkung des Lichtes, so nennt man ihn *lichtecht*; zeigt er eine photochemische Veränderung, so ist er *lichtempfindlich*. So ist z. B. das fein verteilte Silber lichteht; es wird von den absorbierten Strahlen aller Wellenlängen nur erwärmt. Dagegen ist das Bromsilber für die meisten Strahlenarten lichtempfindlich, da es durch sie in Brom und Silber zersetzt wird.

Diese chemischen Veränderungen können durch Licht der verschiedensten Wellenlängen hervorgerufen werden; es ist aber eine auffallende Erscheinung, daß die kürzeren Wellen öfter photochemische Vorgänge verursachen als die längeren. Diese Eigenschaft hat dem Violett und Ultraviolett lange vor Aufstellung der neueren Theorien den Namen „chemische Strahlen“ eingetragen. Man kann diese Erscheinung auch nicht quantitativ durch die Tatsache erklären, daß im allgemeinen die optische Absorption zum Gebiet der kürzeren Wellen hin zunimmt, denn häufig trifft man den Fall an, daß ein und derselbe Körper bei gleicher Absorption im Rot und Violett durch das rote Licht nur erwärmt wird, während ihn das violette Licht chemisch verändert. So wird z. B. die blaue FEHLINGSche Lösung durch Licht der Wellenlänge 6000 Å erwärmt, durch Licht der Wellenlänge 3650 Å dagegen zersetzt¹⁾. Diese Beobachtung ließ sich nicht mit Hilfe der Undulationstheorie erklären und hat ihre Deutung erst durch die Quantentheorie gefunden.

Mit der Ausdehnung des Beobachtungsmaterials auf das kurzwellige Ultraviolett und die Röntgenstrahlen ist die Vergrößerung der Anzahl der photochemischen Reaktionen nach den kürzeren Wellen hin noch auffallender geworden. Zu beachten ist allerdings, daß gerade im Gebiet der Röntgenstrahlen die Absorption wieder geringer wird und man, um kommensurable Werte zu erhalten, alle Wirkungen auf gleiche Absorption beziehen muß. Die Nichtbeachtung der letzteren Tatsache hat einige Forscher zu der Annahme verleitet, daß die kurzwelligste Strahlung geringere photochemische Wirkung besitze als das Licht²⁾.

Die Menge des von einer bestimmten Strahlenmenge umgesetzten Stoffes ist ein Maß seiner Lichtempfindlichkeit. Die Lichtempfindlichkeit findet sich bei allen drei Aggregatzuständen. Als Beispiele extrem lichtempfindlicher

¹⁾ A. BYK, ZS. f. phys. Chem. Bd. 49, S. 680. 1904.

²⁾ J. M. v. EDER, Handb. d. Photogr. Bd. I, 2, S. 482; J. PLOTNIKOW, Grundriß der Photochemie S. 78.

Reaktionen seien für den gasförmigen Zustand das Chlorknallgas ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2$), für den flüssigen die ätherische Lösung von Chlorstickstoff (NCl_3) und für den festen das Karbazid (CON_6) genannt, die alle durch kurze intensive Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 3650 \AA explosionsartig reagieren. Von den Stoffen mit extremer, manchmal nur durch äußere Bedingungen, wie z. B. Gefäßwände, begrenzter Lichtempfindlichkeit gibt es einen stetigen Übergang zu den lichtechten Körpern.

Die Lichtempfindlichkeit hängt zunächst, wie oben angegeben, von der Lichtart, vor allem aber von der chemischen Zusammensetzung des bestrahlten Körpers ab. Man kann eine große Anzahl von lichtechten Stoffen durch Zusätze geeigneter Körper, die das betreffende Licht selbst nicht absorbieren, lichtempfindlich machen. Als Beispiel sei das Chlogas angeführt, das sich im reinen Zustande durch Licht von 4358 \AA nur erwärmt. Ein Zusatz von einigen Prozenten Wasserstoff macht es lichtempfindlich und gibt bei Bestrahlung Veranlassung zur Bildung von Chlorwasserstoff. Man bezeichnete früher allgemein Stoffe, die die Lichtempfindlichkeit eines Körpers hervorrufen oder steigern, als Katalysatoren oder auch als chemische Sensibilisatoren. Jetzt unterscheidet man zwischen Akzeptoren und Katalysatoren. Akzeptoren nennt man Stoffe, welche die photochemischen Reaktionsprodukte des lichtempfindlichen Körpers aufnehmen; ihre Massenänderung während der Lichtreaktion steht in stöchiometrischem Verhältnis zur Menge des umgesetzten lichtabsorbierenden Stoffes, und ihre Wirksamkeit erlischt, sobald sie chemisch verbraucht sind. Als Katalysatoren bezeichnet man noch jetzt Körper, die selbst in geringer Menge die Lichtempfindlichkeit ändern, ohne daß sich in den meisten Fällen ihre chemische Wirkung angeben läßt. So wird die Lichtempfindlichkeit der Chlorknallgasreaktion durch Spuren von Wasserdampf außerordentlich erhöht¹⁾.

Die Größe der Lichtausbeute hängt oft stark von der Wahl des benutzten Akzeptors ab. So erhält man in dem genannten Fall des Chlogases bei Bestrahlung mit derselben Lichtmenge und mit Wasserstoff als Akzeptor einen 10^5 mal größeren Umsatz, als beim Zusatz von Benzol. Auch der lichtempfindliche Stoff selbst kann unter Umständen als Akzeptor wirken, indem er die bei der Lichtreaktion auftretenden Produkte aufnimmt, wie z. B. beim Ozon, wo die vom Licht veränderten Moleküle sich mit den noch unveränderten zu molekularem Sauerstoff umsetzen.

Die Akzeptoren und Katalysatoren bedingen die Lichtempfindlichkeit eines Systems oder vergrößern sie. Es sind aber auch Fälle bekannt, in denen der Zusatz eines chemischen Stoffes eine hemmende Wirkung auf die photochemische Reaktion ausübt. So wird die Empfindlichkeit der Chlorknallgasreaktion durch Sauerstoff gehemmt, die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers durch Pheno-safranin herabgesetzt. Man spricht dann, ähnlich wie bei den gewöhnlichen chemischen Reaktionen, von negativen Katalysatoren oder von Desensibilisatoren. Die Art dieser Desensibilisation dürfte in den einzelnen Fällen eine sehr verschiedene sein. Sie wird manchmal verursacht durch Abschirmung des wirksamen Lichtes, manchmal durch Entstehen einer neuen lichtechten Verbindung des Desensibilisators mit dem lichtempfindlichen Stoff oder mit dem Akzeptor. In vielen Fällen ist die Wirkungsweise noch nicht geklärt.

Während bisher nur Fälle behandelt wurden, bei denen der Zusatz von Akzeptoren die Lichtausbeute erhöht, ohne daß der bestrahlte Körper eine Änderung seiner Absorption erfährt, sind auch Reaktionen bekannt, bei denen die Vergrößerung der Lichtempfindlichkeit durch eine Vergrößerung oder Än-

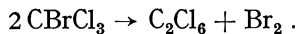
¹⁾ Vgl. A. COEHN u. H. TRAMM, Chem. Ber. Bd. 56, S. 458. 1923.

derung der spektralen Absorption des absorbierenden Mediums erzeugt wird. Man kann häufig einen für ein bestimmtes Spektralgebiet lichtechten Körper für dieses Gebiet lichtempfindlich machen durch Zusatz von Stoffen, die das betreffende Spektralgebiet absorbieren. Solche Stoffe nannte man früher optische Sensibilisatoren, jetzt gewöhnlich kurz Sensibilisatoren.

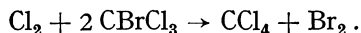
Für diese Erweiterung der spektralen Empfindlichkeit sind drei Möglichkeiten denkbar:

a) Der Stoff *A* sei für Rot lichtecht, für Violett lichtempfindlich. Es werde ihm ein Stoff *B* zugesetzt, der für Rot und Violett lichtecht ist. Das Gemisch wird nun für Rot lichtempfindlich in der Art, daß der Stoff *A* verändert wird, ohne daß *A* und *B* einen neuen Stoff gebildet haben, und ohne daß *B* verändert wird. Dann haben wir es mit einer wirklichen optischen Sensibilisation zu tun. Als Beispiel für Stoff *A* sei das Ozon genannt, das zwar im Ultraviolett ($\lambda = 2530 \text{ \AA}$) lichtempfindlich, aber für blaues Licht ($\lambda = 4358 \text{ \AA}$) lichtecht ist. Setzt man dem Ozon Bromdampf zu, der $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ stark absorbiert, so wird das Gemisch Ozon-Brom für $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ lichtempfindlich. Das Ozon zersetzt sich, ohne daß das Brom eine chemische Änderung erfährt. Man kann also mit einer kleinen Brommenge eine beliebig große Menge Ozon zersetzen. — Ein anderer technisch wichtiger Fall ist die Sensibilisation photographischer Platten. Hier werden dem Bromsilber, das für Rot, Gelb und Grün nahezu lichtecht ist, Farbstoffe wie Eosin, Pinaverdol usw. zugesetzt, die eine Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers für Rot bis Grün hervorrufen.

b) Der Stoff *A* sei wieder für Rot lichtecht, für Violett lichtempfindlich, der Stoff *B* für beide Gebiete lichtecht. Beim Mischen beider Stoffe tritt ohne Bildung einer chemischen Verbindung eine Lichtempfindlichkeit für Rot auf, wobei aber die Stoffe *A* und *B* gleichzeitig verändert werden. Dann liegt nur eine scheinbare Sensibilisation vor; der Stoff *A* wirkt als Akzeptor für die bei der Bestrahlung von *B* auftretenden Reaktionsprodukte. Einen solchen Fall haben wir beim Gemisch Trichlorbrommethan (CBrCl_3)—Chlor. CBrCl_3 ist für $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ lichtecht, für $\lambda = 3130 \text{ \AA}$ lichtempfindlich und zersetzt sich hier nach der Gleichung

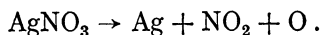


Setzt man dem Trichlorbrommethan Chlor zu, das für die beiden genannten Wellenlängen lichtecht ist, so wird das Gemisch für $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ lichtempfindlich, wobei sich Chlor mit Trichlorbrommethan als Akzeptor umsetzt:



c) Stoff *A* ist für Rot echt, für Violett empfindlich, Stoff *B* für Rot und Violett echt, die Mischung beider für Rot empfindlich. Es findet aber eine chemische Verbindung zwischen *A* und *B* statt. Dann liegt die Bildung eines neuen lichtempfindlichen Stoffes und ebenfalls nur eine scheinbare optische Sensibilisation vor.

Silbernitrat (AgNO_3) ist für Rot, z. B. $\lambda = 6000 \text{ \AA}$, lichtecht, für $\lambda = 3530 \text{ \AA}$ lichtempfindlich nach der Gleichung



Reines Erythrosin ist für $\lambda = 6000 \text{ \AA}$ annähernd lichtecht. Die Mischung Erythrosin + Silbernitrat ist für $\lambda = 6000 \text{ \AA}$ lichtempfindlich durch Bildung von Erythrosinsilber, das sich im Rot unter Abscheidung von Silber zersetzt.

Da es häufig schwer ist zu entscheiden, ob Fall a), b) oder c) vorliegt, und da auch die optischen Sensibilisatoren zuweilen eine eigene Lichtempfindlichkeit im Sensibilisationsgebiet zeigen, daneben aber manchmal das ursprüngliche

Absorptionsgebiet des Stoffes *A* überdecken, so stellen die sensibilisierten photochemischen Reaktionen heute noch ein schwieriges und relativ wenig erforschtes Gebiet der Photochemie dar.

Das Gesetz von BUNSEN-ROSCOE¹⁾ verlangt, daß die vom Licht umgesetzte Stoffmenge dem Produkt aus Lichtintensität und Zeit proportional ist. Diese Proportionalität ist nun bei vielen photochemischen Prozessen nicht erfüllt. Zunächst macht sich oft die Erscheinung bemerkbar, daß der photochemische Prozeß in seinen ersten Stadien wesentlich anders verläuft, als in seiner Fortsetzung. Häufig ist die Anfangswirkung eine geringere als die spätere. So zeigt sich bei der Belichtung des Gemisches $H_2 + Cl_2$ zuerst eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Ebenso hat die Schwärzungskurve der photographischen Platten einen anfangs superproportionalen Anstieg. Man bezeichnete diese Erscheinung als Induktion und glaubte in Verbindung damit annehmen zu müssen, daß die Lichtreaktionen eine Schwelle besitzen, d. h. eine Lichtmenge, unterhalb der keinerlei Lichtwirkung eintritt. Über diesen Gegenstand liegen zahlreiche Untersuchungen vor²⁾, aus denen sich ergibt, daß die Induktion keine einheitliche Ursache hat und häufig ebenso wie die Schwelle durch ein Versagen der Meßmethoden und nicht durch die verminderte Lichtwirkung zu erklären ist. Wird z. B. ein Gemisch von Quecksilberchlorid ($HgCl_2$) mit Ammoniumoxalat in wässriger Lösung belichtet, so tritt die Ausscheidung von Kalomel ($HgCl$) erst nach einiger Zeit ein, und von da an ist die ausgeschiedene Menge der Lichtmenge proportional. Diese Verspätung der Ausscheidung erklärt sich durch die merkliche Löslichkeit des Kalomels in Wasser; die Ausscheidung beginnt erst, wenn die Lösung an Kalomel gesättigt ist. — In anderen Fällen ist die Induktion um so kleiner, je reiner die verwendeten Stoffe sind, z. B. im Falle der Bildung von Phosgen aus Chlor und Kohlenoxyd im Licht. Es werden also hier Verunreinigungen zerstört, auf die bei der Messung keine Rücksicht genommen wird.

Ähnliches gilt für die Schwelle. Es ist z. B. bekannt, daß photographische Platten unterhalb einer gewissen Lichtmenge keine entwickelbare Schwärzung mehr zeigen. Diese Schwärzung wird meist optisch als Differenz gegen unbelichtete Stellen gemessen. Verwendet man zur Messung dieser Differenz nicht das Auge, sondern die Thermosäule oder die Selenzelle, oder zählt man die entwickelten Körper, so zeigt sich eine starke Verschiebung der Schwelle in das Gebiet kleinerer Lichtmengen. Die Schwelle ist also nur durch die Empfindlichkeit der Meßmethode bedingt³⁾.

Eine andere sehr interessante Abweichung vom Reziprozitätsgesetz zeigt sich bei einigen besonders wichtigen photochemischen Reaktionen, vor allem bei der Assimilation der Kohlensäure, bei der Lichtempfindung im Auge und bei der photographischen Platte. Die Abweichung äußert sich meist so, daß geringere Intensitäten bei konstantem Produkt Intensität \times Zeit schwächer wirken als größere. Diese Erscheinung ist vielfach untersucht worden. Die Ergebnisse gestatten bisher den Schluß, daß es sich hierbei nicht um eine Verschiedenheit der primären Lichtwirkung, sondern um Fragen der Kinetik von chemischen Reaktionen handelt, die an die Lichtwirkung anschließen.

Nahezu alle chemischen Reaktionen zeigen ein Zurückbleiben hinter der Proportionalität mit der Strahlenmenge, wenn eine Verminderung der Menge des bestrahlten Körpers oder des Akzeptors oder eine Abschirmung des wirklichen Lichtes durch die Reaktionsprodukte eintritt.

¹⁾ R. BUNSEN u. H. ROSCOE, Pogg. Ann. Bd. 100, S. 81. 1857.

²⁾ R. BUNSEN u. H. ROSCOE, l. c.; C. H. BURGESS u. D. L. CHAPMAN, Journ. chem. Soc. Bd. 89, S. 1399. 1906; J. W. MELLOR, Trans. chem. Soc. London Bd. 81, S. 1292. 1902.

³⁾ W. NODDACK, F. STREUBER u. H. SCHEFFERS, Berl. Ber. Bd. 20/21, S. 210. 1922.

Die meisten photochemischen Reaktionen besitzen einen positiven Temperaturkoeffizienten, d. h. die Lichtempfindlichkeit steigt mit der Temperatur. Auffallend ist aber, daß dieser Temperaturkoeffizient häufig viel kleiner ist als bei chemischen Reaktionen¹⁾, bei denen er meist zwischen 2 und 3 liegt. Die meisten photochemischen Temperaturkoeffizienten bewegen sich zwischen 1 und 1,4 (vgl. Ziff. 11). Die Lichtreaktionen in gasförmigen und flüssigen Systemen werden nicht von dem Polarisationszustande der wirksamen Strahlung beeinflußt. Dagegen sind an festen Körpern von WEIGERT einige Erscheinungen entdeckt worden, die darauf hindeuten, daß das polarisierte Licht anders wirkt als natürliches. Vorbelichtete Halogensilberschichten werden durch Nachbestrahlung mit polarisiertem Licht verschiedener Wellenlängen dichroitisch²⁾. Inwieweit es sich hierbei um eine chemische Veränderung oder um eine Umlagerung des durch die Vorbelichtung ausgeschiedenen Silbers handelt, ist noch nicht entschieden.

9. Klassifizierung der photochemischen Reaktionen. Die Einteilung der photochemischen Reaktionen kann nach verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen: Man kann sie vom energetischen Standpunkt in endotherme und exotherme Reaktionen zerlegen, wenn man als Anhalt das Vorzeichen der Differenz der Energieinhalte von Ausgangs- und Endprodukt nimmt. Diese Einteilung läßt sich meist durchführen, da die genannte Energiedifferenz aus thermochemischen Daten leicht zu berechnen ist.

Weiterhin ist eine Einteilung nach der Reaktionsordnung denkbar, doch ist diese Klassifizierung zur Zeit nicht allgemein durchführbar, da viel zuwenig exakte Messungen der Reaktionsordnung vorliegen.

Schließlich läßt sich eine Einteilung geben, wenn die Änderung der Molekülzahl bei der Lichtreaktion als Gesichtspunkt benutzt wird. Diese Einteilung hat nur formalen Wert, da sie auf die Art und Zahl der Einzelprozesse bei jeder Lichtreaktion keine Rücksicht nimmt. Sie soll hier angewandt werden, weil von den weitaus meisten photochemischen Reaktionen nur die Anfangs- und die Endprodukte bekannt sind. Es ergeben sich dann folgende 4 Klassen von Reaktionen:

- a) Innere Umlagerungen ohne Änderung der Molekülzahl,
Schema: $AB \rightarrow BA$.
- b) Spaltungen (Photolysen) mit Vermehrung der Molekülzahl,
Schema: $AB \rightarrow A + B$.
- c) Synthesen mit Verminderung (Halbierung) der Molekülzahl,
Schema: $A + B \rightarrow AB$.
- d) Umsetzungen ohne Änderung der Molekülzahl,
Schema: $AB + CD \rightarrow AC + BD$.

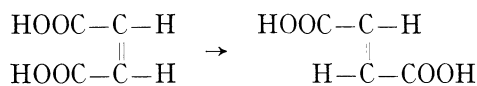
ad a) Die Zahl der bekannten inneren Umlagerungen ist noch sehr gering. Auf dem Gebiete der anorganischen Chemie ist noch keiner Fälle näher untersucht. Bei der Beobachtung solcher Vorgänge ist der Nachweis der Reaktionsprodukte meist schwierig, da diese sich oft von selber schnell in den Ausgangskörper zurückverwandeln. Andeutungen für derartige Prozesse finden sich in der Änderung der Kristallstruktur mancher Salze im Licht. Auf dem Gebiet der organischen Chemie lassen sich die beiden Fälle der Konstitutionsisomerie

¹⁾ E. GOLDBERG, ZS. f. phys. Chem. Bd. 41, S. 9. 1902; vgl. auch N. R. DHAR, ZS. f. anorg. u. allg. Chem. Bd. 139, S. 194. 1924.

²⁾ F. WEIGERT, Naturwissensch. Bd. 9, S. 583. 1921; vgl. auch H. ZOCHER u. K. COPER, Berl. Ber. 1925, S. 426.

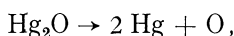
und der Stereoisomerie unterscheiden. Ein Beispiel für den ersten Fall bildet der Übergang von Angelikasäure in Tiglinsäure (siehe Abb. 5).

Beispiele für den zweiten Fall sind die Verwandlung von Zimtsäure in Allozimtsäure und die der Maleinsäure in Fumarsäure. Die letztere Umlagerung ergibt folgendes Bild:

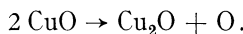


In engem Zusammenhang mit diesen Umlagerungen dürften die Fälle der Phototropie¹⁾ stehen, bei der sich die chemische Veränderung fester Körper während der Belichtung durch Farbänderung anzeigt; im Dunkeln, schneller beim Erwärmen, kehrt die ursprüngliche Farbe zurück. Von diesen Stoffen seien genannt die Fulgide, sowie die Imide der Phthal-, Pyrocinchon- und Maleinsäure, weiterhin die Diamide der Fumar- und Metakonsäure und einige Phenyllderivate der Itakonsäure.

ad b) Die Zahl der Spaltungen ist bei weitem größer. Hierher gehören vor allem die photochemischen Reduktionen. Viele Metalloxyde spalten sich unter der Wirkung des Lichtes in Metall und Sauerstoff, so zerfällt z. B. das Quecksilberoxydul:



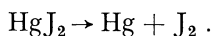
oder sie gehen in niedere Oxyde über, wie z. B.



Auch die meisten Halogenverbindungen der Elemente erfahren im Licht eine Reduktion. Bekannt und vielfach untersucht ist die Spaltung des Chlorsilbers:

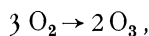


die bei den Halogeniden der Metalle Platin, Gold, Blei, Kupfer, Quecksilber, Eisen, Thallium usw. Analoga besitzt; diese Halogenide reduzieren sich im Lichte ganz oder teilweise. Auch die Halogenverbindungen der Metalloide zerfallen durch Strahlung, wie z. B. der Jodwasserstoff. Unter den organischen Verbindungen aller Arten sind viele bekannt, die im Licht eine Zersetzung erfahren. Genannt seien die Dichlor-, Dibrom- und Dijodderivate des Benzolsulfonamids, die durch Belichtung ihr Halogen verlieren. Manche Lichtprodukte vereinigen sich im Dunkeln wieder zu der Ausgangssubstanz, z. B. zersetzt sich das Quecksilberjodid im Licht in Quecksilber und Jod:



Aus den beiden Komponenten entsteht im Dunkeln wieder HgJ_2 . Solche Reaktionen stellen, ähnlich den phototropen Körpern, umkehrbare Lichtreaktionen dar.

ad c) In der Klasse der Synthesen kann man Polymerisationen und Additionen unterscheiden, je nachdem, ob die zusammentretenden Teile gleicher oder verschiedener Art sind. Zu den anorganischen Polymerisationen gehören die Verwandlung des gelben Phosphors in roten, die Bildung von unlöslichem Schwefel aus löslichem, der Übergang des gelben Arsens in schwarzes und die Ozonisierung des Sauerstoffs. Für letztere gilt die Gleichung



¹⁾ W. MARCKWALD, ZS. f. phys. Chem. Bd. 30, S. 140. 1899. H. STOBBE, ZS. f. angew. Chem. Bd. 21, S. 388. 1908.

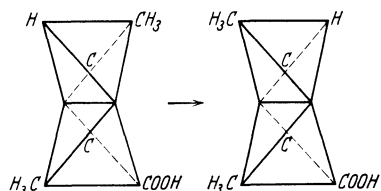
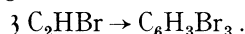


Abb. 5. Umlagerung von Angelikasäure in Tiglinsäure.

während für die anderen genannten Polymerisationen die Änderung der Molekülgröße nicht bekannt ist.

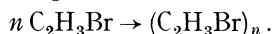
Auch bei den Verbindungen des Kohlenstoffs kennen wir viele Fälle der Polymerisation. Hier lassen sich vier verschiedene Fälle unterscheiden¹⁾, die im folgenden durch vier charakteristische Reaktionen demonstriert werden sollen.

α) Das Bromazetylen ergibt bei der Belichtung Tribrombenzol



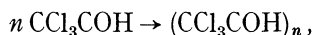
Es findet also eine Polymerisation mit gleichzeitiger Umlagerung zu einem neuen Körper statt.

β) Das Vinylbromid wandelt sich durch Bestrahlung in einen komplexen Körper von höherem Molekulargewicht um



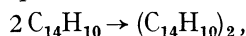
In diesen beiden Fällen lassen sich die Ausgangskörper auf keine Weise direkt aus dem Reaktionsprodukt regenerieren.

γ) Das Chloral verwandelt sich im Lichte in unlösliches Metachloral



das zwar nicht von selbst im Dunkeln, aber beim Erhitzen auf 100° in Chloral zurückverwandelt wird.

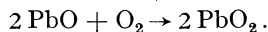
δ) Das Anthrazen liefert photochemisch Dianthrazen



aus dem sich im Dunkeln freiwillig Anthrazen zurückbildet.

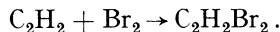
Um diese vier Fälle lassen sich alle möglichen Arten der polymerisierenden Wirkung des Lichtes auf organische Verbindungen gruppieren.

Zu den additiven Synthesen rechnen ferner die Oxydation der elementaren Metalle, wie z. B. die photochemische Oxydation des Arsens und des Antimons sowie die Umwandlung niederer Oxyde in höhere: Bleioxyd geht bei Gegenwart von Sauerstoff im Lichte in Bleisuperoxyd über

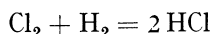


Auch Sulfide, Chloride usw. können durch Lichtsynthese aus den Elementen entstehen.

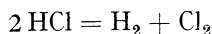
Bei den organischen Verbindungen ist gleichfalls eine große Reihe von Photooxydationen, Photochlorierungen usw. ungesättigter Verbindungen bekannt. Als Beispiele seien genannt die Oxydation des Chinons im Lichte und die Bromierung des Azetylens:



ad d) Die Klasse der Umsetzungen enthält die meisten photochemischen Reaktionen, da die Möglichkeit doppelter Umsetzung nahezu bei allen Photolysen und bei vielen Synthesen gegeben ist. Auch die meisten als Photolysen oder Synthesen angesehenen Reaktionen stellen im Sinne der oben gegebenen Klassifikation Umsetzungen dar. Aus der anorganischen Chemie seien Fälle, wie z. B. die Chlorknallgasreaktion



oder die Zersetzung des Chlorwasserstoffs

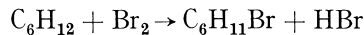


genannt, die beide ohne Änderung der Molekülzahl verlaufen.

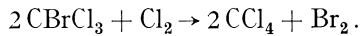
Die organischen Verbindungen liefern vielleicht noch mehr Vertreter dieser Klasse. Hierhin gehören die zahlreichen Halogensubstitutionen, die Vereste-

¹⁾ Vgl. E. PATERNO, Fußnote 1, S. 596.

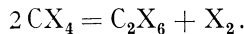
rungen, die Hydrolysen, die Umwandlungen der Alkohole in Aldehyde. Als Beispiele mögen Substitutionen dienen, bei denen Wasserstoff durch ein Halogen oder ein schwächeres Halogen durch ein stärkeres ersetzt wird. Genannt seien die später noch näher zu besprechenden Fälle der Bromierung des Hexahydrobenzols



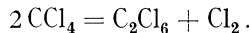
und der Chlorierung des Trichlorbrommethans



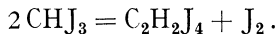
Polymerisationen erfolgen häufig so energisch, daß dabei infolge der Änderung der chemischen Bindung Bruchstücke aus dem Molekularverband ausgeschieden werden. So erzwingt das Licht bei allen Kohlenstoff-Halogenverbindungen vom Typus CX_4 eine Polymerisation folgender Art



Als Beispiel sei die Umwandlung von Tetrachlorkohlenstoff im Hexachloräthan genannt



Auch nur teilweise halogenisierte Kohlenwasserstoffe unterliegen dieser Umwandlung. So wird Jodoform in Tetrajodäthan verwandelt



Halogensubstitutionen lassen sich meist auch durch Erwärmung im Dunkeln erreichen, doch ist es merkwürdig, daß bei den Homologen des Benzols das Halogen im Licht in die Seitenkette, ohne Lichtwirkung aber an den Benzolkern tritt, wie es z. B. bei der Bromierung des Toluols der Fall ist¹⁾.

Charakteristisch sind auch die Umsetzungen der Alkohole mit Körpern, die eine Carbonylgruppe enthalten, im Licht. Beispiele dieser 4. Klasse ließen sich noch sehr viele anführen.

Die sensibilisierten Reaktionen können jeder der 4 Klassen angehören, da ihr Unterschied von den anderen photochemischen Reaktionen nur darin besteht, daß die primär reagierende Molekel ihre Energiegröße $h\nu$ nicht direkt von der Strahlung, sondern durch Vermittlung einer anderen Molekel — der sensibilisierenden — erhält.

10. Kinetik photochemischer Prozesse. Während die Nachbargebiete der Photochemie, insbesondere die Fluoreszenz und der Elektronenstoß, sich zu relativ geschlossenen Gebieten entwickelt haben, ist ein derartiger Ausbau bei der Photochemie zur Zeit noch nicht geschehen. Die Schwierigkeit liegt hier auf dem Gebiete der Reaktionskinetik, bei der die außerordentlich große Mannigfaltigkeit der Erscheinungen bisher die Aufstellung einfacher, allgemein gültiger Gesetze verhindert hat²⁾.

Bei dem Ablauf aller bisher untersuchten photochemischen Prozesse entsteht Wärme. Diese Wärme stammt teils aus der eingestrahnten Energie, teils wird sie von den durch das Licht eingeleiteten chemischen Prozessen geliefert. Die Trennung und Messung dieser beiden Wärmen ist für die Erkenntnis des Mechanismus photochemischer Vorgänge wichtig, aber bisher nur sehr selten durchgeführt worden. Die Schwierigkeiten liegen hauptsächlich in der Kleinheit des Stoffumsatzes bei Anwendung genau definierter Bedingungen (s. Abschn. Meßmethoden, Ziff. 4ff). Ähnlich schwierig wie die richtige Verteilung der entstehenden Wärme auf Strahlungswärme und Reaktionswärme gestaltet sich die Frage nach dem Reaktionsmechanismus, und so hat es einen langen Kampf gesetzt, ob man auf photochemische Reaktionen die thermodynamischen Prinzipien anwenden könne.

¹⁾ M. Le BLANC u. K. ANDRICH, ZS. f. Elektrochem. Bd. 20, S. 543. 1914.

²⁾ Vgl. M. BODENSTEIN, ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 343. 1925.

Die Thermodynamik läßt aber nur voraussehen, welche chemischen Prozesse möglich sind. Welche Prozesse wirklich eintreten werden, ist Sache der Reaktionsgeschwindigkeit. Wir haben es bei photochemischen Prozessen mit zwei verschiedenartigen Vorgängen zu tun: Zunächst mit der Absorption der Strahlung und der damit verbundenen Energieaufnahme des Körpers, dann mit der Reaktionsgeschwindigkeit eines chemischen Systems, das sicher erheblich anders aufgebaut ist als gewöhnliche Systeme.

Die Quantentheorie hat uns gelehrt, daß die Energieaufnahme nicht von allen Teilen des bestrahlten Körpers gleichartig erfolgt, sondern daß es besonders ausgezeichnete Molekeln gibt, die meist einen für chemische Verhältnisse ungewöhnlich großen Energiebetrag $h\nu$ absorbieren und dadurch in einen besonderen aktivierten Zustand übergehen. Es entsteht also während der Bestrahlung ein Stoffgemisch von meist mit geringer thermischer Energie begabten Molekeln oder Ionen, in denen sich eine geringe Anzahl besonders energiereicher Teilchen verteilt findet. Die Energie der durch Strahlung aktivierten Molekeln kann auf verschiedene Weise dispergieren:

- a) Übergang der gesamten Quantenenergie auf andere Molekeln,
- b) Ausstrahlung — Fluoreszenz,
- c) Abgabe eines Photoelektrons — Ionisation,
- d) Dissoziation der Molekel in Bruchstücke, bei zweiatomigen Molekeln in Atome,
- e) Reaktion mit anderen Molekeln,
- f) Übergang in kinetische Energie aller Molekeln — Erwärmung.

Fall a) stellt nur eine Verschiebung des Energiezentrums und keine eigentliche Dispersion dar.

Fall b) scheint in der Photochemie keine besondere Rolle zu spielen, da die Beobachtung gezeigt hat, daß fluoreszierende Körper ihre Fluoreszenz ganz oder teilweise verlieren, wenn man sie lichtempfindlich macht.

Fall c) spielt ebenfalls in der Mehrzahl der photochemischen Reaktionen des optischen Gebietes keine Rolle, da das Auftreten freier Elektronen bei diesen Lichtreaktionen selten beobachtet wird (über Ionisation vgl. Ziff. 12).

Fall d) dürfte häufig eintreten, doch ist der Nachweis freier Atome meist mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Dissoziiert eine Molekel unter dem Einfluß der Strahlung, so werden die chemischen Eigenschaften der Bruchstücke, falls es Atome sind, im wesentlichen dieselben sein wie die *in statu nascendi*.

Den interessantesten und typisch photochemischen Fall stellt der Fall e) dar, bei dem das aktivierte Teilchen mit anderen zur Reaktion kommt. Da der Energiebetrag sicher nicht lange auf der aktivierten Molekel konzentriert bleibt (s. Ziff. 13), so wird der Verlauf der Reaktion durch die Konkurrenz zwischen der Abklingungszeit der energiereichen Teile und ihrer Reaktionsgeschwindigkeit mit den anderen Molekeln bedingt sein. Eine wichtige Rolle für die Deutung dieses Mechanismus spielt die Reaktionsordnung der einzelnen Prozesse. Es hat sich ergeben, daß die Geschwindigkeit vieler Lichtreaktionen unabhängig von der Konzentration ihrer Reaktionsteilnehmer ist. Beispiele hierfür sind die Ammoniakzersetzung, die Oxydation von Chinin durch Chromsäure und die Ozonbildung. Die Erklärung dieser Beobachtung wird durch das starke Absorptionsvermögen der betreffenden Substanzen für das benutzte Licht gegeben. Im allgemeinen wird nämlich die Geschwindigkeit der Primärreaktion durch die absorbierte Lichtmenge bestimmt. Ist die Absorption sehr klein, so wird die absorbierte Lichtmenge der Konzentration des absorbierenden Stoffes proportional sein, die Konzentration des Stoffes wird also in erster Potenz in die Geschwindigkeitsgleichung eingehen. Ist die Absorption gleich 1, wie in den oben genannten

Fällen, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des lichtempfindlichen Stoffes unabhängig sein. Zwischen den beiden Extremen liegen Fälle, in denen die Absorption und damit die Geschwindigkeit durch die Größe der Extinktion bedingt ist, die durch das BEERSche Gesetz gegeben ist.

Die Stoßzahl wird keinerlei Änderung erfahren, da man nicht annehmen kann, daß die eingestrahlte Energie jeder Molekel sich sofort in Translation umsetzt. Es handelt sich also bei eintretender Reaktion um eine Vergrößerung des Aktivitätskoeffizienten¹⁾. Man bezeichnet die unter d) genannte Dissoziation oder die bei e) auftretende erste Umsetzung des aktivierten Teilchens als Primärreaktionen²⁾, die dabei entstehenden Reaktionsprodukte als Primärprodukte. Diese Primärprodukte weisen häufig infolge der Eigenart ihrer Entstehung selbst noch eine große Reaktionsfähigkeit auf, so daß sie untereinander oder mit anderen Molekeln Folgereaktionen eingehen können, die das Gesamtbild des photochemischen Prozesses komplizieren. Die große Reaktionsgeschwindigkeit erschwert es häufig, überhaupt zu entscheiden, ob primär Dissoziation oder Umsetzung stattfindet, so daß diese Frage selbst für viele einfache Lichtreaktionen noch nicht entschieden ist.

Zuweilen gelangt man bei der Untersuchung photochemischer Reaktionen zu stationären Zuständen, d. h. die Reaktion verläuft nicht vollständig, sondern strebt einem Endzustand zu, in dem bei konstanter Strahlungsintensität Ausgangsprodukt und Endprodukt eine bestimmte, durch äußere Umstände gegebene Konzentration besitzen. Diese Erscheinung, die offenbar wie die gewöhnlichen chemischen Gleichgewichte durch Gegenwirkung zweier Ursachen erfolgt, läßt sich auf zwei Fälle zurückführen:

a) Die infolge der Lichtreaktion entstandenen Produkte reagieren miteinander unter Rückbildung des Ausgangsstoffes, und das Gleichgewicht ist im wesentlichen durch das Verhältnis Strahlungsintensität : Rückbildungsgeschwindigkeit gegeben. Je nach den Verhältnissen können dabei alle möglichen Stufen von Gleichgewichten eintreten. Bei den gebräuchlichen aktiven Lichtstärken von 1 Lumen besitzt die Anthrazenpolymerisation ihr Gleichgewicht bei einem Gehalt von ca. 50% Dianthrazen, bei der Ammoniakzersetzung geht die Reaktion praktisch zu Ende, da die Rückbildungsgeschwindigkeit außerordentlich klein ist. Nach Aufhören der Belichtung stellt sich der Anfangszustand wieder her. Braucht die Substanz dazu eine merkliche Zeit, so spricht man von umkehrbaren Lichtreaktionen, wie sie z. B. in der Phototropie vorliegen. Durch Änderung der Temperatur lassen sich viele Reaktionen, die stationäre Zustände besitzen, in vollständig verlaufende und umgekehrt vollständig verlaufende in stationäre verwandeln.

b) Die bei der photochemischen Reaktion gebildeten Stoffe sind selbst lichtempfindlich in demselben oder einem anderen Spektralbereich wie die Ausgangssubstanz und bilden daher bei der Bestrahlung gleichzeitig mit ihrer Entstehung den Ausgangsstoff zurück. Hierher gehören die Bildung und Zersetzung von HCl, HBr und COCl₂, bei denen sich die Rückbildung vermeiden läßt, wenn man in einem Spektralgebiet belichtet, das nur von der Ausgangssubstanz und nicht von den Reaktionsprodukten absorbiert wird.

Ein wenig übersichtliches Gebiet bildet bisher die Photochemie der festen Körper und der kolloidalen Lösungen, da hier die Reaktionen an den Grenzflächen häufig anders verlaufen als im Innern. Für die Lichtreaktionen an der Oberfläche spielen die Art und die Konzentration der adsorbierten Ionen häufig eine große Rolle³⁾. Sie vermögen sowohl die spektrale Empfindlichkeit wie die

¹⁾ Vgl. R. WEGSCHEIDER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 103, S. 273. 1923.

²⁾ Vgl. M. BODENSTEIN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 85, S. 329. 1913.

³⁾ Vgl. K. FAJANS u. W. FRANKENBURGER, ZS. f. Elektrochem. Bd. 28, S. 499. 1922.

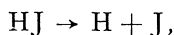
Lichtempfindlichkeit überhaupt in erheblichem Maße zu modifizieren. Innerhalb der festen Körper bedingen die große innere Reibung und die Art des Gitteraufbaues aus Ionen eine Reihe von photochemischen Erscheinungen, die besonders in der Photographie eine Rolle spielen (über das Nähere vgl. dieses Handb. Bd. XIX).

Fehlt es bisher häufig an der Möglichkeit der Voraussage des Ablaufes photochemischer Reaktionen im Einzelfall, so läßt sich doch eine formale Klassifizierung vom energetischen Standpunkte aus durchführen. Wir können die lichtempfindlichen Körper in zwei Gruppen teilen: erstens Körper, die sich im chemischen Gleichgewicht befinden, bei denen also die Entropie ein Maximum erreicht hat, und zweitens solche Körper, bei denen noch eine freiwillige Veränderung vor sich geht, also noch eine Vermehrung der Entropie eintreten kann.

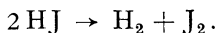
Im Fall a) wird das Licht immer energiespeichernd wirken (endotherme Reaktionen). So wird z. B. der Chlorwasserstoff HCl durch Licht der Wellenlänge $\lambda = 2536 \text{ \AA}$ in Wasserstoff H_2 und Chlor Cl_2 zerlegt.

Im Fall b) kann das Licht erstens eine Beschleunigung freiwilliger chemischer Reaktionen hervorrufen (photochemische Katalyse — exotherme Reaktionen). Als Beispiele sei die im Dunkeln (bei 20°) außerordentlich langsam verlaufende Reaktion zwischen Trichlorbrommethan und Chlor genannt: $2 \text{CBr}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2 = 2 \text{CCl}_4 + \text{Br}_2^1$, die durch das Licht erheblich beschleunigt wird; ferner die Ozonzersetzung: $2 \text{O}_3 = 3 \text{O}_2$, die schon im Dunkeln mit merklicher Geschwindigkeit vor sich geht, aber durch Licht beschleunigt wird. Zweitens kann das Licht gegen den Ablauf der chemischen Reaktion arbeiten, wie es z. B. bei der photochemischen Polymerisation des Anthrazens der Fall ist.

11. Untersuchungen über den Reaktionsverlauf. Während man sich früher damit begnügte, die photochemischen Reaktionen durch Angabe des Anfangs- und des Endproduktes zu beschreiben und die Frage nach der Gleichheit von optischer und photochemischer Extinktion zu untersuchen, beschäftigt man sich jetzt immer mehr mit dem Mechanismus der photochemischen Vorgänge. Der erste Fall der in Ziff. 10 erwähnten schwachen Absorption wurde von BODENSTEIN²⁾ geprüft, der die Reaktionsordnung der Photolyse des Jodwasserstoffes untersuchte und fand, daß sie nach dem Schema

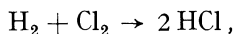


also monomolekular verläuft, während die thermische Zersetzung bimolekular ist:



Hier liegt offenbar ein sehr einfacher Fall vor, bei dem die Primärprodukte der Beobachtung zugänglich sind.

Viel komplizierter liegen die Verhältnisse bei der oft untersuchten Chlorknallgasreaktion:



für deren Geschwindigkeit BODENSTEIN und DUX³⁾ bei der Lichtstärke J_0 die Gleichung aufstellten:

$$+ \frac{d[2 \text{HCl}]}{dt} = k \frac{J_0 [\text{Cl}_2]^2}{[\text{O}_2]}.$$

Bemerkenswert an dieser Gleichung sind das Auftreten der Chlorkonzentration in der 2. Potenz und die hemmende Wirkung des Sauerstoffes, doch lassen die zahlreichen Folgereaktionen noch keine Deutung der Einzelvorgänge zu. Auch der hemmende Einfluß von NO_2 , COCl_2 und O_3 , die bei der Reaktion verbraucht werden, wurde beobachtet.

¹⁾ A. V. RANKE, ZS. f. Elektrochem. Bd. 27, S. 365. 1921.

²⁾ M. BODENSTEIN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 22, S. 23. 1897.

³⁾ M. BODENSTEIN u. W. DUX, ZS. f. phys. Chem. Bd. 85, S. 297. 1913.

Zu einem ähnlichen Schluß kam SLATOR¹⁾ beim Studium der Reaktion: $\text{Cl}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$, bei der sich die Geschwindigkeit durch folgende Gleichung darstellen läßt:

$$\frac{dx}{dt} = k[\text{Cl}_2]^2 \cdot [\text{C}_6\text{H}_6].$$

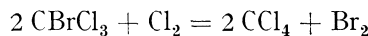
COEHN und TRAMM²⁾ untersuchten den Einfluß des Wasserdampfes auf den Verlauf der Chlorknallgasreaktion. Sie fanden, daß bei Wellenlängen $\lambda > 4000 \text{ \AA}$ ein gewisser Wassergehalt von etwa 10^{-6} mm Hg nötig ist, um die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zu ermöglichen. Bei Wellenlängen $\lambda < 3000 \text{ \AA}$ dagegen reagieren beide Komponenten auch bei weitgehender Trocknung miteinander.

Die zeitliche Nachwirkungserscheinung bei der Chlorknallgasreaktion untersuchte WEIGERT³⁾ mit Hilfe einer Schlierenmethode auf photographischem Wege.

Eine Reihe anderer Reaktionen, wie z. B. die Zersetzung von Jodwasserstoff und Bromwasserstoff und die Ozonbildung, sind vom Wassergehalt unabhängig. Die Bildungsgeschwindigkeit des Phosgens wird durch Trocknung stark herabgesetzt, die Bildung des Sulfurylchlorids sogar verhindert.

Der von BODENSTEIN und LÜTTKEMEYER⁴⁾ untersuchte Fall der photochemischen Bildung des Bromwasserstoffes aus den Elementen ist besonders interessant. Seine Bearbeitung hat zusammen mit der eingehenden experimentellen⁵⁾ und theoretischen⁶⁾ Prüfung der rein thermischen Bildung und Zersetzung des Bromwasserstoffes wichtige Aufschlüsse über die Kinetik chemischer Reaktionen geliefert. Insbesondere hat sich hierbei gezeigt, daß nur ein kleiner Prozentsatz der Stöße zwischen Bromatomen zur Molekelbildung führt.

Bei konstanter Absorption des lichtempfindlichen Stoffes ist die Reaktionsgeschwindigkeit häufig in weiten Grenzen unabhängig von der Konzentration nicht absorbierender Reaktionsteilnehmer. So konnte GRÜSS⁷⁾ für das System Chlor-Trichlorbrommethan in Lösungen von Tetrachlorkohlenstoff und Siliziumtetrachlorid zeigen, daß bei konstanter Absorption des Chlors die Konzentration des Trichlorbrommethans im Verhältnis 1:80 geändert werden kann, ohne daß eine merkbare Geschwindigkeitsänderung der Reaktion



eintritt. Tabelle 2 gibt einige Zahlen nach Messungen von GRÜSS wieder.

Tabelle 2. Unabhängigkeit der Quantenausbeute von der Konzentration des Akzeptors für den Fall: $\text{Cl}_2 + \text{CBrCl}_3$.

a		b	
$\frac{\text{Mol SiCl}_4}{\text{Mol CBrCl}_3}$	Quantenausbeute	$\frac{\text{Mol CCl}_4}{\text{Mol CBrCl}_3}$	Quantenausbeute
1	2	1	2
reines CBrCl_3	1,00	reines CBrCl_3	1,00
0,889	0,96	4,07	1,04
2,48	0,93	9,15	0,99
7,24	1,02	19,3	1,00
16,33	1,00	39,7	1,11
32,3	1,04	80,3	0,93
64,3	0,82		

¹⁾ A. SLATOR, ZS. f. phys. Chem. Bd. 45, S. 553. 1903.

²⁾ A. COEHN u. H. TRAMM, Chem. Ber. Bd. 56, S. 458. 1923.

³⁾ F. WEIGERT, Berl. Ber. 1922, S. 315.

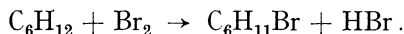
⁴⁾ M. BODENSTEIN u. LÜTTKEMEYER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 114, S. 208. 1924.

⁵⁾ M. BODENSTEIN u. S. C. LIND, ZS. f. phys. Chem. Bd. 57, S. 168. 1907; ZS. f. Elektrochem. Bd. 30, S. 416. 1924.

⁶⁾ J. A. CHRISTIANSEN, Dansk. Vidensk. Selsk. Math.-Fys. Bd. 1, Nr. 14. 1919; K. HERZFELD, Ann. d. Phys. Bd. 59, S. 635. 1919; M. POLANYI, ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 50. 1920.

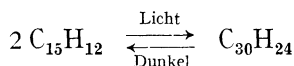
⁷⁾ H. GRÜSS, ZS. f. Elektrochem. Bd. 29, S. 144. 1923.

Zu ähnlichen Resultaten gelangt MEIDINGER¹⁾ für die Lichtreaktion Hexahydrobenzol-Brom mit Brom als lichtabsorbierender Substanz, die sich nach folgender Gleichung abspielt



Auch hier erwies sich die Reaktionsgeschwindigkeit in weitem Umfange unabhängig von der Konzentration des Hexahydrobenzols.

Man kann die Resultate in den beiden letzteren Fällen so deuten, daß entweder die bestrahlten Halogene sich in Atome spalten, die sich infolge ihrer geringen Konzentration fast nie rekombinieren, sondern stets mit dem Akzeptor reagieren, oder daß durch die Bestrahlung die Halogenmolekeln in aktivierte Zustände von merklicher Lebensdauer übergeführt werden (vgl. Ziff. 13). Die beiden Möglichkeiten, die zur Bildung stationärer Zustände bei Belichtung führen, sind mehrfach untersucht worden. Die erste Möglichkeit, die freiwillige Rückverwandlung der Reaktionsprodukte in das Ausgangsprodukt, studierten WEIGERT und KRÜGER²⁾ an der umkehrbaren Polymerisation des β -Methylanthrazens



bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln. Sie fanden, daß weder die Temperatur noch das Lösungsmittel die Geschwindigkeit der Lichtreaktion beeinflussen, und daß sich das stationäre Gleichgewicht im Sinne der kinetischen Deutung mit höherer Temperatur bei gleicher Einstrahlung zugunsten der Dunkelreaktion verschiebt.

Die zweite Möglichkeit, bei der das Gleichgewicht durch die Lichtempfindlichkeit der Reaktionsprodukte hervorgerufen wird, wurde von E. WARBURG³⁾ und REGENER⁴⁾ für Ozon,

von COEHN⁵⁾ und seinen Mitarbeitern für die Bildung und die Zersetzung von SO_3 , HCl , HBr , HJ , COCl_2 , H_2O und CO_2 untersucht. Hierbei ergaben sich durch Variation der wirksamen Wellenlänge von beiden Seiten her erreichbare Gleichgewichte.

Den bei photochemischen Reaktionen selten eintretenden Fall, daß eine primäre Spaltung der Molekel in Elektron und positiven Rest eintritt, hat VOLMER⁶⁾ bei der Bestrahlung von Anthrazenlösungen befolgt. Diese monomolekulare Reaktion zeigte völlige Parallelität zwischen absorbiertem Lichtmenge ($\lambda = 2000 \text{ \AA}$) und Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes.

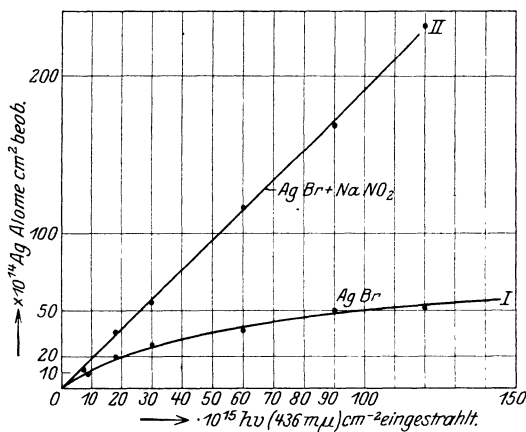


Abb. 6. Verhalten bindemittelfreien Bromsilbers im Lichte ohne und mit Akzeptor (NaNO_2).

Die zweite Möglichkeit, bei der das Gleichgewicht durch die Lichtempfindlichkeit der Reaktionsprodukte hervorgerufen wird, wurde von E. WARBURG³⁾ und REGENER⁴⁾ für Ozon, von COEHN⁵⁾ und seinen Mitarbeitern für die Bildung und die Zersetzung von SO_3 , HCl , HBr , HJ , COCl_2 , H_2O und CO_2 untersucht. Hierbei ergaben sich durch Variation der wirksamen Wellenlänge von beiden Seiten her erreichbare Gleichgewichte.

Den bei photochemischen Reaktionen selten eintretenden Fall, daß eine primäre Spaltung der Molekel in Elektron und positiven Rest eintritt, hat VOLMER⁶⁾ bei der Bestrahlung von Anthrazenlösungen befolgt. Diese monomolekulare Reaktion zeigte völlige Parallelität zwischen absorbiertem Lichtmenge ($\lambda = 2000 \text{ \AA}$) und Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes.

¹⁾ W. MEIDINGER, bisher nicht veröffentlicht.

²⁾ F. WEIGERT u. O. KRÜGER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 85, S. 579. 1913.

³⁾ E. WARBURG, Berl. Ber. 1913, S. 644.

⁴⁾ E. REGENER, Ann. d. Phys. (4) Bd. 20, S. 1033. 1906.

⁵⁾ Vgl. A. COEHN, ZS: f. phys. Chem. Bd. 91, S. 722. 1916.

⁶⁾ M. VOLMER, Ann. d. Phys. (4) Bd. 40, S. 775. 1913; M. VOLMER u. K. RIGGERT ZS. f. phys. Chem. Bd. 100, S. 502. 1922.

Der Einfluß des Akzeptors auf den Verlauf photochemischer Reaktionen ist vielfach studiert worden. Besonders bei technisch chtiwigen Fällen, wie sie die lichtempfindlichen Halogensilberarten darstellen, liegt ein großes Beobachtungsmaterial vor (s. Abschn. Photographie, ds. Handb. Bd. XIX).

Als Beispiel ist in Abb. 6 das Verhalten des bindemittelfreien Bromsilbers mit und ohne Akzeptor gegeben. Als Akzeptor wurde hier Natriumnitrit benutzt. Abszisse ist die eingestrahlte Lichtmenge, Ordinate die vom Licht ausgeschiedene Silbermenge. Die Abbildung zeigt, daß Kurve *I*, die Silberzunahme des reinen Bromsilbers, sehr bald hinter der Proportionalität zurückbleibt, weil das spurenweise vorhandene und als Akzeptor wirkende Wasser aufgebraucht wird. Kurve *II* besitzt einen langen geradlinigen Anstieg, weil sich hier genug Akzeptor findet, der mit dem Bromsilber reagiert nach der Gleichung



Die Praxis zieht daraus die Folgerung, daß zur Erreichung großer Silbermengen und damit starker Schwärzung, wie sie bei den Kopierverfahren notwendig sind, dem Silbersalz (meist AgCl) ein Akzeptor (AgNO₃, Weinsäure usw.) zuzusetzen ist, während bei den geringen Lichtzersetzungen, die bei dem Negativprozeß eintreten, kein besonderer Akzeptor zugesetzt zu werden braucht.

Der Temperaturkoeffizient ist bei einer großen Reihe von photochemischen Reaktionen bestimmt worden. Es ergab sich in den meisten Fällen neben der schon erwähnten Annäherung an 1 die Tatsache, daß der Temperaturkoeffizient innerhalb der untersuchten Temperaturintervalle konstant war, während er bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen mit steigender Temperatur kleiner wird.

In Tabelle 3 sind die Temperaturkoeffizienten einiger photochemischer Reaktionen wiedergegeben¹⁾. Spalte 1 zeigt die Reaktion, Spalte 2 das gemessene Temperaturintervall, Spalte 3 die benutzte Wellenlänge, Spalte 4 den Temperaturkoeffizienten, Spalte 5 die Beobachter. Man erkennt, daß die photochemischen Temperaturkoeffizienten meist zwischen 1 und 1,5 liegen.

Tabelle 3. Temperaturkoeffizienten photochemischer Reaktionen.

Reaktion	Gemessener Temperaturbereich	Temperaturkoeffizient	Beobachter
Photographische Platte mit Entwicklung	-190° bis +20°	1,03	LUMIERE
	-32° „ +90°	1,00	SCELLEN
Chininsulfat + CrO ₃	+20° „ +70°	1,04	GOLDBERG
HgCl ₂ + TeCl ₂ in H ₂ O	+20° „ +60°	1,04	WINNER
Polymerisation von Vinylchlorid	+15° „ +25°	1,03	PLOTNIKOW
Ausbleichung des Sehpurpurs	?	1,00	HECHT
Polymerisation von Anthrazen	+154° „ +164°	1,21	LUTHER-WEIGERT
	+10° „ +30°	1,15	TIAN
H ₂ O ₂ -Zersetzung	+21° „ +34°	1,32	KORNFELD
	+6° „ +19°	1,40	PLOTNIKOW

Bei diesen Messungen ist aber nicht berücksichtigt, daß die Lichtausbeute abhängig ist von der Größe der Absorption, sondern die Messungen sind auf dieselbe eingestrahlte Lichtmenge bei verschiedenen Temperaturen bezogen. Nun zeigen die Körper meist eine Verschiebung ihrer Absorptionsbanden mit steigender Temperatur nach dem langwelligen Teil des Spektrums. Die Vergrößerung der Absorption mit steigender Temperatur wird sich am stärksten äußern, wenn die benutzten Spektralgebiete am langwelligen Beginn einer Bande liegen;

¹⁾ Vgl. J. PLOTNIKOW, ZS. f. phys. Chem. Bd. 77, S. 472. 1911.

sie wird geringer sein, wenn das Wellenlängengebiet während des ganzen Temperaturintervalls innerhalb der Bande liegt. Die Absorption kann sogar geringer werden, wenn die Bande am kurzwelligen Ende mit steigender Temperatur allmählich aus dem Meßgebiet hinauswandert. Diese Tatsache ist bisher wenig beachtet worden. Berücksichtigt man sie für die einzelnen Messungen, so gelangt man zu Temperaturkoeffizienten, die oft nahe an 1 liegen, und zwar um so mehr, je einfacher der Mechanismus der photochemischen Reaktion ist.

Tabelle 4. Prüfung des Reziprozitätsgesetzes am Heliotropismus einer Pflanze nach BLAAUW.

Belichtungszeit	Meterkerzen	Intensität × Zeit
43 Stunden	0,00017	26,3
1 Stunde	0,0047	17,2
4 min	0,09	21,6
4 sec	5,5	21,8
1 sec	18,9	18,9
0,01 sec	1902	19,0
0,001 sec	26 520	26,5

tenzen ergab sich eine befriedigende Konstanz des Produktes Lichtintensität × Zeit.

Für den Sehvorgang kommen v. KRIES²⁾ und LAQUEUR²⁾ zu ähnlichen Resultaten, solange die Einwirkungszeit nicht größer als 0,125 Sekunden ist, da sich sonst schon die Einwirkung des Stoffwechsels bemerkbar macht.

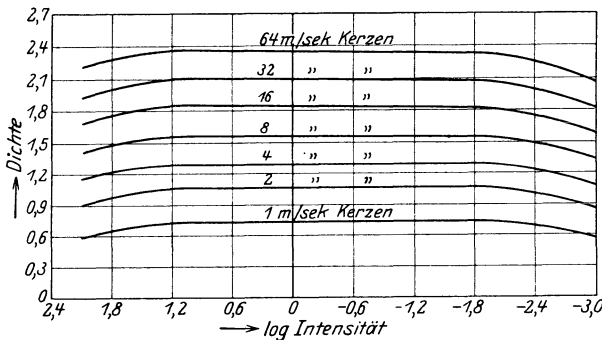


Abb. 7. Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz bei einer photographischen Platte.

Lichtes mit für jede Gruppe konstantem Produkt Intensität × Zeit dar. Man erkennt, daß sowohl bei sehr geringen wie bei sehr starken Intensitäten eine merkliche Abweichung vom Reziprozitätsgesetz stattfindet.

IV. Der Energieumsatz.

12. Folgerungen aus der Annahme der quantenhaften Absorption. Entgegen der früheren Vorstellung, daß alle Molekeln eines belichteten Stoffes gleichzeitig und gleichartig absorbieren, müssen wir jetzt annehmen, daß die Wirkung

¹⁾ R. BUNSEN u. H. ROSCOE, l. c. Fußnote 3, S. 596.

²⁾ vgl. GRAEFE-SÄMISCH, Handbuch d. Augenheilkunde I, 1. Teil, X. Verl. J. Springer. 1912.

³⁾ Aus: The Physical Chemistry of the Photographic Process, Faraday Soc. 1923.

Das Reziprozitätsgesetz wurde 1857 von BUNSEN und ROSCOE¹⁾ an der Chlorknallgasreaktion und an einem Auskopierpapier geprüft und bestätigt. Auch bei vielen neueren Arbeiten hat es sich innerhalb der Versuchsfehler bestätigen lassen. Daß es selbst bei sehr komplizierten physiologischen Lichtprozessen gültig ist, zeigen die Messungen von BLAAUW²⁾, der die Lichtmenge bestimmte, die nötig ist, um eine Pflanze zu einer heliotropischen Krümmung zu veranlassen (s. Tabelle 4). Selbst für das Zeitintervall von 8 Zehnerpo-

Ein praktisch wichtiger Fall, für den Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz bekannt sind, ist die photographische Platte. In Abb. 7 sind die Resultate einer derartigen Beobachtung von JONES zusammengestellt³⁾. Als Abszisse ist der log der Intensität, als Ordinate die entwickelte Schwärzung gewählt. Die einzelnen Kurven stellen je eine Gruppe von Belichtungen von 2 bis 64 Lumensekunden weißen

der Strahlung sich auf relativ wenige Molekeln konzentriert, die Energie von dem Betrage $h\nu$ aufnehmen. Hieraus läßt sich eine Reihe von Schlüssen für den Verlauf der Primärreaktionen ziehen.

Die Quantentheorie macht es auch verständlich, daß die Zahl der photochemischen Reaktionen nach den kurzen Wellen hin zunimmt, da die mit abnehmender Wellenlänge wachsenden $h\nu$ immer größere Energiebeträge für den Elementarprozeß liefern.

Weiter ergibt sich, daß wohl immer bei Photolysen (s. Ziff. 9) die Primärreaktion monomolekular verlaufen muß. Bei Synthesen und Umsetzungen wird sie entsprechend bimolekular sein, da Dreierstöße unter Teilnahme der wenigen energiereichen Molekeln, die sich gleichzeitig in einem bestrahlten Körper befinden, kaum auftreten werden. Ferner müssen alle $h\nu$ innerhalb einer Absorptionsbande, die den gleichen photochemischen Prozeß veranlassen, auch dieselbe Ausbeute liefern, d. h. auf die gleiche eingestrahlte Energiemenge bezogen, muß die Ausbeute proportional mit der Wellenlänge abnehmen. Dagegen kann bei zwei sehr verschiedenen $h\nu$ die Reaktion verschiedenen Bedingungen unterliegen. Während das kleinere $h\nu$ nur eine Aktivierung der absorbierenden Molekel erreicht und bei Gegenwart einer Akzeptormolekel zum Umsatz führt, kann das größere $h\nu$ unter Umständen ohne äußeren Einfluß zur Dissoziation führen. Ein solcher Fall dürfte bei der Chlorknallgasreaktion vorliegen¹⁾.

Da die meisten photochemischen Prozesse Akzeptorreaktionen ohne vorherige Dissoziation sind, ist die Möglichkeit einer photochemischen Reaktion nicht allein durch die Größe des $h\nu$ bestimmt, sondern hängt auch von der Art des Akzeptors ab. Diese Auffassung erklärt die Tatsache, daß oft Moleküle photochemisch reagieren, ohne daß das eingestrahlte $h\nu$ ihre Dissoziationsenergie erreicht, und daß sich bei Lichtreaktionen nie die scharfe Grenze zwischen wirksamem $h\nu$ und unwirksamem ergeben hat, die bei einseitiger Anwendung der Quantentheorie vorhanden sein müßte.

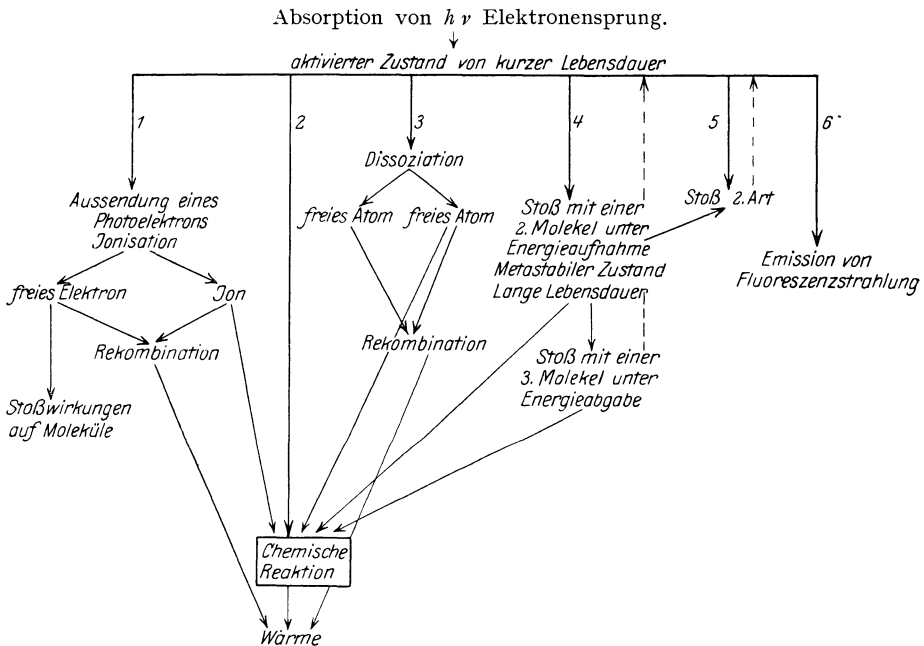
Besitzt ein Körper mehrere Absorptionsgebiete, die Elektronenbahnen verschiedener Molekülbezirke entsprechen, so können auch verschiedene Arten der Spaltung oder der Aktivierung einer Molekel entstehen. Die eingestrahlte Energie kann dabei durch innere Sensibilisationen von einem Teil der Molekel auf einen anderen übertragen werden.

Da für das Zustandekommen der Primärreaktion die eingestrahlte Energie $h\nu$ die Hauptrolle spielt und die kinetischen Größen der Molekeln dahinter zurücktreten, ist es erklärlich, daß eine Änderung dieser Größen keinen besonderen Einfluß auf den Ablauf der Primärreaktion haben wird, d. h. der Temperaturkoeffizient photochemischer Primärreaktionen muß nahe bei 1 liegen. Bei den Folgereaktionen wird sich der Einfluß des eingestrahlten $h\nu$ nicht mehr so bemerkbar machen; der Temperaturkoeffizient wird sich also um so mehr dem rein chemischen nähern, je mehr Stufen die Reaktion besitzt.

13. Der Elementarvorgang. Nehmen wir an, daß die Elementarenergie $h\nu$ von einer Molekel absorbiert wird, so vollzieht sich diese Übertragung der Strahlungsenergie auf die Molekel nach BOHR durch den Hub eines Elektrons auf eine energiereichere Bahn. Über die zeitliche Dauer einer derartigen Energieübertragung wissen wir noch nichts, ebensowenig, wann die Bedingungen für diese Absorption gegeben sind. Über das Schicksal der absorbierten Energie ist schon in Ziff. 10 einiges ausgesagt worden. Die neueren Untersuchungen über den Elektronenstoß und die Fluoreszenz bei Gasen haben gezeigt, daß die Wege, auf denen sich die Energie umwandelt, noch wesentlich verzweigter sind, ohne daß man bisher sicher wäre, alle Möglichkeiten in den Kreis der Betrachtungen

¹⁾ A. COEHN u. H. TRAMM, Chem. Ber. Bd. 56, S. 458. 1923.

gezogen zu haben. Besonders merkwürdig ist die häufig eintretende Addition von Elektronen- und Molekularenergie, für die noch keine Gesetze bekannt sind. In Abb. 8 sind die bisher bekannten Möglichkeiten des Energieüberganges zusammengestellt. Das gehobene Elektron wird manchmal (1) als Photoelektron aus dem Molekül entfernt. Das fortfliegende Elektron kann, wenn es noch eine große kinetische Energie besitzt, Veranlassung zu Stoßionisationen anderer Moleküle oder zu chemischen Reaktionen geben. Der positive Rest des Moleküls kann chemisch reagieren (11) oder sich mit dem verlorenen Elektron rekombinieren (12), wobei Wärme entsteht (13). Über die Verweilzeit des Elektrons auf energiereicheren Bahnen sind mehrfach Messungen angestellt worden, die einen Wert zwischen 10^{-10} und 10^{-8} sec ergeben¹⁾. Während der Verweilzeit sind nun die Bedingungen für eine erhöhte Reaktionsfähigkeit der energiereichen Moleküle gegeben. Betrachtet man z. B. das Quantum $h\nu$ bei einer Wellenlänge von 4000 Å an der Grenze zwischen Violett und Ultraviolett und berechnet, bei welcher Temperatur die mittlere kinetische Energie einer Gasmolekel diesen



Wert erreicht, so findet man etwa 30000° . Der Energievorrat der absorbierenden Molekeln kommt also dem eines ungeheuer heißen Gases gleich, und es erscheint verständlich, daß durch Strahlung angeregte Molekeln häufig ganz andere chemische Reaktionen ausführen können als thermisch bewegte. In manchen Fällen wird die aktivierte Molekel direkt in Bruchstücke (Atome) zerfallen (3), die sich durch hohe Reaktionsfähigkeit auszeichnen. Diese Dissoziation braucht nicht nur dann zu erfolgen, wenn $h\nu$ größer als die Dissoziationsenergie ist, sondern die zur Trennung fehlende Energie kann durch Stöße mit anderen Molekeln (4) ergänzt werden. Die bei der Dissoziation entstehenden Bruchstücke der Molekeln können sich unter Umständen wieder vereinigen (32), wobei Wärme frei wird (33). Der unter (4) genannte Stoß unter Energieaufnahme kann die Lebensdauer der

¹⁾ N. BOHR, Dän. Akad. d. Wiss. Bd. 8 (4), 1. Teil (I u. II); O. STERN u. M. VOLMER, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 19, S. 275. 1920; W. WIEN, Ann. d. Phys. (4) Bd. 60, S. 597. 1919.

aktivierten Molekel außerordentlich erhöhen, wenn die Molekel durch ihn in einen Zustand gerät, in dem sie ihre überschüssige Energie nicht durch Strahlung verlieren kann (metastabiler Zustand). Sie kann auch in dieser Form in Reaktionen eintreten (41) oder durch neue Stöße (42) auf ein niedrigeres Energieniveau zurückbefördert werden. Eine merkwürdige Art der Energieabnahme ist der Stoß zweiter Art (5), bei dem die gesamte Quantenenergie oder doch ein großer Teil derselben an eine andere Molekel weitergegeben wird. Solche Fälle werden als Sensibilisation bezeichnet, wenn die nehmende Molekel anderer Art ist als die gebende. Im Falle der Gleichheit beider Molekeln ist der Vorgang in der Photochemie bisher noch nicht nachgewiesen worden, während er bei der Fluoreszenz bekannt ist. Sowohl der unter (4) bis (42) genannte mehrfache Wechsel des Energieniveaus wie der Stoß zweiter Art können zu Zuständen führen, die mit dem ursprünglichen aktivierten gleichartig sind; sie sind in der Abb. 8 durch die gestrichelten Pfeile angegeben. Schließlich kann die eingestrahelte Energie in ihrem ganzen Betrag (Resonanz) oder in kleineren Quanten (als Fluoreszenzstrahlung) abgegeben werden. Auch diese Strahlung kann von anderen Molekeln absorbiert werden und Veranlassung zur Energieübertragung und damit zur Sensibilisation geben. — Ob noch andere Fälle der Energieübertragung, besonders bei der Dispersion der Quantenenergie in Wärme, vorkommen, ist nicht bekannt. Weiterhin besteht noch keine Klarheit über die Bedingungen, unter denen die chemischen Umsetzungen, entweder der Molekel für sich (Umlagerung) oder der Dissoziationsprodukte oder der aktivierten Molekel mit einem Akzeptor, eintreten. In manchen Fällen scheinen Dreierstöße notwendig zu sein, wenn nämlich die beiden zusammentreffenden Teilchen — aktivierte Molekel und Akzeptormolekel — Energiebeträge ergeben, deren Abgabe nach den Quantenregeln weder durch Strahlung noch durch Umwandlung in Wärmeenergie möglich ist¹⁾.

In vielen Fällen wird die chemische Reaktion mit der ersten Umsetzung zwischen der energiereichen und der anderen Molekel nicht ihr Ende finden, sondern die hierbei auftretenden Reaktionsprodukte werden Veranlassung zu weiteren chemischen Reaktionen geben, so daß die Ausbeute des Elementarvorgangs manchmal außerordentlich vergrößert wird. Typische Beispiele hierfür sind die Chlorknallgasreaktion und vor allem der photographische Prozeß.

Bei manchen photochemischen Synthesen, besonders bei der Entstehung sehr energiereicher Verbindungen, läßt sich errechnen, daß zur Bildung des Endproduktes mehr als ein $h\nu$ pro Molekel nötig ist. Da nun die Absorption von mehr als einem $h\nu$ innerhalb einer Verweilzeit selbst auf verschiedenen Elektronenbahnen einer Molekel äußerst unwahrscheinlich ist, müssen wir annehmen, daß immer in diesen Fällen stabile Zwischenprodukte entstehen, die ihrerseits wieder lichtempfindlich sind. Dieser Fall scheint bei der Assimilation der Kohlensäure durch die grünen Blätter vorzuliegen; hier sind zur Bildung von Zucker mindestens $3 h\nu$ roten Lichtes ($\lambda = 6500 \text{ \AA}$) notwendig²⁾.

Die soeben geschilderten Arten der Energieumwandlung sind in ihrer Gesamtheit nur möglich, wenn den Molekeln des bestrahlten Körpers freie Beweglichkeit gegeben ist, also im gasförmigen und im flüssigen Aggregatzustand. Erheblich anders sind die Verhältnisse bei den festen Körpern (s. Ziff. 10). Soweit es sich hier nicht um Grenzflächenreaktionen handelt, kann man nicht eigentlich von Molekeln sprechen, sondern muß annehmen, daß die Ionen des Gitters Veränderungen erleiden. Inwieweit die in Abb. 8 angeführten Fälle hier eintreten können, oder welche Modifikationen sie erfahren, läßt sich zur Zeit noch nicht übersehen.

¹⁾ J. FRANCK, Naturwissensch. Bd. 12, S. 1063. 1924.

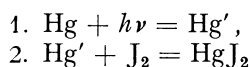
²⁾ Vgl. O. WARBURG, ZS. f. phys. Chem. Bd. 106, S. 191. 1923.

14. Untersuchungen über den Energieumsatz. Der Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen ist in neuerer Zeit an einer Reihe von Reaktionen geprüft worden. Die untersuchten Reaktionen gehören allen drei Aggregatzuständen an und stellen trotz ihrer verhältnismäßig großen Zahl wohl erst Vorstöße in ein Neuland dar. Im folgenden sollen einige dieser experimentellen Ergebnisse besprochen werden, soweit sie neue Gesichtspunkte für die Erkenntnis des Mechanismus photochemischer Vorgänge ergeben haben. Der einfachste denkbare Fall einer Photolyse wäre offenbar der, bei dem eine zweiatomige Molekel als lichtabsorbierende Substanz das photochemische System bildet und bei ihrer Zersetzung zwei gleichartige Atome entstehen. Der Vorgang würde sich nach der Gleichung abspielen: $X_2 + h\nu = 2X$. Ein solcher Fall ist bisher nicht bekannt, und seine Realisierung dürfte mit Schwierigkeiten verbunden sein, da die gebildeten Komponenten sich mit großer Geschwindigkeit wieder vereinigen würden. So haben alle Versuche, die Halogene Chlor, Brom und Jod sowohl in Gasphase als auch in flüssiger oder in fester Lösung durch Licht in die Atome zu spalten und diese Atome nachzuweisen, bisher zu keinem Resultat geführt. Es wäre vielleicht möglich, daß sich ein träges Halogen wie Jod bei sehr tiefer Temperatur in die Atome zerlegen ließe, ohne daß eine momentane Vereinigung erfolgt.

Der entsprechend einfache Fall einer Synthese aus zwei gleichen Atomen nach der Gleichung $X + h\nu + X = X_2$ ist ebenfalls nicht bekannt. Seine Verwirklichung dürfte am leichtesten bei einatomigen Metalldämpfen durchzuführen sein. Auch die einfachen Fälle der Photolyse einer zweiatomigen Verbindung XY und der entsprechenden Synthese sind nicht bekannt. Ebensowenig finden wir in der Literatur Messungen der Energieausbeute bei Polymerisationen anorganischer und organischer Körper.

Ein Fall der Umlagerung ist von WARBURG¹⁾ untersucht worden. Er wandelte Maleinsäure in wäßriger Lösung durch Licht der Wellenlänge $\lambda = 2070 \text{ \AA}$ in Fumarsäure um und fand pro $h\nu$ eine Ausbeute von 0,03. Bei der entgegengesetzten Reaktion, der Umwandlung von Fumar- in Maleinsäure, fand derselbe Autor eine Ausbeute von 0,11 bei der gleichen Wellenlänge.

Die nächst einfachen Fälle erfordern schon die Gegenwart eines Akzeptors. So könnte man daran denken, Licht von einatomigen Metalldämpfen absorbieren zu lassen und die so aktivierten Atome auf geeignete Akzeptoren, wie z. B. Joddampf, einwirken zu lassen. Der Vorgang würde sich hier etwa nach folgenden Gleichungen abspielen:

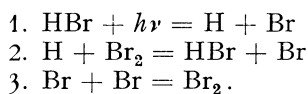


oder im zweiten Teil wahrscheinlicher:



wobei sich dann das freie Jodatome mit einem anderen Quecksilberatom vereinigen würde.

Die einfachsten untersuchten Reaktionen im Gaszustande enthalten als Absorbens und Akzeptor zweiatomige Molekeln. Als Beispiel einer Photolyse sei die von WARBURG²⁾ untersuchte Bromwasserstoffzersetzung angegeben. WARBURG nimmt an, daß die Reaktion unter Bildung freier Atome verläuft:



¹⁾ E. WARBURG, Berl. Ber. 1919, S. 960.

²⁾ E. WARBURG, Berl. Ber. 1916, S. 314.

Doch könnte sie sich auch nach folgenden Gleichungen abspielen:

1. $\text{HBr} + h\nu = \text{HBr}'$
2. $\text{HBr}' + \text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br}_2$.

Es liegt hier eine Reaktion vor, bei der Akzeptor und lichtempfindlicher Stoff Moleküle derselben Art sind.

Eine Entscheidung zwischen beiden Ansichten läßt sich zur Zeit nicht fällen. In der Tat fand WARBURG bei dieser Reaktion, dem oben genannten Reaktionsschema entsprechend, auf $1 h\nu$ etwa 1 Molekel Br_2 . Bei dieser Reaktion zeigte sich im Einklang mit der Forderung der Quantentheorie bei Verwendung gleicher absorbierter Energien eine Zunahme der Ausbeute mit der Wellenlänge. Zu ähnlichen Resultaten führte die Zersetzung des Jodwasserstoffes¹⁾.

Einfach verhält sich auch die von NODDACK²⁾ gefundene Reaktion der Substitution von Brom durch Chlor im Trichlorbrommethan im flüssigen System, die wahrscheinlich nach folgendem Schema abläuft:

1. $\text{Cl}_2 + h\nu = \text{Cl}'_2$
2. $\text{CBrCl}_3 + \text{Cl}'_2 = \text{CCl}_4 + \text{Cl} + \text{Br}$
3. $\text{Cl} + \text{CBrCl}_3 = \text{CCl}_4 + \text{Br}$
4. $\text{Br} + \text{Br} = \text{Br}_2$.

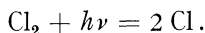
Auch diese Reaktion liefert auf ein absorbiertes $h\nu$ eine Molekel Br_2 und hat sich in weitem Umfange von der Konzentration und vom Lösungsmittel unabhängig erwiesen³⁾.

Von Interesse ist der von WARBURG⁴⁾ bei den Wellenlängen 2530 und 2070 Å untersuchte Ozonzerfall, für den die beiden folgenden Möglichkeiten bestehen:

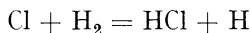
- I. 1. $\text{O}_3 + h\nu = \text{O}'_3$
2. $\text{O}'_3 + \text{O}_3 = 3 \text{O}_2$
- II. 1. $\text{O}_3 + h\nu = \text{O}_2 + \text{O}$
2. $\text{O} + \text{O}_3 = 2 \text{O}_2$.

Für geringe Ozonkonzentrationen ergab sich bei Verwendung der Wellenlänge $\lambda = 2090 \text{ \AA}$ in der Tat nahezu der geforderte Wert von 3 O_2 auf 1 absorbiertes $h\nu$, bei höheren Ozonkonzentrationen stieg die Ausbeute bis auf den 30fachen Betrag. Diese große Ausbeute erklärt sich wohl durch die große Wärmetönung bei der Bildung der O_2 -Molekeln, indem diese bei ihrer Bildung eine so große kinetische Energie erhalten, daß sie benachbarte O_3 -Molekeln beim Zusammenstoß dissoziieren. Bei Bestrahlung mit der Wellenlänge 2530 Å ist die Ausbeute kleiner als berechnet. Neuerdings ist dieselbe Reaktion auch im sichtbaren Gebiet bei der Wellenlänge $\lambda = 6000 \text{ \AA}$ von KISTIAKOWSKI⁵⁾ studiert worden. Auch hier ergaben sich für 1 absorbiertes $h\nu$ 3 Moleküle O_2 .

Eine außerordentlich große Lichtausbeute besitzt die Chlorknallgasreaktion unter gewöhnlichen Umständen. Diese Erscheinung hat verschiedene Deutungen erfahren⁶⁾. Nach NERNST bilden sich freie Chloratome:



Diese reagieren weiter mit Wasserstoff:



1) E. WARBURG, Berl. Ber. 1918, S. 300.

2) W. NODDACK, ZS. f. Elektrochem. Bd. 27, S. 359. 1921.

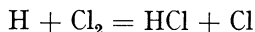
3) H. GRÜSS, ZS. f. Elektrochem. Bd. 29, S. 144. 1923.

4) E. WARBURG, Berl. Ber. 1913, S. 644.

5) G. KISTIAKOWSKI, ZS. f. phys. Chem. Bd. 117, S. 337. 1925.

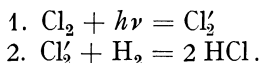
6) M. BODENSTEIN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 85, S. 329. 1913; W. NERNST, ZS. f. Elektrochem. Bd. 27, S. 359. 1921.

und die hierbei entstandenen Wasserstoffatome wieder mit Chlor:



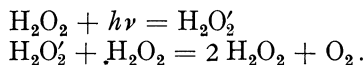
usw., so daß sich eine lange Kette von Einzelreaktionen bildet.

COEHN und TRAMM¹⁾ haben aber gezeigt, daß die Ausbeute rapide sinkt, wenn man jede Spur Wasserdampf entfernt. Dann dürfte die Reaktion nach folgendem Schema verlaufen:



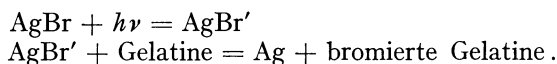
Eine ähnlich große Ausbeute wie die Chlorknallgasreaktion zeigen die Lichtreaktionen von Chlor mit Methan und mit Kohlenoxyd. BONHOEFFER²⁾ hat diesen Prozeß quantitativ untersucht und gefunden, daß sich unter den günstigsten Bedingungen auf 1 absorbiertes $h\nu$ 2800 Moleküle COCl_2 bilden.

Während die letzteren enorm lichtempfindlichen Reaktionen Synthesen darstellen, ist auch eine Reihe von ebenso empfindlichen Photolysen bekannt. An der Spitze dürfte die Photolyse des Chlorstickstoffs in ätherischer Lösung stehen. Ein sehr empfindlicher fester Stoff ist das Carbazid CON_6 . Diese beiden Reaktionen wurden von NODDACK untersucht und zeigen pro $h\nu$ eine Umsetzung von mehreren tausend Molekülen. Auch die wäßrige Lösung des Wasserstoff-superoxyds liefert nach Untersuchungen von KORNFELD³⁾ eine 80mal größere Ausbeute, als den folgenden Gleichungen entspricht:



In allen diesen Fällen dürfte wieder die große, bei der Reaktion frei werdende Energie die Reaktionsprodukte so aktivieren, daß sie weitere Reaktionen veranlassen.

Von den Photoreaktionen, die sich im festen Aggregatzustand abspielen, ist wohl die bisher am eingehendsten untersuchte die Photolyse des Bromsilbers der photographischen Trockenplatten nach den Messungen von EGGERT und NODDACK⁴⁾.



Hier zeigt sich wieder, daß auf 1 von AgBr absorbiertes $h\nu$ 1 Silberatom in Freiheit gesetzt wird. Die Reaktion besitzt dieselbe Quantenausbeute für die Wellenlängen 4358, 4050 und 3650 Å. Bei dem nahe verwandten Chlorsilber, für das EGGERT und NODDACK⁵⁾ ebenfalls die Quantenausbeute 1 für $\lambda = 3650$ Å ermittelten, wird die Lichtempfindlichkeit in der photographischen Praxis für den Kopierprozeß benutzt.

Ganz anders verhält sich die Ausbeute, wenn man das schwach belichtete Bromsilber mit Reduktionsmitteln behandelt — es entwickelt.

Genaue Messungen⁶⁾ haben ergeben, daß Bromsilberkörner, die ein vom Licht in Freiheit gesetztes Silberatom enthalten, durch dessen katalytische Wirkung im Entwickler zur Reduktion gebracht werden können. Da ein solches Korn etwa 10^{10} Molekeln AgBr enthält, so bedeutet die Anwendung der photo-

¹⁾ A. COEHN u. H. TRAMM, Chem. Ber. Bd. 56, S. 458. 1923.

²⁾ K. F. BONHOEFFER, ZS. f. Phys. Bd. 13, S. 94. 1923.

³⁾ G. KORNFELD, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 21, S. 66. 1921; vgl. V. HENRI u. R. WURMSER, C. R. Bd. 156, S. 1012. 1913.

⁴⁾ J. EGGERT u. W. NODDACK, ZS. f. Phys. Bd. 20, S. 299. 1923.

⁵⁾ J. EGGERT u. W. NODDACK, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 924. 1925.

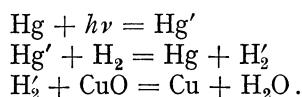
⁶⁾ W. NODDACK, Vortrag a. d. Physikertagung in Bonn, September 1923; W. MEIDINGER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 114, S. 89. 1924.

graphischen Entwicklung eine Steigerung der Lichtempfindlichkeit der Reaktion auf das 10^{10} -fache. Der photographische Prozeß stellt damit eine der empfindlichsten Lichtreaktionen dar, die wir kennen, und wird nur durch den Sehvorgang übertroffen.

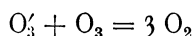
Die Untersuchung der Assimilation der grünen Pflanzen, die O. WARBURG und NEGELEIN¹⁾ an der Alge *Chlorella* studierten, ergab im Sinne der Quantentheorie eine Zunahme der Ausbeute mit der Wellenlänge. Die Ausbeute war im Gelb und im Grün etwa 0,25, im Blau 0,2.

Bei dem Sehvorgang im Auge spielt sich eine Reihe von photochemischen Prozessen ab²⁾, die noch längst nicht in ihren Einzelheiten erforscht sind. Es konnte aber gezeigt werden, daß die Zersetzung des Sehpurpurs der Retina und die Lichtwahrnehmung beim Dämmerungssehen parallel gehen, und daß wahrscheinlich $1 h\nu$ schon einen Lichteindruck hervorrufen kann³⁾. Es ist wahrscheinlich, daß sich hier an die Lichtreaktion eine ähnliche „Entwicklung“ anschließt wie bei der photographischen Platte, da der Zersetzungsvorgang von der Retina durch die Nerven zum Hirn weitergeleitet wird und erst hier zum Bewußtsein kommt.

Ein sehr einfacher Fall der Sensibilisation wurde von FRANCK und CARIO⁴⁾ gefunden und qualitativ untersucht. Sie bestrahlten Quecksilberdampf mit $\lambda = 2530 \text{ \AA}$. Die so aktivierten Quecksilberatome gaben ihre Energie an Wassermolekeln ab, die dadurch instand gesetzt wurden, Kupferoxyd zu reduzieren:



Von BONHOEFFER wurde der Ozonzerfall bei Gegenwart von belichtetem Chlor oder Brom untersucht⁵⁾. Im ersteren Falle spielt sich offenbar die Reaktion so ab, daß das vom Chlor absorbierte Energiequantum an 1 Molekül Ozon übertragen wird, das hierauf beim Zusammenstoß mit einem zweiten, nicht aktivierten Ozonmolekül im Sinne der Gleichung



reagiert. Mit anderen Worten: es spielt sich hier auf Umwegen der gleiche Vorgang ab, wie wenn man (nach WARBURG) Ozon durch kurzwelliges Licht zersetzt. Bei Gegenwart von Brom als lichtabsorbierender Substanz werden aber nicht zwei, sondern etwa 30 Moleküle Ozon zersetzt. Der erhebliche Unterschied der Ausbeuten in den beiden Fällen läßt sich vielleicht auf die intermediäre Bildung von Chloroxyden zurückführen, doch bedarf er noch näherer Untersuchung.

Eine andere interessante Sensibilisationsreaktion ist die von BORINSKI⁶⁾ untersuchte Umlagerung von Maleinsäuremethylester in Fumarsäuremethylester unter dem Einfluß belichteten Broms. Während WARBURG bei den Versuchen der Umlagerung von Malein- in Fumarsäure in wäßriger Lösung nur eine Ausbeute von 0,11 bei direkter Bestrahlung der Maleinsäure fand, zeigte sich bei der durch Brom sensibilisierten Reaktion der Esterumlagerung die außerordentlich große Ausbeute von ca. 300 Molekeln pro $h\nu$.

¹⁾ O. WARBURG u. E. NEGELEIN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 102, S. 235. 1922; Bd. 106, S. 191. 1923.

²⁾ v. KRIES, ZS. f. Elektrochem. Bd. 18, S. 465. 1912..

³⁾ W. NODDACK, Jahresber. d. Phys.- Techn. Reichsanstalt 1924.

⁴⁾ G. CARIO u. J. FRANCK, ZS. f. Phys. Bd. 11, S. 161. 1922.

⁵⁾ K. F. BONHOEFFER, ZS. f. Phys. Bd. 13, S. 94. 1923; vgl. auch F. WEIGERT, Ann. d. Phys. (4) Bd. 24, S. 55, 243. 1907.

⁶⁾ J. EGGERT u. W. BORINSKI, Phys. ZS. Bd. 25, S. 19. 1924.

In Tabelle 5 sind eine Reihe von quantitativ untersuchten photochemischen Reaktionen zusammengestellt mit nach unten abnehmender Ausbeute. Spalte 1 enthält die Reaktionsteilnehmer, Spalte 2 die absorbierende Substanz, Spalte 3 das gemessene Endprodukt, Spalte 4 die benutzte Wellenlänge der wirksamen Strahlung, Spalte 5 die Ausbeute pro absorbiertes $h\nu$, Spalte 6 die Beobachter.

Man erkennt, daß Quantenausbeuten zwischen 10^9 und 10^{-3} vorkommen. Immerhin ist es auffällig, daß eine ganze Anzahl von Reaktionen Werte in der Nähe von 1 liefert. Diese Tatsache kann als ein photochemischer Nachweis der quantenhaften Absorption angesehen werden.

Aber auch aus anderen Werten für Z/N läßt sich der Rückschluß auf Quantenabsorption machen. Da die Primärreaktion immer 1 oder 2, je nach Beobachtung des Anfangs- oder Endproduktes, ergeben muß und die Folgereaktionen stöchiometrisch verlaufen, so liefert jedes ganzzahlige Verhältnis Z/N einen derartigen Nachweis. Dabei steigen die Anforderungen an die Meßgenauigkeit mit wachsendem Wert von Z/N . Begnügt man sich z. B. bei einem Wert in der Nähe von 1 mit 10% Fehler, also mit einem Wert von 0,9 bis 1,1, so muß bei der Ausbeute 10 für dieselbe erlaubte Schwankung von 9,9 bis 10,1 die Genauigkeit schon 1% betragen.

Eine ähnliche Betrachtung gilt für $Z/N < 1$. Hier muß der reziproke Bruch N/Z ganzzahlig sein, da man dann annehmen darf, daß nicht jedes, sondern jedes Z/N te Quant chemisch wirksam ist. Sind die Brüche N/Z oder Z/N keine ganzen Zahlen, so läßt sich ein Rückschluß auf die quantenhafte Absorption nur dann machen, wenn man genau weiß, daß die Reaktion nicht eindeutig verläuft, und den Grad ihrer Verzweigung kennt.

Tabelle 5. Quantenausbeute photochemischer Reaktionen.

Nr.	Ausgangsstoffe	Absorbierende Substanz	Endprodukt	Wirksame Strahlung	Quantenausbeute	Beobachter
1	AgBr + alkal. Entwickler	AgBr	Ag	$\lambda < 4600 \text{ \AA}$	$\infty 10^9$	EGGERT u. NODDACK, MEIDIN
2	HJ + O	J \cdots	J ₂	$\lambda < 5000$	$\infty 2 \cdot 10^6$	BODENSTEIN
3	H ₂ + Cl ₂	Cl ₂	HCl	$\lambda < 5000$	$\infty 10^6$	BODENSTEIN
4	CH ₄ + Cl ₂	Cl ₂	CHCl ₃ usw.	$\lambda < 5000$	$\infty 10^4$	NODDACK
5	CO + Cl ₂	Cl ₂	COCl ₂	$\lambda = 4358$	$3,7 \cdot 10^3$	BONHOEFFER
6	Oxalsäure + Uranyl-nitrat	?	CO ₂	< 4000	$5 \cdot 10^2$	BOLL
7	Maleinsäureäthylester	Br ₂	Fumarsäureäthylester	{5460} {4358}	$\infty 3 \cdot 10^2$	BORINSKI, WACHHOLZ
8	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	O ₂	< 4000	80	KORNFELD
9	O ₃	Br ₂	O ₂	4358	31	BONHOEFFER
	Maleinsäureäthylester	Br ₂	Dibrombernsteinsäuremethylester	5460, 4358	8,2	WACHHOLZ
10	O ₃	O ₃	O ₂	{2070} {2530}	30–0,85 0,5	E. WARBURG
11	HBr	HBr	Br ₂	{2070} {2530}	2,1 2,0	E. WARBURG
12	HJ	HJ	J ₂	{2830} {2530}	2,10 2,08	E. WARBURG
				{2070}	1,98	
13	O ₃	O ₃	O ₂	6000	2	KISTIAKOWSK
14	O ₃	Cl ₂	O ₂	4358	2,03	BONHOEFFER
15	Chinin + CrO ₃	—	—	< 4000	2	GOLDBERG
16	NOCl	NOCl	NO	4700	2	BORN u. SHA
17	C ₆ H ₁₂ + Br ₂	Br ₂	C ₆ H ₁₁ Br	5600–5000	0,98	PUSCH, NODD
18	CBrCl ₃ + Cl ₂	Cl ₂	Br ₂	{4358} {4050}	0,98 0,95	NODDACK

Tabelle 5. (Fortsetzung.)

Ausgangsstoffe	Absorbierende Substanz	Endprodukt	Wirksame Strahlung	Quantenausbeute	Beobachter
O ₂	O ₂	O ₃	2070	0,96—0,78	E. WARBURG
CBrCl ₃ + O ₂	Br ₂	?	4358	0,94	GRÜSS
AgBr	AgBr	Ag	4358	0,90	EGGERT
			4050	0,90	u. NODDACK
AgCl	AgCl	Ag	3650	0,85	EGGERT
			3650	0,90	u. NODDACK
Hydrolyse von H ₂ PtCl ₆	H ₂ PtCl ₆	HCl	< 4000	1	BOLL
Uranylloxalat	Uranylloxalat	CO ₂	< 4000	1,07	BÜCHI
Monochloressigsäure	Monochloressigsäure	HCl	3130—2660	1	RUDBERG
KCo(C ₂ O ₄) ₂	KCo(C ₂ O ₄) ₂	CO ₂	4358—3650	1,5—0,6	VRÁNEK
Uranylformiat	Uranylformiat	CO ₂	< 4000	0,4	HATT
Anthrazen	C ₁₄ H ₁₀	(C ₁₄ H ₁₀) ₂	< 4000	0,28	WEIGERT, BODENSTEIN
Methylanthrazen	C ₁₅ H ₁₂	(C ₁₅ H ₁₂)	< 4000	0,23	WEIGERT
Monobromessigsäure	Monobromessigsäure	HBr	3130—2660	0,5—0,35	RUDBERG
Zersetzung von Lävulose	Lävulose	CO ₂	< 4000	0,6	BERTHELOT, GAUDECHAU, BODENSTEIN
Assimilation von CO ₂ bei den Pflanzen	Chlorophyll	O ₂	6600	0,22	O. WARBURG
			5780	0,23	u. NEGELEIN
			4358	0,20	
Löslicher Schwefel, in CS ₂ gelöst	lösli. Schwefel	unlöslicher Schwefel	< 4000	0,3	WIGAND, BODENSTEIN
KNO ₃	KNO ₃	O ₂	2070	0,25	E. WARBURG
NH ₃	NH ₃	N ₂ + H ₂	2530	0,23	E. WARBURG
Fumarsäure	Fumarsäure	Maleinsäure	2070	0,11	E. WARBURG
Toluol + Cl ₂	Cl ₂	Chlortoluol	< 5000	0,05	EGGERT u. BOOK
Maleinsäure	Maleinsäure	Fumarsäure	2070	0,03	E. WARBURG
Umlagerung von Nitrobenzaldehyd	Nitrobenzaldehyd	Nitrobenzoesäure	< 4000	0,08	WEIGERT u. KUMMERER, BODENSTEIN
Chinin + O ₂	Chinin	?	< 4000	0,005	WEIGERT
Ausbleichen von Farbstoffen	—	—	—	0,002	BODENSTEIN

15. Versuche zur Messung der kleinsten Lichtwirkung. Die von der Quantentheorie geforderte diskontinuierliche Energieaufnahme eines absorbierenden Systems legt die Frage nach der kleinsten Lichtwirkung nahe, und der Nachweis dieser Wirkung oder eines ganzzahligen Vielfachen von ihr würde analog den Verfahren zur Messung des elektrischen Elementarquantums die Frage der quantenhaften Absorption entscheiden. Auf dem Gebiete der großen Elementarnergien, z. B. der α -, β - und γ -Strahlen, hat sich der Beweis der Quantelung auf mehreren Wegen erbringen lassen. Bei dem Licht ist die Realisierung der Messung weit schwieriger. Denn obgleich die Größen $h\nu$ im optischen Gebiet für chemische Elementarreaktionen außerordentlich große Energiebeträge bedeuten, sind sie doch für unsere gegenwärtigen Meßmethoden zu klein, um direkt wahrgenommen zu werden. Die bisherigen Versuche, photochemische Elementarreaktionen wahrzunehmen, mußten sich daher indirekter Methoden bedienen.

Zunächst war es nötig, außerordentlich lichtempfindliche Vorgänge anzuwenden, um den Betrag der Elementarwirkung so weit wie möglich zu steigern. Als solche Vorgänge kommen zur Zeit nur die Photographie und der Sehvorgang im Auge in Frage.

Bei der Belichtung empfindlicher photographischer Platten mit der Wellenlänge 4358 Å erhält man noch eine entwickelbare Schwärzung bei einer Einstrahlung von 10^{-6} Lumensekunden. Da dieser Energiebetrag etwa $2 \cdot 10^8 h\nu \cdot \text{cm}^{-2}$ entspricht und sich auf 1 cm^2 der Platte ca. 10^9 Bromsilberkörner befinden, erhält statistisch nur jedes fünfte Korn $1 h\nu$. Trotzdem werden etwa 10^5 Körner entwickelbar¹⁾. Die genauere Rechnung zeigt, daß diese Zahl größer ist als die Summe der Körner, die zwei oder mehr Treffer erhalten haben; also macht $1 h\nu$ unter Umständen ein Korn entwickelbar oder ein entwickeltes Korn ist in jener Gegend der Bestrahlung die Spur eines absorbierten Quants.

Eine andere Methode zur Messung der kleinsten Lichtwirkung gründet sich auf die Lichtempfindlichkeit des menschlichen Auges. Das Auge vermag bei völliger Dunkeladaptation noch eine Lichtmenge vom Energiebetrag 10^{-13} Lumen-sekunden (bei $\lambda = 5400 \text{ Å}$) wahrzunehmen. Dieser Betrag entspricht etwa $30 h\nu$. Berechnet man unter Berücksichtigung der Pupillengröße, der Absorptions- und Reflexionsverluste in den brechenden Medien des Auges und der Stäbchendichte der Retina den auf die Stäbchen fallenden Energiebetrag, so kommt man angenähert auf $1 h\nu^2$).

Bisher ist es noch nicht möglich gewesen, die Resultate der beiden beschriebenen Methoden so exakt zu gestalten, daß sie eine diskontinuierliche Energieaufnahme sicher anzeigen.

V. Chemische Wirkungen der Röntgen- und Korpuskularstrahlen.

16. Reaktionen. Außer dem Licht vermögen auch die Röntgen- und die γ -Strahlen, die Kathoden- und die β -Strahlen und die Korpuskularstrahlen, wie Anoden- und α -Strahlen, chemische Veränderungen in der bestrahlten Materie hervorzurufen, die häufig eine gewisse Ähnlichkeit mit den vom Licht verursachten Umsetzungen haben. Die Zahl der hierhergehörigen bekannten Reaktionen ist verhältnismäßig klein. Dies liegt wohl hauptsächlich daran, daß man sich bisher mit den physikalischen Eigenschaften und Wirkungen dieser Strahlenarten mehr beschäftigt hat als mit den chemischen Umsetzungen, die sie hervorrufen. Am

besten untersucht ist die Wirkung aller genannten Strahlen auf die photographische Platte³⁾, da die Photographie zum Nachweis und zur Messung der einzelnen Strahlenarten dient. Dabei hat sich gezeigt, daß die von den α -, β - und Röntgenstrahlen verursachte Schwärzungskurve eine andere Form besitzt als die der Lichtstrahlen.

In Abb. 9 sind die Schwärzungskurven der Lichtstrahlen $\lambda = 4358 \text{ Å}$, der Röntgenstrahlen von $\lambda = 0,2 \text{ Å}$ und der α -Strahlen dargestellt. Die Abszissen stellen die Strahlungsmengen,

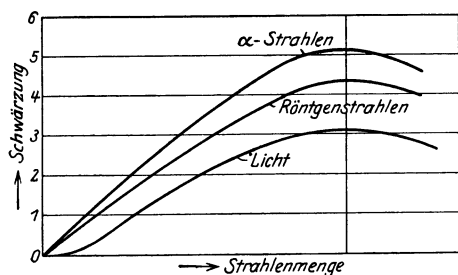


Abb. 9. Schwärzungskurven einer photographischen Platte für Licht, Röntgenstrahlen und α -Strahlen nach NODDACK.

die Ordinaten die entwickelten Dichten dar. Um die Wirkung der drei so verschiedenen Strahlenarten vergleichen zu können, ist für den Kulminationspunkt S der drei Schwärzungskurven dieselbe Abszisse angenommen. Man sieht, daß

¹⁾ W. MEIDINGER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 114, S. 89. 1925.

²⁾ W. NODDACK, Jahresber. über die Tätigkeit der Phys.-Techn. Reichsanst. 1924, S. 50.

³⁾ P. VILLARD, C. R. Bd. 128, S. 237. 1899; vgl. auch dieses Handbuch Bd. XIX.

die Lichtkurve langsam und zunächst superproportional ansteigt, während die α - und die Röntgenstrahlenkurve zuerst einen nahezu linearen Anstieg besitzen. Mit α -Strahlen werden die relativ höchsten Dichten erreicht.

Qualitativ gut bekannt ist die Wirkung der Röntgen und der Kathodenstrahlen sowie der Radiumstrahlen auf das Glas, in dem bei Bleigehalt durch Reduktion eine Schwarzfärbung, bei Mangangehalt eine Violett färbung auftritt.

Die Chloride¹⁾ und Oxyde der meisten Metalle werden durch Röntgen- und Kathodenstrahlen reduziert und selbst die festen Chloride des Natriums und Kaliums²⁾ in freie Metalle und Chlor gespalten.

Die physiologische Wirkung der Röntgen- und Radiumstrahlen wird in der therapeutischen Medizin benutzt.

Vergleicht man die hier zu betrachtende Wirkung mit der des Lichtes, so ergibt sich, daß man formal dieselbe Einteilung treffen kann wie bei den Lichtreaktionen. Über die in Ziff. 9 behandelten vier Klassen läßt sich folgendes sagen:

ad a) Innere Umlagerungen sind nicht sicher bekannt, ihre Existenz ist aber wahrscheinlich.

ad b) An Polymerisationen ist die Polymerisation des Azetylens beobachtet worden³⁾. Synthesen kommen selten vor; genannt seien die Vereinigung von Kupfer und Sauerstoff zu Kupferoxydul⁴⁾ unter dem Einfluß der Kanalstrahlen und die Bildung von Ozon aus molekularem Sauerstoff.

ad c) Zersetzungen treten sehr häufig auf. Als Beispiel seien die Zersetzung des Bromsilbers und die des Jodsäureanhydrids³⁾ angeführt.

ad d) Umsetzungen sind häufig beobachtet worden. Als Beispiele mögen die Oxydation des Jodoforms⁵⁾ und die des Jodwasserstoffs dienen.

In Tab. 6 sind eine Anzahl chemischer Reaktionen nach LIND⁶⁾ zusammengestellt, die von α -Strahlen hervorgerufen werden. Spalte 1 enthält die Reaktionen, N ist die Zahl der Gasionen m die der umgesetzten Molekeln.

Auffällig ist es, daß bei den von Röntgen- und Radiumstrahlen verursachten chemischen Wirkungen die Photolysen überwiegen. Die Ursache dieser hauptsächlich zersetzenden Wirkung dürfte in der Art des Elementarvorganges zu suchen sein. Während das sichtbare Licht und das langwellige Ultraviolett fast nur von der äußeren Elektronenhülle der Molekeln absorbiert werden und meist zur Bildung aktivierter Teilchen führen, findet die Absorption der Strahlen mit großen Elemen-

Tabelle 6. Chemische Zersetzungen unter der Wirkung von α -Strahlen.

Reaktion	m bezogen auf	$\frac{N}{m}$
Gasförmige Systeme.		
$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$	O_2	1,73
$2 \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$	CO	0,58
$2 \text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2$	HCl	1,42
$2 \text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$	NH_3	4,28
$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$	$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$	4,25
$2 \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + \text{O}_2$	CO_2	2,86
$\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$	HBr	2,0
$3 \text{O}_2 = 2 \text{O}_3$	O_3	2,0
Flüssige Systeme.		
$2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$	H_2O	3,3
$2 \text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br}_2$	HBr	0,45
$\text{KJ in wäss. Lösung} = \text{K} + \text{J}$	KJ	1,92

1) M. CURIE, C. R. Bd. 129, S. 823. 1899; Recherches sur les substances radioactives 1904, S. 103; E. GOLDSTEIN, Chem. News Bd. 111, S. 27. 1914.

2) Vgl. E. BOSE, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 2, S. 223. 1904.

3) D. BERTHELOT, C. R. Bd. 133, S. 659. 1901.

4) A. WEHNELT, Ann. d. Phys. Bd. 67, S. 425. 1899.

5) W. B. HARDY u. E. G. WILLCOCK, ZS. f. phys. Chem. Bd. 47, S. 347. 1904.

6) S. C. LIND, Journ. phys. Chem. Bd. 16, S. 564. 1912.

tarenergien wohl in allen Elektronenringen statt; dabei tritt meist gleichzeitig Ionisation ein, und das aus dem Molekularverband herausgerissene Elektron besitzt häufig noch eine so große kinetische Energie, daß es weitere Molekeln zu verändern vermag. Diese Tatsache erlaubt es, die verschiedenen genannten Strahlen von einem einheitlichen Standpunkt zu behandeln. Ihre primäre Wirkung wird im wesentlichen durch die Größe der Elementarenergie bedingt sein, gleichgültig, ob diese Energie potentieller oder kinetischer Natur ist. Weiterhin kann man annehmen, daß eine derartig tief in den Aufbau der Molekeln eingreifende Wirkung wohl immer zu chemischen Veränderungen Anlaß gibt, so daß wohl alle chemischen Verbindungen gegen diese Strahlungen empfindlich sind. Im Anschluß an die Primärreaktion können die Reaktionsprodukte dann, wie bei photochemischen Vorgängen, Veranlassung zu weiteren Folgereaktionen geben.

Der Reaktionsverlauf derartiger Prozesse ist bisher selten untersucht worden. Der Grund hierfür dürfte nicht der geringen Wirksamkeit dieser Strahlen zuzuschreiben sein, sondern teils der kleinen verfügbaren Intensität der Strahlung, teils ihrer geringen Absorption durch die Materie.

JORISSEN und RINGER¹⁾ studierten die Vereinigung von Chlorknallgas unter der Einwirkung der Radiumstrahlen, DUANE und SCHEURER²⁾ die Zersetzung des Wassers durch die α -Strahlung der Radiumemanation. LIND³⁾, der die durch radioaktive Strahlungen hervorgerufenen Umsetzungen einer eingehenden Besprechung unterzog, kam zu dem Ergebnis, daß bei allen durch α -Strahlen bewirkten Vorgängen ebenso viele Molekeln zur Reaktion gebracht werden, wie in der gleichen Zeit Ionen von der Strahlung gebildet werden können.

17. Energieumsatz. Auch der Energieumsatz von chemischen Reaktionen, die durch Röntgen- oder Radiumstrahlen verursacht werden, ist bisher nur in vereinzelten Fällen bestimmt worden. Für α -Strahlen kommt LIND zu dem Ergebnis, daß bei den in Tabelle 6 angeführten Reaktionen ca. 2% der kinetischen Energie der α -Teilchen chemisch ausgenutzt werden. NODDACK⁴⁾ hat die Ausbeute bei der Einwirkung der α -Strahlen auf Bromsilber quantitativ bestimmt. Bei der Bestrahlung photographischer Platten mit α -Strahlen der Radiumemanation ergaben sich für ein α -Teilchen etwa 50000 Silberatome. Die kinetische Energie des α -Strahls würde für die Dissoziation von 200000 Molekülen Bromsilber genügen. Man erhält also eine Energieausbeute von etwa 0,25, einen Wert, der eine ähnliche Größe zeigt wie die Ionisationsausbeute in Gasen.

Der Energieumsatz bei der Absorption von Röntgenstrahlen ist bisher nur in einem Falle bestimmt worden. EGGERT und NODDACK⁴⁾ fanden bei der Bestrahlung photographischer Platten mit der Wellenlänge $0,4 \text{ \AA}$ unter Berücksichtigung der geringen Absorption der Platten (ca. 1% für diese Wellenlänge), daß $1 h\nu$ etwa 1000 Silberatome freimacht. Die Energie des betreffenden Röntgenquants würde theoretisch etwa 8000 Bromsilbermoleküle spalten können. Die Quantenausbeute ist also 1000, die Energieausbeute 0,15. Auch hier zeigt, wie beim Licht, die Zunahme der Silbermenge mit der Strahlenmenge anfangs Proportionalität, später bleibt die Silbermenge zurück, eine Erscheinung, die durch Zusatz von Akzeptoren weitgehend beseitigt werden kann.

¹⁾ W. P. JORISSEN u. W. E. RINGER, Chem. Ber. Bd. 39, S. 2093. 1906.

²⁾ W. DUANE u. O. SCHEURER, Le Radium Bd. 10, S. 33. 1913.

³⁾ S. C. LIND, Journ. phys. Chem. Bd. 16, S. 564. 1912; vgl. auch M. BODENSTEIN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 85, S. 391. 1913.

⁴⁾ Vgl. J. EGGERT u. W. NODDACK, Verh. d. D. Phys. Ges. 1924, S. 29.

VI. Chemilumineszenz.

Definition. Während sich die Photochemie mit der Änderung des thermischen Verlaufes chemischer Reaktionen durch die Absorption von Strahlung beschäftigt, umfaßt die Chemilumineszenz alle Änderungen thermischer Strahlung eines Systems, die durch den Ablauf chemischer Reaktionen entstehen.

18. Historisches. Die ältesten Beobachtungen der Chemilumineszenz dürften am Leuchten von Lebewesen gemacht sein. So sind das Meeresleuchten, das Leuchten faulender organischer Substanz und die Lumineszenz bei verschiedenen Arten von Insekten und Würmern seit alters her bekannt. BRAND, der Entdecker des Phosphors, nahm auch das Leuchten dieses Körpers im Dunkeln wahr. Im Laufe des 18. und 19. Jahrhunderts wurde eine ganze Anzahl von licht-erzeugenden chemischen Reaktionen aufgefunden. Eine Reihe von Leuchtreaktionen beschrieb HEINRICH 1811¹⁾. Auch bei GMELIN²⁾ finden sich Angaben über lumineszierende Vorgänge. RADZISZEWSKI³⁾ entdeckte das Leuchten einer Anzahl organischer Körper bei der Oxydation und stellte eine Theorie der Chemilumineszenz auf. Eine Zusammenstellung des bis dahin bekannten Materials gab 1905 TRAUTZ⁴⁾, der auch eine große Anzahl von neuen Leuchtreaktionen durch systematisches Suchen auffand und die Abhängigkeit der Lichtemission von verschiedenen Versuchsbedingungen studierte. Alle diese Beobachtungen waren qualitativer Natur und gaben weder einen Einblick in den Mechanismus der Lichtaussendung noch in den Energieumsatz bei der Verwandlung von chemischer Energie in Strahlung.

Erst in den letzten Jahren hat man die Chemilumineszenz einzelner Reaktionen quantitativ untersucht und begonnen, die Quantentheorie auf die Lumineszenzerscheinungen anzuwenden. So haben besonders die Untersuchungen von HABER und ZISCH und die von ZOCHER und KAUTSKY, von KALLMANN und FRÄNZ und von BEUTLER und POLANYI Einblicke in den Reaktionsmechanismus gestattet.

19. Allgemeine Übersicht. Jeder Körper, der sich auf einer beliebigen konstant gehaltenen Temperatur befindet, sendet eine Strahlung aus, die unabhängig von seiner inneren Beschaffenheit nur durch die Art seiner Oberfläche und die Temperatur bedingt wird. Diese Strahlung folgt den bekannten Strahlungsgesetzen. Die Änderung der thermischen Ausstrahlung mit der Temperatur läßt sich sowohl in ihrem Gesamtbetrage wie in jedem Spektralbereich mit Hilfe der PLANCKSchen Strahlungsformel darstellen.

Die Beobachtung hat nun gelehrt, daß häufig Abweichungen von den Gesetzen der Temperaturstrahlung vorkommen. Diese Abweichungen äußern sich darin, daß bestimmte Spektralgebiete mit größerer Intensität emittiert werden, als es die Strahlungsgleichung vorsieht. Inwieweit diese Selektivstrahlung mit einer Änderung der Gesamtemission verbunden ist, wurde bisher noch nicht untersucht. Man hat diese Erscheinung Lumineszenz genannt. Sie findet sich bei allen Temperaturen und bei allen Aggregatzuständen. Je nachdem sie durch Bestrahlung, Elektronenstoß, Reibung, Kristallisation oder durch elektrische oder chemische Vorgänge hervorgerufen wird, hat man sie als Photo-, Kathodo-, Tribo-, Kristallo-, Elektro- und Chemilumineszenz bezeichnet. Im folgenden soll die letztere, die Chemilumineszenz, näher besprochen werden.

¹⁾ HEINRICH, Die Phosphoreszenz der Körper. Nürnberg 1811/20.

²⁾ L. GMELIN, Handb. d. Chem. 1852 (I).

³⁾ B. RADZISZEWSKI, Chem. Ber. Bd. 10, S. 70. 1877.

⁴⁾ M. TRAUTZ, ZS. f. phys. Chem. Bd. 53, S. 1. 1905.

Bei dem freiwilligen Ablauf chemischer Reaktionen zeigt sich meist eine Erwärmung des reagierenden Systems, die mit vermehrter Emission von thermischer Strahlung verbunden ist. Treten bei dieser Emission Abweichungen von der obengenannten Art ein, so nennt man die Reaktion allaktin oder lumineszent, zeigen sich derartige Änderungen nicht, so heißt sie thermaktin. So ist z. B. die lichterzeugende Oxydation von Formaldehyd mit Wasserstoffsuperoxyd allaktin, dagegen ist die Oxydation des Stickoxyds NO durch Sauerstoff zu NO₂ thermaktin.

Das Auftreten von Chemilumineszenz galt früher als eine Seltenheit. Die Untersuchungen der letzten Jahrzehnte haben aber gezeigt, daß es sich bei ihr offenbar um eine recht allgemeine Erscheinung handelt, deren Gebiet sich mit der Verbesserung der Beobachtungsmethoden, besonders in bezug auf die ultraroten und ultravioletten Spektralgebiete, noch erheblich erweitern wird.

Da die meisten Beobachtungen auf diesem Gebiet qualitativer Natur sind, und fast immer mit optischen Methoden erfolgten, also nur den optischen Bereich liefern, läßt sich keine allgemeine Aussage über die gesamte Ausdehnung der Lumineszenzstrahlung machen. Es ist aber wahrscheinlich, daß alle Wellenlängen vom Ultrarot bis zum Ultraviolett ausgesandt werden können. Eine ähnliche Beschränkung gilt für das beobachtete Temperaturintervall. Da es sich meist um ein relativ schwaches Leuchten handelt, so ist seine Unterscheidung von der reinen Temperaturstrahlung häufig nur möglich, wenn diese das Lumineszenzphänomen nicht überdeckt. Deshalb sind die meisten Versuche bei Temperaturen unterhalb der Rotglut, also unter 500°, angestellt worden. Doch ist es sicher, daß auch bei höheren Temperaturen Lumineszenzerscheinungen auftreten.

Das emittierte Licht zeigt unzerlegt meist eine rote oder gelbe Farbe. Manchmal ist es auch grün, seltener blau oder violett. Man könnte annehmen, daß hier eine ähnliche Verteilung wie bei der Lichtempfindlichkeit der chemischen Reaktionen, nur in umgekehrtem Sinne, vorliegt, daß also die Leuchterscheinungen nach den kürzeren Wellen zu immer seltener werden, eine Vorstellung, die von der Quantentheorie gestützt würde; doch reicht das Beobachtungsmaterial noch nicht aus, um diesen Schluß mit Sicherheit zu ziehen. Im Spektroskop zeigen sich bei festen und flüssigen Systemen meist Banden, die in einigen Fällen, wie z. B. bei der Oxydation des Phosphors, auch im Ultraviolett nachgewiesen wurden¹⁾. Bei Gasreaktionen treten neben den Banden- oftmals Linienspektren auf. Die meisten qualitativen Angaben über die Energieverteilung des ausgesandten Lichtes sind nur individuell zu bewerten, da bei den schwachen Lichterscheinungen das Grün als für das Auge wirksamste Farbe zu sehr in den Vordergrund tritt.

Die Intensität der bei chemischen Reaktionen auftretenden Lichtstrahlung ist außerordentlich verschieden. Sie bewegt sich zwischen kaum wahrnehmbarer Helligkeit (etwa 10⁻¹² Lumen pro Quadratcentimeter strahlender Fläche) bis zu einem auch bei Tageslicht erkennbaren Leuchten (ca. 10⁻³ Lumen pro Quadratcentimeter). Doch ist die hier genannte untere Grenze nur durch die Empfindlichkeit des Auges gegeben. Es gibt zweifellos zahlreiche lumineszente Reaktionen, die sich infolge ihrer schwachen Lichtemission der Beobachtung entziehen, so daß man auch hier, ähnlich wie in der Photochemie, nicht von einer wirklichen Schwelle reden kann.

Über den Träger der Lichtemission ist in den meisten Fällen noch nichts Sicheres bekannt. Bei dem Oxydationsleuchten des Phosphors dürfte das entstehende P₂O₅²⁾ als Strahler anzusprechen sein. Nur bei den neuerdings untersuchten Gasreaktionen (vgl. Ziff. 24) hat man teils aus der Wellenlänge des

¹⁾ W. E. DOWNEY, Journ. chem. Soc. Bd. 125, S. 347. 1923.

²⁾ Vgl. H. ZOCHER u. H. KAUTSKY, ZS. f. Elektrochem. Bd. 29, S. 308. 1923.

emittierten Lichtes, teils aus energetischen Überlegungen die strahlenden Atome und Molekeln identifizieren können.

Chemilumineszenz findet sich bei allen drei Aggregatzuständen. Als Beispiel für den Gaszustand sei die unter Leuchten stattfindende Vereinigung von Azetylen und Chlor genannt. Im flüssigen Zustande leuchtet die Reaktion Formaldehyd + Wasserstoffsuperoxyd, im festen Aggregatzustand sendet z. B. der Phosphor bei seiner langsamen Oxydation Licht aus. In dem letzteren Falle findet die Lichtemission an der Grenzfläche zwischen Gas und festem Körper statt. Es ist bemerkenswert, daß die Chemilumineszenz überhaupt häufig in heterogenen Systemen auftritt.

Durch Zusatz geeigneter Stoffe kann man zahlreiche nichtleuchtende chemische Reaktionen lumineszent machen. Diese Stoffe haben offenbar die Fähigkeit, die bei der chemischen Umsetzung frei werdende Energie in Strahlung umzuwandeln. So verläuft die Oxydation der Silikooxalsäure¹⁾ mit Permanganat ohne jede Lichterscheinung. Durch Zusatz des Farbstoffes Rhodamin B läßt sich diese Reaktion in eine stark lumineszierende verwandeln.

In einigen Fällen ist nachgewiesen worden¹⁾, daß die zugesetzten lumineszenz-erregenden Stoffe nicht in den Mechanismus der ursprünglichen Reaktion eingreifen, sondern nur die erwähnte Rolle des Strahlers übernehmen. Diese Eigenschaft kommt oft Stoffen zu, die in der Photochemie als gute Sensibilisatoren bekannt sind.

Auch die Wirksamkeit negativer Katalysatoren ist in einigen Fällen erkannt worden. So treten bei der Autoxydation schwefelhaltiger organischer Substanzen, wie z. B. beim Thiophosgen CSCl_2 ²⁾, Lichterscheinungen auf, die aber von selbst aufhören, lange, ehe die Substanz oder der zugefügte Sauerstoff verbraucht sind. Erneute Luftzufuhr bringt das System wieder zum Leuchten. Es entstehen also bei der Reaktion Stoffe, die weiteres Leuchten verhindern.

Chemische Zusätze, die sich nicht als Strahler betätigen und den Reaktionsablauf nicht verändern, sind auch meist ohne Wirkung auf die Stärke und Farbe des ausgestrahlten Lichtes. Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß die Intensität der Lumineszenzstrahlung annähernd proportional der Menge der in der Zeiteinheit umgesetzten Stoffe ist, so daß man erwarten kann, daß auch in der Chemilumineszenz wie in der Photochemie das Gesetz der Reziprozität gilt, doch ist eine exakte Untersuchung des Zusammenhanges von Lichtmenge und umgesetzter Stoffmenge bisher in keinem Falle durchgeführt worden.

Während die meisten photochemischen Reaktionen einen relativ kleinen Temperaturkoeffizienten besitzen, steigt die Lumineszenzhelligkeit der chemischen Reaktionen außerordentlich stark mit der Temperatur an. Auch hier liegen noch keine quantitativen Messungen vor.

20. Lumineszierende Systeme. Chemilumineszenz findet sich sowohl bei anorganischen wie bei organischen Reaktionen. Sie tritt besonders häufig bei Oxydationen auf, aber auch bei der Vereinigung vieler Stoffe mit Chlor, Brom und Jod zeigen sich Leuchterscheinungen. So hat man bei der langsamen Vereinigung von festem K, Na, Li, Ca, S, P, mit O_2 , Cl_2 , Br_2 und J_2 das Auftreten von Licht beobachtet³⁾. Auch bei den im Gaszustande stattfindenden Reaktionen $\text{Na} + \text{Cl}_2$, Br_2 und J_2 sowie bei den Umsetzungen $\text{Na} + \text{HCl}$, HgCl_2 , HgJ_2 , CdCl_2 , CdJ_2 , PCl_3 und $\text{Hg}(\text{CN})_2$ zeigt sich bei Temperaturen zwischen 250 und

¹⁾ H. ZOCHER u. H. KAUTSKY, ZS. f. Elektrochem. Bd. 29, S. 308. 1923.

²⁾ M. DELÉPINE, C. R. Bd. 154, S. 1171. 1912; Bd. 174, S. 1291. 1922; vgl. auch E. GILCHRIST, Proc. Edinburgh Bd. 43, S. 197. 1923.

³⁾ Vgl. M. TRAUTZ, ZS. f. phys. Chem. Bd. 53, S. 1. 1905.

500° deutliche Chemilumineszenz¹⁾. Bei der Einwirkung von Cl₂ und Br₂ auf festes KOH und Ca(OH)₂ tritt eine lebhaftere Lichterscheinung auf. In neuerer Zeit sind bei der Oxydation ungesättigter Siliziumverbindungen²⁾ helle Lumineszenzerscheinungen beobachtet und studiert worden. So entsteht bei der Oxydation von Silikulhydroxyd Si₂(OH)₂ mit Permanganat ein helles rotes Licht. Viele energisch verlaufende chemische Reaktionen, wie z. B. die Umsetzung von Cl₂ und Br₂ mit konzentrierten Lösungen von KOH und Ca(OH)₂ zeigen keine Chemilumineszenz, ebensowenig die Neutralisationen von starken Säuren und Basen. Doch ist es nicht sicher, ob hier nicht Strahlungen in nicht sichtbaren Spektralgebieten auftreten. Recht häufig ist die Chemilumineszenz in der organischen Chemie zu finden. Auch hier sind es hauptsächlich Oxydationen, die von Lichtemissionen begleitet sind. Viele höhere Alkohole, wie z. B. Amyl- und Cetylalkohol, leuchten bei ihrer Oxydation³⁾. Aldehyde, Fettsäuren, Amine, Phenole und Alkaloide oxydieren sich unter Lichtaussendung. Besonders bekannt ist die glänzende Lichterscheinung, die bei gleichzeitiger Oxydation von Formaldehyd und Pyrogallol mit Wasserstoffsperoxyd eintritt. Auch die Organomagnesiumverbindungen³⁾, wie z. B. das Phenylmagnesiumbromid, zeigen bei ihrer Oxydation glänzende Leuchterscheinungen. Ferner zeichnet sich eine ganze Gruppe von organischen Schwefelverbindungen⁴⁾ durch helles Leuchten bei ihrer Oxydation aus. Ähnlich wie in der anorganischen Chemie treten Leuchterscheinungen bei der Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf viele organische Verbindungen ein⁵⁾. So vereinigen sich vor allem zahlreiche Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Benzol-, Naphthalin- und Phenanthrenderivate unter Lichtemission mit den Halogenen.

Biolumineszenz. Zahlreiche Beispiele von Chemilumineszenz finden sich im Tier- und im Pflanzenreich. Von den Tieren zeigen nur die höchsten Wirbeltiere, wie die Säugetiere und Vögel, keine Chemilumineszenz. Unter den niederen Tieren, besonders den Bewohnern der Tiefsee, ist ein großer Prozentsatz leuchtend. So finden sich leuchtende Schwämme, Medusen, Seeigel und Würmer in großer Zahl. Bei den Seesternen sind Beispiele außerordentlich intensiver Lichtaussendung bekannt⁶⁾. Unter den Mollusken zeichnet sich die Bohrmuschel durch kräftige Chemilumineszenz aus. Weit verbreitet ist das Leuchten unter den Cephalopoden, deren Körper häufig Hunderte von Leuchtorganen aller Spektralfarben tragen. Unter den Arthropoden lumineszieren besonders die marinen Krustaceen, Tausendfüßler und viele Insektenarten, unter den Wirbeltieren die Selachier und Teleostier.

Bei den Pflanzen ist die Lichtemission auf niedere Klassen beschränkt. Besonders viele Bakterienarten vermögen Licht auszusenden, sie erteilen dadurch ihrem Untergrund, wie z. B. faulem Holz, Meerwasser, Fischen und Fleisch, scheinbares Selbstleuchten⁷⁾. Dieses Leuchten der Lebewesen dürfte meist an Oxydationserscheinungen gebunden sein. So ist es gelungen, aus den Leuchtorganen Cypridina hilgendorffii einen eiweißähnlichen Körper, das Luziferin, abzuscheiden⁸⁾, das seine Leuchtkraft auch außerhalb des Organismus längere Zeit behält und dessen Leuchten sicher an einen Oxydationsvorgang geknüpft ist.

¹⁾ H. BEUTLER u. M. POLANYI, Naturwissensch. Bd. 13, S. 711. 1925.

²⁾ H. KAUTSKY, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 117, S. 209. 1921.

³⁾ J. LIFSCHITZ u. O. KALBERER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 102, S. 343. 1922.

⁴⁾ M. DELÉPINE, l. c. Fußnote 2, S. 633.

⁵⁾ M. TRAUTZ, ZS. f. phys. Chem. Bd. 53, S. 1. 1905.

⁶⁾ LUDWIG u. HAMANN, Echinodermen, in BRONNS Klassen und Ordnungen des Tierreichs II, 3. Abhandl., 2. Buch. Leipzig.

⁷⁾ Vgl. H. MOLISCH, Leuchtende Pflanzen.

⁸⁾ S. KANDE, Amer. Journ. of Science Bd. 68, S. 435. 1924.

Kristallo- und Tribolumineszenz. Bei der Ausscheidung von Kristallen aus Schmelzen und Lösungen beobachtet man häufig das Auftreten von hellen Funken. Man hat diese Erscheinung als Kristallolumineszenz bezeichnet. Eine ähnliche Erscheinung zeigt sich manchmal beim Zerbrechen von Kristallen (Tribolumineszenz).

Durch ausgedehnte Untersuchungen konnte TRAUTZ zeigen, daß sich wohl alle Fälle von Kristallolumineszenz auf Tribolumineszenz zurückführen lassen, indem bei der Kristallisation aus den meist übersättigten Lösungen das Leuchten bei plötzlichen Änderungen der äußeren Kristallform auftritt.

Auch die Tribolumineszenz ist eine recht häufige Erscheinung, die sich sowohl in der anorganischen wie in der organischen Chemie findet. So fand TRAUTZ¹⁾ bei der Untersuchung von mehreren hundert Kristallisationsvorgängen anorganischer Körper etwa 12% tribolumineszierend, bei organischen Substanzen etwa 25%. Die Ursache dieses Leuchtens ist noch nicht sicher bekannt. Sie dürfte in vielen Fällen auf elektrische Ladungen zurückzuführen sein. Fremde Zusätze beeinflussen im allgemeinen die Intensität des Leuchtens nicht. Größere Mengen von Fremdstoffen, besonders solchen, die die innere Reibung des Lösungsmittels vergrößern, können das Leuchten verhindern. Dagegen soll die Farbe ähnlich wie bei der Phosphoreszenz von geringen Zusätzen stark abhängig sein²⁾, und ganz reine Stoffe sollen die Erscheinung der Tribolumineszenz überhaupt nicht zeigen. Doch ist das Gebiet noch zuwenig durchforscht, um allgemeine Gesichtspunkte gewinnen zu können.

21. Kinetik. Bei den lumineszierenden Reaktionen entsteht außer der Strahlung stets Wärme, d. h. alle bisher bekannt gewordenen hierher gehörigen Reaktionen sind exotherm. Die nähere Betrachtung hat gezeigt, daß die ausgesandte Strahlung meist nur ein verschwindend kleiner Bruchteil der frei werdenden Reaktionsenergie ist. Das energiereiche System, dessen Reaktion die Chemilumineszenz liefert, kann seine Entstehung sehr verschiedenen Ursachen verdanken. Es kann entstehen:

1. durch mechanische Mischung reaktionsfähiger Substanzen,
2. durch photochemische Reaktionen,
3. durch elektrische Einflüsse,
 - a) Elektronenstoß,
 - b) Elektrolyse,
4. durch Temperaturänderung,
5. durch Reibung und Druck.

Der Fall 1 liegt bei den meisten lumineszierenden Reaktionen vor, so daß kein besonderes Beispiel hierfür angeführt zu werden braucht.

Fall 2 als Folge einer energiespeichernden photochemischen Reaktion tritt häufig ein (vgl. Ziff. 10) und kann, wenn der freiwillige Rücklauf der Reaktion sehr schnell vor sich geht, zu Verwechslungen mit Fluoreszenz Anlaß geben. Bei langsamer Rückbildung der photochemischen Produkte gleicht die Erscheinung völlig der Phosphoreszenz, von der man ja annimmt, daß sie durch die Rückkehr von Elektronen verursacht wird, die durch vorherige Strahlung aus der Gleichgewichtslage entfernt wurden. Es dürfte in vielen Fällen schwierig sein, zu entscheiden, ob Phosphoreszenz oder durch Einstrahlung bewirkte Chemilumineszenz vorliegt.

Fall 3a ist ein Analogon der Kathodolumineszenz, bei welcher Fluoreszenz oder Phosphoreszenz durch Elektronenstöße erregt werden. Es liegen noch keine

¹⁾ Vgl. d. ausführl. Zusammenstellung b. M. TRAUTZ, ZS. f. phys. Chem. Bd. 53, S. 1. 1905.

²⁾ A. KARL, C. R. Bd. 144, S. 841. 1906; Bd. 146, S. 1104. 1908.

Messungen vor, wann eine reversible Verlagerung von Elektronen eintritt und wann sich umkehrbare lumineszenzerzeugende chemische Änderungen zeigen. Da aber der Elektronenstoß sehr häufig chemische Reaktionen, und zwar endothermer Art, bewirkt, ist die Möglichkeit eines freiwilligen Zurückgehens des chemischen Systems in den Anfangszustand unter Lichtemission durchaus gegeben.

Fall 3 b ähnelt 1, da hier eine räumliche Trennung von Produkten der Elektrolyse auftritt, die durch ihre Wiedervereinigung Chemilumineszenz ergeben können. Derartige Leuchterscheinungen sind auch oft bei der Elektrolyse anorganischer und organischer Körper beobachtet worden.

Fall 4 kann z. B. eintreten, wenn durch Temperaturerhöhung Moleküle dissoziieren. Die Dissoziationsprodukte können bei ihrer Wiedervereinigung Licht aussenden.

Fall 5 kann durch Änderung der Molekülzahl ähnlich wirken wie 4.

Inwieweit die Kristallo- und Tribolumineszenz, d. h. die Erscheinung des Leuchtens bei der Ausscheidung und beim Zerschneiden von Kristallen auf chemische Vorgänge zurückzuführen ist, ist zur Zeit noch unbekannt.

Da die Chemilumineszenz ihre Entstehung chemischen Vorgängen verdankt, so gelten für ihre Erzeugung auch zunächst die Gesetze der chemischen Kinetik, über die wir noch recht wenig wissen. Die Kinetik liefert durch die Zahl der aktiven Stöße die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion und damit die Größe der in der Zeiteinheit disponiblen frei werdenden Energie. Welcher Betrag dieser Energie zur Ausstrahlung gelangt, ist eine Frage der Quantenbedingungen, deren Gesetzmäßigkeiten ebenfalls noch recht wenig bekannt sind.

Die Anzahl der aktiven Stöße nimmt exponentiell mit der Temperatur zu, daher steigt auch die in der Zeiteinheit frei werdende Energie ebenso stark an. Da die Quantenbedingungen von der Temperatur weitgehend unabhängig sind, wird also die Chemilumineszenz den Temperaturkoeffizienten der chemischen Reaktion besitzen.

22. Folgerungen aus der Quantentheorie. Die Chemilumineszenz stellte lange Zeit ein Gebiet ohne systematische Zusammenhänge dar. Erst die Anwendung der Quantentheorie auf die lichterzeugenden Reaktionen hat zu einigen Einblicken in den Reaktionsmechanismus verholfen.

Sie hat durch die Annahme einer nahezu verlustfreien Energieübertragung vor allem gelernt, daß es bei der Chemilumineszenz weniger auf die Art der chemischen Reaktion ankommt, als vielmehr auf die Gegenwart von lumineszenzfähigen Molekeln, die die Reaktionsenergie in Form von Strahlung abführen.

Da die Strahlung von einzelnen Molekeln im Betrage $h\nu$ ausgesandt wird und man annehmen muß, daß eine mono- oder bimolekulare Elementarreaktion die Energie der Strahlung liefert, so folgt bei Zugrundelegung eines chemischen Elementarprozesses für einen Elementarprozeß der Strahlung, daß die molekulare Wärmetönung q der Bedingung genügen muß

$$q \geq h\nu.$$

Nimmt man an, daß außer der chemischen Energie auch noch thermische Energie an der Ausstrahlung beteiligt sein kann, so darf das emittierte $h\nu$ größer sein als q^1), doch wird es wegen der Geringfügigkeit der thermischen Energie einzelner Molekeln durch sie nur eine geringe Vergrößerung erfahren. Während die photochemischen Reaktionen um so energischer verlaufen, je größer das absorbierte $h\nu$ ist, wird den lumineszierenden Reaktionen durch die größte chemische Wärmetönung eine obere Grenze des ausgestrahlten $h\nu$ gegeben sein. Da dieser Betrag maximal etwa

¹⁾ H. FRÄNZ u. H. KALLMANN, Naturwissensch. Bd. 13, S. 441. 1925.

380000 Kalorien pro Mol (für die Bildung von Al_2O_3 aus den Komponenten) beträgt, dürfte die kurzwelligste Lumineszenzstrahlung etwa bei 740 \AA liegen.

Bei der exothermen chemischen Reaktion entstehen energiereiche Produkte, deren Lebensdauer an Quantenbedingungen von bisher unbekanntem Gesetzmäßigkeiten gebunden ist. In Abb. 10 ist der Weg dargestellt, den die Reaktionsenergie nach den bisher bekannten Möglichkeiten gehen kann. Läßt sie sich unmittelbar ausstrahlen, so tritt Lumineszenz ein (1). Verboten die Quantenbedingungen eine Emission, so erfolgt eine Änderung des Energieinhaltes der Reaktionsprodukte erst durch Stöße

mit anderen Molekeln. Diese Änderung kann eine sukzessive Energieabgabe (2) unter Entstehung von Wärme sein, oder sie kann in einer Übertragung der gesamten Energiegröße auf eine andere Molekel bestehen (3). Schließlich kann sie sogar eine Energiezunahme eines einzelnen Teilchens zur Folge haben (4) und z. B. das Reaktionsprodukt aus seinem metastabilen strahlungslosen Zustand in den emissionsfähigen versetzen. Hat bei der Energieübertragung das zweite Teilchen die Möglichkeit einer Emission, so tritt ebenfalls Lumineszenz ein, während sich sonst die Übertragung und Abgabe der Energie durch weitere Stöße fortsetzt. Die Überföhrungen von strahlungslosen Zuständen in strahlungsfähige können natürlich auch eintreten, wenn ein Teil der gesamten Reaktionsenergie schon dispergiert ist. Auf diese Weise kann Lumineszenz von einem weit kleineren $h\nu$ entstehen, als der Reaktionswärme entspricht. Während sich die bisher genannten Möglichkeiten nur mit der Weitergabe der Energie nach vollzogener Reaktion befassen, ist auch der Fall denkbar, daß Lumineszenz unmittelbar durch Dreierstöße hervorgerufen wird, wenn nämlich die zusammentreffenden Komponenten nur chemisch reagieren können, wenn gleichzeitig eine dritte Molekel zugegen ist, die die entstehende Energie aufzunehmen vermag und sie dann, je nach ihren Eigenschaften, weiter verteilt oder als Strahlung abgibt.

So besteht eine Reihe von Möglichkeiten, chemische Energie in Strahlung umzuwandeln. Unter ihnen ist der Fall 4 (Abb. 10) besonders interessant, da er mit seiner Energiezunahme durch thermische Stöße eine Überleitung zu den Problemen der thermischen Strahlung bildet, bei denen ja auch eine Energieansammlung durch Stöße bis zur Ausstrahlung eintritt.

Die geringe Energieausbeute der lumineszierenden Reaktionen zeigt, daß die allmähliche Abgabe der Reaktionsenergie durch Stöße und ihre Umwandlung in Wärmebewegung wenigstens bei größeren Konzentrationen bei weitem die Möglichkeit ungehinderter Ausstrahlung übertrifft.

Die geringe Energieausbeute der lumineszierenden Reaktionen zeigt, daß die allmähliche Abgabe der Reaktionsenergie durch Stöße und ihre Umwandlung in Wärmebewegung wenigstens bei größeren Konzentrationen bei weitem die Möglichkeit ungehinderter Ausstrahlung übertrifft.

Da nun die Energieverteilung in thermisch und in elektrisch erregten Gasspektren nicht der Strahlungsformel folgt und wir auch in den Selektivstrahlern, besonders den Oxyden der seltenen Erden, starke Abweichungen von den Gesetzen der thermischen Strahlung sehen, so erweitert sich das Gebiet der Lumineszenz immer mehr und es erscheint möglich, daß alle Vorstellungen über die thermische Emission in Zukunft einer Revision unterzogen werden müssen.

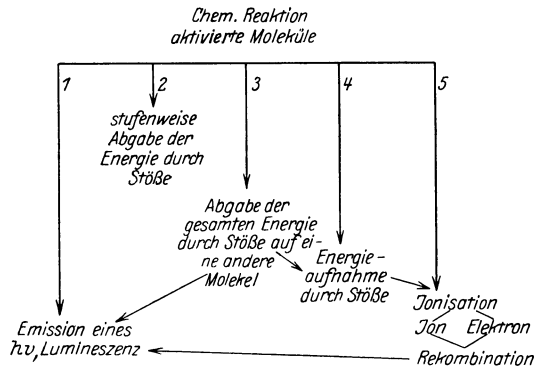


Abb. 10. Umwandlungsmöglichkeiten der Reaktionsenergie.

23. Meßmethoden. Die Meßmethoden für die quantitative Untersuchung der Chemilumineszenz sind bisher noch sehr wenig ausgebildet. Während es bei dem bloßen Nachweis von Chemilumineszenz genügt, die betreffenden Reaktionsteilnehmer zu mischen und im optischen Gebiet bei möglicher Dunkeladaption zu beobachten oder, falls ultraviolette Strahlen auftreten können, sie auf eine photographische Platte wirken zu lassen, müssen zur quantitativen Verfolgung des Vorganges einerseits die Menge der umgesetzten Stoffe, andererseits die Wellenlänge und Größe der emittierten Strahlung und schließlich auch die Reaktionswärme gemessen werden. Die Messung der Reaktionsprodukte kann in jedem Einzelfall nach chemischen oder physikalischen Methoden (s. Ziff. 7) erfolgen. Es erweist sich als zweckmäßig, nicht mit einer einmaligen Durchmischung der gesamten Substanz zu arbeiten, sondern die reagierenden Stoffe unter konstanten Bedingungen kontinuierlich zusammentreffen zu lassen, so daß die Geschwindigkeit der Reaktion keine zeitliche Änderung erfährt. Die Bestimmung der Reaktionswärme läßt sich leicht mit Hilfe von kalorimetrischen Methoden durchführen.

Dagegen bietet die absolute Messung der emittierten Strahlung wegen ihres geringen Betrages häufig erhebliche Schwierigkeiten, so daß oft selbst die Feststellung des emittierten Spektralgebietes im Spektroskop unmöglich ist. Hier läßt sich die Empfindlichkeit steigern, indem man die Strahlung sehr lange Zeit auf eine photographische Platte summiert. An Stelle der spektralen Zerlegung kann man zur Vermeidung des beim Spektroskop stets eintretenden großen Energieverlustes Lichtfilter benutzen. Die direkte Energiemessung der geringen Strahlung kann man umgehen, wenn man das lumineszierende System (evtl. unter Benutzung von Lichtfiltern) in engen Spektralbereichen mit schwachen Lichtquellen photometrisch vergleicht, die durch Ablendung starker energetisch meßbarer Strahler hergestellt werden.

24. Experimentelle Untersuchungen des Verlaufes von lumineszierenden Reaktionen. Der Reaktionsverlauf lumineszierender Vorgänge ist mehrfach untersucht worden. So fand TRAUTZ¹⁾ bei seinen qualitativen Versuchen, die er mit einer außerordentlich großen Zahl von Leuchtreaktionen anstellte, daß Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit auch die Intensität der Lumineszenz steigert. STRUTT²⁾ beobachtete, daß reagierender aktiver Stickstoff Spektren emittiert, die Elementen oder Verbindungen zukommen, welche gleichzeitig im Gasraum vorhanden sind. STRUTT schloß daraus, daß die Chemilumineszenz unabhängig von der Art der chemischen Reaktion sei und nur durch die Gegenwart emissionsfähiger Stoffe bedingt werde.

HABER und ZISCH³⁾ untersuchten die Lumineszenz an dem einfachen Fall der gasförmigen Systeme $\text{Na} + \text{Cl}_2$ und $\text{Hg} + \text{Cl}_2$ bei Temperaturen zwischen 250 und 400° und fanden, daß bei der NaCl -Bildung die *D*-Linie, bei der HgCl -Bildung ein kontinuierliches Spektrum ausgestrahlt wird. Sie kamen auf Grund ihrer Versuche zu der Anschauung, daß sich durch die chemische Reaktion primär Komplexe von großem Energieinhalt bilden, die dann entweder direkt oder durch Energieübertragung auf andere Molekel in stabilere, energieärmere Formen übergehen. Geschieht die Energieübertragung auf emissionsfähige Teilchen, so werden diese, wenn die Energie ausreicht, in einen Anregungszustand versetzt und können die aufgespeicherte Energie durch Strahlung verlieren. Zu ähnlichen Vorstellungen kamen für flüssige und feste Systeme ZOCHER und KAUTSKY⁴⁾. Sie fanden, daß

¹⁾ M. TRAUTZ, ZS. f. phys. Chem. Bd. 53, S. 1. 1905.

²⁾ R. J. STRUTT, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 88, S. 547. 1913.

³⁾ F. HABER u. W. ZISCH, ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 302. 1922.

⁴⁾ H. ZOCHER u. H. KAUTSKY, ZS. f. phys. Chem. Bd. 29, S. 308. 1923.

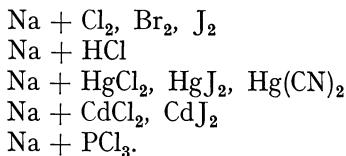
die Chemilumineszenz des Silikalhydroxyds dieselbe Farbe hat, wie seine Fluoreszenz unter der Anregung durch Licht, Röntgenstrahlen und Kathodenstrahlen, daß ferner die gleiche Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur und die gleiche Polarisation der Strahlung bei der Fluoreszenz und Chemilumineszenz vorhanden sind. ZOCHER und KAUTSKY stellten weiterhin fest, daß an sich nicht leuchtende Oxydationsreaktionen ungesättigter Siliziumverbindungen durch Zusatz von fluoreszierenden Farbstoffen in den Fluoreszenzfarben der betreffenden Zusatzstoffe zu leuchten beginnen.

BONHOEFFER¹⁾ beobachtete bei der Einwirkung von aktiviertem Wasserstoff auf erhitztes Glas Chemilumineszenz, die sich in der Emission der *D*-Linie des Natriums äußerte.

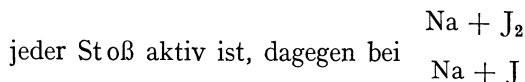
EVANS und DUFFORD²⁾ verglichen die Fluoreszenz und Chemilumineszenz am *p*-Bromphenylmagnesiumbromid. Es zeigte sich, daß die beiden Emissionsbanden nicht völlig identisch sind.

FRÄNZ und KALLMANN³⁾ untersuchten im Gasraum die Reaktionen $\text{Na} + \text{Cl}_2$ und $\text{Na} + \text{Br}_2$ bei Gegenwart von Quecksilberdampf. Sie fanden, daß die Resonanzlinie des Quecksilbers (2537 Å) bei der ersteren Reaktion auftritt, dagegen nicht bei der letzteren. Da sich auch im ersten Falle keine einfache Elementarreaktion auffinden ließ, die die zur Anregung der Hg-Linie nötige Energie liefert, nahmen FRÄNZ und KALLMANN an, daß die aktivierten NaCl-Teilchen den fehlenden Restbetrag an Energie durch thermische Stöße erhalten.

BEUTLER und POLANYI⁴⁾ haben gefunden, daß außer den genannten eine ganze Anzahl von Gasreaktionen mit Natrium von Chemilumineszenz begleitet wird, z. B.



Sie berechneten die Wahrscheinlichkeit des Eintrittes der Reaktion bei den Stößen von Atomen und Molekeln und fanden, daß bei der Reaktion



nur etwa jeder 100. Stoß. Auch über den Mechanismus der lichtaussendenden Reaktion ließen sich in einigen Fällen Angaben machen.

25. Energieumsatz. Der Umsatz von chemischer Energie in Strahlung bei der Chemilumineszenz ist bisher nur in sehr wenigen Fällen gemessen oder abgeschätzt worden. In Tabelle 7 sind einige Angaben wiedergegeben. Spalte 1 enthält die Reaktion, Spalte 2 den Strahler, Spalte 3 die Anzahl der von einem chemischen Elementarprozeß emittierten $h\nu$, also die lumineszente Quantenausbeute, Spalte 4 die Beobachter. Man erkennt, daß diese Quantenausbeute außerordentlich gering ist und nur im Falle verdünnter Gase sich dem Werte 1 nähert.

Das Auftreten von sichtbarer Strahlung ohne merkliche Temperaturerhöhung hat schon oft den Gedanken an eine technische Ausnutzung der Chemilumineszenz nahegelegt. In der Tat würde eine derartige Lampe, die mit großem Nutzeffekt chemische Energie direkt in sichtbare Strahlung umwandelt, im Gebrauch weit

¹⁾ K. F. BONHOEFFER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 116, S. 391. 1924.

²⁾ W. T. EVANS u. R. T. DUFFORD, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 45, S. 278. 1923.

³⁾ H. FRÄNZ u. H. KALLMANN, Naturwissensch. Bd. 13, S. 441. 1925.

⁴⁾ H. BEUTLER u. M. POLANYI, Naturwissensch. Bd. 13, S. 711. 1925.

billiger sein als alle bisher bekannten Lichtquellen. Leider zeigt die in Tabelle 7 gegebene Abschätzung, daß der Nutzeffekt der bisher bekannten Reaktionen sehr klein ist, so daß wir von diesem Ziel noch weit entfernt sind.

Tabelle 7. Umsatz chemischer Energie in Lumineszenzstrahlung.

Reaktion	Strahler	Quanten- ausbeute	Beobachter
Na + J	Na	$\sim 10^{-4}$	BEUTLER u. POLANYI
Na + Cl	Na	$\sim 10^{-4}$	HABER u. ZISCH
Oxydation von Silikalhydroxyd mit Permanganat	Silikal-	$\sim 10^{-3}$	FRÄNZ u. KALLMANN
Oxydation von Pyrogallol + Formaldehyd mit	hydroxyd		
H ₂ O ₂	—	$\sim 10^{-3}$	NODDACK (geschätzt)
Oxydation von <i>p</i> -Bromphenylmagnesiumbromid	—	10^{-3}	„ „
Leuchten von Bakterium phosphoreszenz in ver- dünntem O ₂	—	10^{-3}	„ „

Kapitel 7.

Anregung von Quantensprüngen durch Stöße.

(Mit Ausschluß der Erscheinungen an Korpuskularstrahlen
hoher Geschwindigkeit.)

Von

J. FRANCK und P. JORDAN, Göttingen.

Mit 48 Abbildungen.

I. Kinetik sehr langsamer Elektronen in Gasen und Dämpfen.

1. Einleitung. Zur experimentellen Bestimmung der Quantenmechanik bei Stoßprozessen, d. h. zur Feststellung der vielerlei Wechselwirkungen, die bei Zusammenstößen zwischen Atomen, Molekülen, Ionen und Elektronen im Gase vorkommen, ist es das sicherste, solche Experimente heranzuziehen, die gestatten, die Elementarprozesse gesondert voneinander zu untersuchen. Wir wollen daher im allgemeinen von der Besprechung der nur summarisch deutbaren Erscheinungen bei Gasentladungen absehen und den Hauptwert auf die Einzeluntersuchungen der Kinetik der Ionen und Elektronen, sowie der Atome und Moleküle legen. Die gaskinetischen Daten der Atome und Moleküle, soweit sie in der gewöhnlichen kinetischen Gastheorie behandelt werden, sollen dabei ebenfalls außer Betracht bleiben. In der aus diesem Programm sich ergebenden Gruppeneinteilung ist offenbar der einfachste Fall derjenige, daß Elektronen mit Atomen und Molekülen mit so kleiner Relativenergie zusammenstoßen, daß an den getroffenen Gebilden keine Quantensprünge angeregt werden können.

Die hierfür geltenden gaskinetischen Daten lassen sich auf prinzipiell noch einfachere Weise bestimmen als diejenigen der ungeladenen atomaren Gebilde, da die elektrische Ladung der Elektronen ein Mittel an die Hand gibt, sie im Gase in ganz geringen Konzentrationen nachzuweisen und zu untersuchen. Besonders wertvoll ist dabei, daß man zur Veränderung der kinetischen Energie der Ladungsträger nicht nur auf die Temperaturerhöhung angewiesen ist, sondern daß es auch möglich ist, durch Benutzung entsprechender elektrischer Felder den Ladungsträgern alle möglichen Werte von kinetischer Energie zu geben und in Nichtgleichgewichtsversuchen ihr Verhalten bei Zusammenstößen mit ungeladenen Atomen und Molekülen zu studieren. Ein anfangs ruhendes Elektron erhält beim Durchfallen einer Potentialdifferenz von V Volt eine kinetische Energie $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{300}eV$; mit $m = 0,899 \cdot 10^{-27}$ g, $e = 4,773 \cdot 10^{-10}$ e.s. wird die Geschwindigkeit

$$v = 5,95 \cdot 10^7 \sqrt{V}. \quad (1)$$

Wir werden vielfach die Geschwindigkeit eines Elektrons bezeichnen durch die äquivalente Anzahl Volt.

2. Die freie Weglänge von Elektronen in Gasen und Dämpfen. Nach den grundlegenden Untersuchungen von LENARD¹⁾ zeigen sich an einem Bündel paralleler Elektronenstrahlen, die in einem Gase laufen, im wesentlichen zwei Veränderungen mit wachsender Strahllänge: erstens eine Verminderung der Intensität, d. h. der Anzahl der beteiligten Elektronen, und zweitens eine zunehmende Unschärfe in der Begrenzung des Bündels (die natürlich sekundär eine weitere Intensitätsverminderung bewirkt). Die primäre Intensitätsverminderung kann beschrieben werden durch eine Exponentialformel für die Intensität als Funktion der Weglänge x :

$$J = J_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}, \quad (2)$$

und zwar ist dabei λ dem Gasdruck umgekehrt proportional. Die einfachste Deutung dieser Tatsache ist die Annahme, daß die Elektronen durch Zusammenstöße mit den Gasmolekülen plötzlich aus dem Strahlenbündel entfernt werden. Wir betrachten zunächst, wie in der elementaren Gastheorie, die Moleküle als Kugeln von einem aus gaskinetischen Daten bekannten Radius r , die Elektronen als Kugeln, deren Radius gegenüber demjenigen der Moleküle zu vernachlässigen ist, und nehmen an, daß jeder Zusammenstoß das betreffende Elektron aus dem Strahlenbündel entfernt. Bedenken wir, daß selbst bei Temperaturegleichgewicht die Elektronen eine große Geschwindigkeit besitzen, verglichen mit derjenigen der Atome und Moleküle, so erhalten wir mit

$$\lambda = \frac{1}{\pi r^2 n} \quad (3)$$

(n = Anzahl der Moleküle im Kubikzentimeter) das Resultat, daß die freie Weglänge λ der Elektronen etwa²⁾ $4 \cdot \sqrt{2}$ mal so groß ist wie diejenige der Moleküle und Atome untereinander bei gleichem Druck. Wir werden sehen, daß das Experiment diese rohe Abschätzung nur in einem kleinen Geschwindigkeitsbereich der Elektronen und nur der Größenordnung nach bestätigt. Das grobe Bild hat nur dazu gedient, für die Dimensionen und Gasdrucke der Versuchsanordnungen die richtige Wahl zu ermöglichen. Man kann jedoch umgekehrt den Stoßquerschnitt πr^2 durch (2), (3) definieren, und es ist bequem, die Messungsergebnisse in dieser Form darzustellen. Entsprechend ist ein Wirkungsquerschnitt zu berechnen aus Versuchen, bei welchen aus dem Strahlenbündel, dessen Intensität gemessen wird, auch diejenigen Elektronen ausgesondert werden, welche nur jene kleinen Ablenkungen erfahren haben, die zu der obenerwähnten Verbreiterung des Strahles führen. LENARD bezeichnet die primäre Intensitätsverminderung als Absorption und die hier Stoßquerschnitt genannte Größe als absorbierenden Querschnitt. Die Strahlverbreiterung wird von ihm Diffusion genannt.

Die LENARDSche Versuchsanordnung, die zur Bestimmung des Stoßquerschnitts diente, mag aus der verbesserten Form, in der sie neuerdings von H. F. MAYER³⁾ verwandt wurde, ersichtlich sein (Abb. 1). Als Elektronenquelle dient ein glühender Wolframdraht G . Zwischen den Blenden B_1 und B_2 werden die Elektronen durch eine Potentialdifferenz beschleunigt, treten dann

¹⁾ P. LENARD, Ann. d. Phys. Bd. 2, S. 359. 1900; Bd. 8, S. 149. 1902; Bd. 12, S. 449, 714. 1903; vgl. auch die zusammenfassende Darstellung: P. LENARD, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Heidelberg 1918, Neuherausgabe 1925.

²⁾ Bekanntlich ist auch die MAXWELLSche Formel für die freie Weglänge bei elastischen Kugelmolekülen mathematisch nicht ganz streng.

³⁾ H. F. MAYER, Ann. d. Phys. Bd. 64, S. 451. 1921.

durch eine dritte Blende in einen metallisch abgeschirmten Raum H_2 ein, in dem kein elektrisches Feld herrscht und der den Stoßraum bildet. Bei E treten dann die Elektronen z. T. durch zwei Drahtnetze, zwischen denen eine solche Potentialdifferenz angebracht ist, daß nur die Elektronen, die senkrecht auf-treffen und eine kinetische Energie besitzen, die der ganzen Spannung zwischen B_1 und B_2 entspricht, die Netze passieren können. Diese werden dann von dem Auffänger K aufgefangen und durch ein empfindliches Strommeßinstrument nachgewiesen. Da durch eine Schraube der Auffänger mit den vorgespannten Schutznetzen sich gegen die Elektronenquelle bewegen läßt, so läßt sich die Länge des Stoßraumes (die Länge x) variieren, so daß nach (2) der Wert von λ festgelegt werden kann.

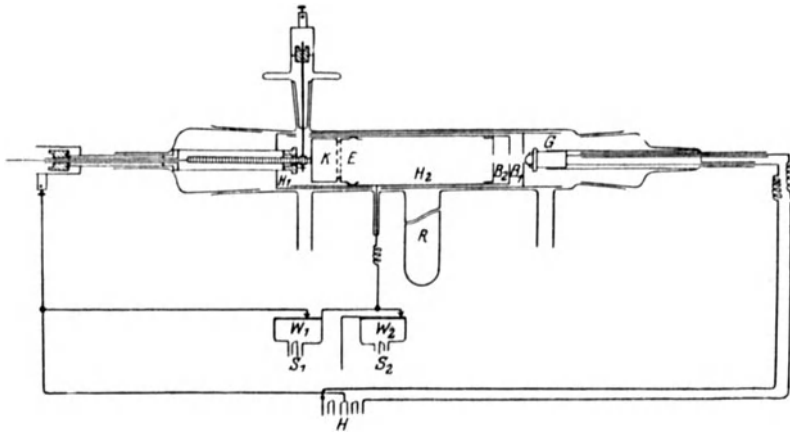


Abb. 1. Anordnung von H. F. MAYER zur Bestimmung von Stoßquerschnitten.

Die ältere LENARDSche Methode unterscheidet sich von der durch MAYER angewandten hauptsächlich dadurch, daß LENARD damals das elektrische Gegenfeld nicht anwandte. Energieverluste der Elektronen ohne starke Richtungsänderung konnten infolgedessen nicht nachgewiesen werden. FRANCK und HERTZ¹⁾ führten daher bei Ausdehnung der LENARDSchen Versuche auf einige damals noch nicht untersuchte Gase das elektrische Gegenfeld ein; aber auch diese Versuche sind nur qualitativ zu werten. Da die Messungen nur dazu dienen sollten, zu zeigen, daß bei den Edelgasen Helium und Neon die freien Weglängen gleiche Größenordnung besitzen wie bei den anderen Gasen (was damals wegen der anomal niedrigen Durchschlagsfestigkeit dieser Gase ungewiß schien), wurde nicht auf strenge Parallelität der Elektronenstrahlen geachtet.

Zur Bestimmung des Wirkungsquerschnitts der Gasatome müssen aus dem Strahle, dessen Intensität gemessen wird, auch diejenigen Elektronen ausgeschieden werden, welche nur geringe Ablenkungen erfahren haben. Das leistet besonders scharf eine von RAMSAUER²⁾ entwickelte Methode. Die endgültige Versuchsanordnung ist aus Abb. 2 zu ersehen. Lichtelektrisch an der Elektrode Z ausgelöste Elektronen werden zwischen Z und der Blende B_1 durch elektrische Felder beschleunigt und durch Einwirkung eines passend gewählten Magnetfeldes auf einen kreisförmigen Weg gezwungen, dessen Radius durch die Blenden

¹⁾ J. FRANCK u. G. HERTZ, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 373. 1913; vgl. auch die zusammenfassende Darstellung: J. FRANCK u. G. HERTZ, Phys. ZS. Bd. 17, S. 409, 430. 1916.

²⁾ C. RAMSAUER, Ann. d. Phys. Bd. 64, S. 513. 1921; Bd. 66, S. 546. 1921; Bd. 72, S. 345. 1923; Phys. ZS. Bd. 21, S. 576. 1920; Bd. 22, S. 613. 1921; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik Bd. 19, S. 345. 1922.

B_2 bis B_8 festgelegt ist. Durch diese acht Blenden können nur solche Elektronen hindurchgelangen und vom Auffänger A_2 aufgefangen werden, die keine Richtungs- und Geschwindigkeitsänderungen durch Zusammenstöße auf ihrem Wege erfahren haben. Verbindet man dagegen die Auffänger A_1 und A_2 mit dem Strommeßinstrument, so mißt man die größere Zahl der Elektronen, die wenigstens bis zur Blende 6 ohne Zusammenstoß vorgedrungen sind. Durch Variation des Gasdruckes und die beiden genannten Strommessungen läßt sich

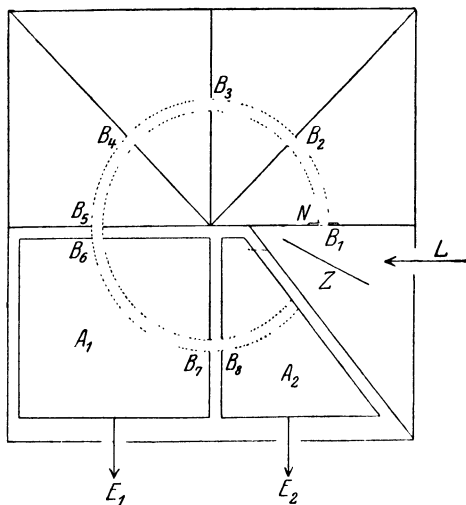


Abb. 2. Anordnung von RAMSAUER zur Bestimmung von Wirkungsquerschnitten.

dann scharf bestimmen, wie viele Elektronen auf dem Kreisbogen B_6 bis B_8 aus dem Bündel ausgeschieden sind, und somit nach (2), (3) der Wirkungsquerschnitt berechnen. Bezüglich der Einzelheiten, insbesondere der Maßnahmen zur Ausschließung von Fehlerquellen und zur Kontrolle der Ergebnisse, muß auf die Arbeiten von MAYER und RAMSAUER verwiesen werden.

Die ausgedehnten Untersuchungen LENARDS und einiger Mitarbeiter ergaben, daß der Stoßquerschnitt und Wirkungsquerschnitt von der Elektronengeschwindigkeit abhängig sind, und zwar ergab sich mit wachsender Geschwindigkeit eine stetige Abnahme derselben bis weit unter den gaskinetischen Querschnitt. Beim Übergang zu kleinen Geschwindigkeiten schienen sich die beiden Quer-

schnitte dem gleichen konstanten Werte anzunähern, so daß also die schwachen Ablenkungen allmählich zurücktreten. Bei 6 Volt Geschwindigkeit sind z. B. in H_2 und He die absorbierenden Querschnitte zwei- bis vierfach so groß wie die gaskinetischen. Aus der Durchlässigkeit der Atome für Kathodenstrahlen hoher Geschwindigkeit hat LENARD gefolgert, daß der Hauptanteil der Atommassen und ihrer Ladungen in kleinen Gebieten des gaskinetischen Atomvolums konzentriert sei. Dies Ergebnis — in Verbindung mit den Schlüssen, die RUTHERFORD aus den Ablenkungen der α -Strahlen gezogen hat — gehört zu den grundlegenden Erkenntnissen, durch welche die heutige Theorie der Atome ermöglicht worden ist. Wir beschäftigen uns hier weiterhin nur mit den neueren Ergebnissen über die freie Weglänge sehr langsamer Elektronen.

Die hier von RAMSAUER erhaltenen Wirkungsquerschnitte sind in Abb. 3a und 3b zusammengestellt. Die Edelgase A, Kr, X zeigen unterhalb von etwa 36 Volt beim Zurückgehen zu kleineren Geschwindigkeiten einen scharfen Anstieg des durch die Kurven wiedergegebenen Wirkungsquerschnitts, der zu maximalen Werten führt, nach denen wieder ein Abfall stattfindet. Bei den kleinsten Geschwindigkeiten, welche mit dieser Methode erreicht sind, etwa 0,7 Volt, sind die Wirkungsquerschnitte bis auf kleine Bruchteile der gaskinetischen Querschnitte heruntergegangen. Ein gleiches Verhalten zeigt sich in geringerem Maße bei He und Ne (der Ordinatenmaßstab der diesbezüglichen Kurven ist fünfmal größer als bei denen für A usw.!). Bei He und A sind außerdem zum Vergleich mit \odot die Stoßquerschnitte nach MAYER eingetragen. Sie fallen innerhalb der Meßgenauigkeit auf die RAMSAUERSCHEN Kurven (die kleinen Abweichungen bei A sind nicht größer als die Abweichungen der später durch BRODE

[s. unten] bestimmten Wirkungsquerschnitte von den RAMSAUERschen) und zeigen damit, daß der Einfluß der kleinen Ablenkungen in diesem Geschwindigkeitsgebiete bei den betreffenden Gasen in der Tat unmerklich ist. Das wird weiterhin bewiesen durch die Unabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts vom Gasdruck in diesem Geschwindigkeitsbereich:

die sich häufende Wirkung kleiner Ablenkungen müßte offenbar mit zunehmendem Druck stärker werden. Eine vielleicht hierdurch verursachte Zunahme des Wirkungsquerschnitts mit dem Druck ist bei 64 Volt nach RAMSAUER bereits deutlich festzustellen.

Feinere Anzeichen lassen nach RAMSAUER kleine Ablenkungen schon in der Nähe der Kurvenmaxima vermuten, und zwar anscheinend bei um so kleineren Geschwindigkeiten, je schwerer das Edelgas ist. Die Maxima der Wirkungsquerschnitte liegen nach RAMSAUER bei

He Ne A Kr X
3,2 25 13,2 11,3 6,4 Volt.

Die ferner in Abb. 3a und 3b eingetragenen Kurven für H₂ und N₂ geben Stoßquerschnitte nach Bestimmungen von LENARD (a. a. O.), MAYER (a. a. O.) und ROBINSON¹⁾. Hier schlossen die Autoren auf ein Einmünden in einen endlichen Wert bei kleinsten Geschwindigkeiten. Zwei Bestimmungen des Wirkungsquerschnitts durch RAMSAUER, in den Abbildungen durch Pfeile kenntlich gemacht, fallen auch hier innerhalb der Meßgenauigkeit auf die Kurve des Stoßquerschnitts.

Sie stimmen jedoch nicht überein mit den von BRODE²⁾ erhaltenen Ergebnissen. BRODE hat nach der Methode von RAMSAUER in A und He nahezu gleiche Ergebnisse wie RAMSAUER gefunden. Ferner erhielt er in CH₄ eine

1) J. ROBINSON, Ann. d. Phys. Bd. 31, S. 769. 1920.

2) R. B. BRODE, Phys. Rev. Bd. 23, S. 664. 1924; Bd. 25, S. 636. 1925.

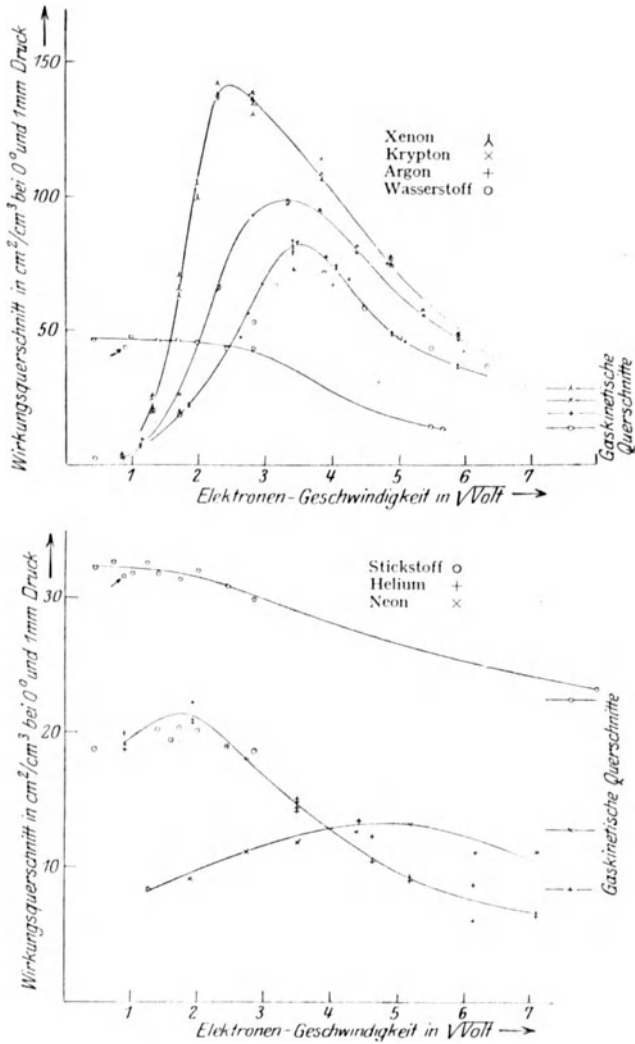


Abb. 3a u. 3b. Stoßquerschnitte und Wirkungsquerschnitte nach MAYER und RAMSAUER.

ähnliche Kurve mit scharfem Maximum bei etwa 7,5 Volt, während sie nach kleineren Geschwindigkeiten zu, soweit die Untersuchung reichte (bis etwa 2 Volt), stark abfällt. In H_2 , N_2 und CO ergeben sich nach BRODE Wirkungsquerschnitte, die von etwa 9 Volt abwärts bis zu den kleinsten untersuchten

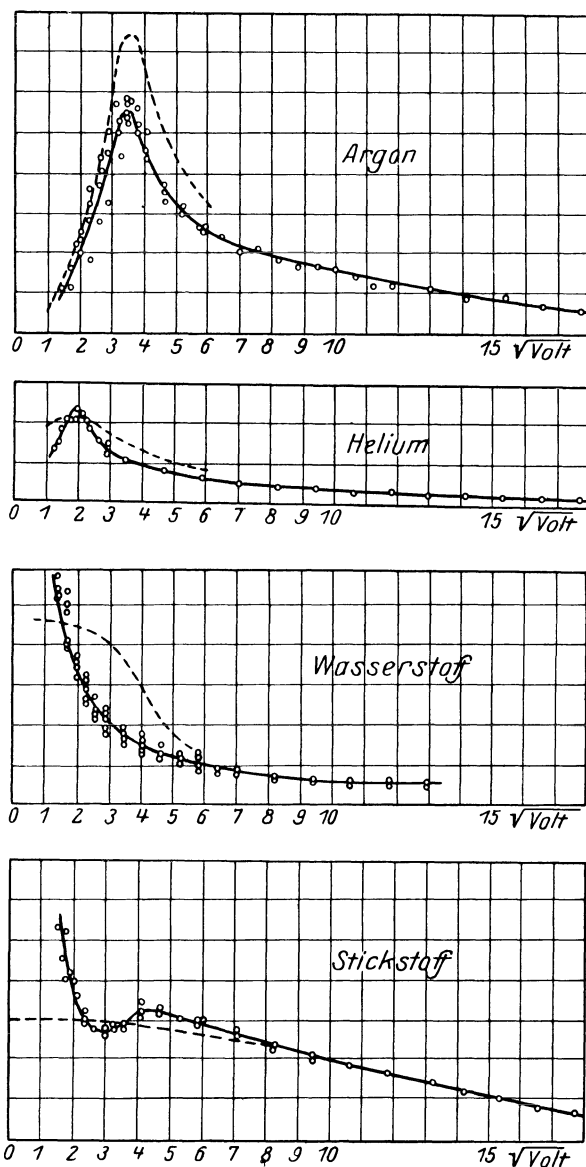


Abb. 4. Wirkungsquerschnitte nach BRODE.

gerufen wird. Die Kugel wird konzentrisch in 33 mm Abstand von einer 10 mm dicken Messingkugelschale umschlossen, die durch etwa 400 Kanäle von 2 mm Durchmesser radial durchbohrt wird. Diese ist wieder von einer Messinghalbkugel eng umschlossen, die als Auffangelektrode dient. Elektronen, die von Q ausgehen, erhalten zu ihrer Anfangsgeschwindigkeit durch ein zwischen Q und L

Geschwindigkeiten (2 Volt) steil anwachsen (vgl. Abb. 4; die gestrichelten Kurven sind diejenigen der Abb. 3). In N_2 und CO tritt bei etwa 18 Volt ein schwaches Maximum auf. Wenn sowohl diese Feststellungen als auch die oben erwähnten Ergebnisse von LENARD und MAYER über den Stoßquerschnitt als richtig anzusehen sind, so würde in diesen Fällen ein merklicher Unterschied zwischen Stoß- und Wirkungsquerschnitt bestehen, indem letzterer ein Zunehmen der kleinen Ablenkungen (außerhalb des eigentlichen Atomquerschnitts) mit zu Null abnehmender Elektronengeschwindigkeit anzeigt. Das würde auch theoretisch verständlich sein.

Zum Teil wird diese Anschauung weiter gestützt durch eine neue Arbeit von M. RUSCH¹⁾, der eine Untersuchung in dem Gebiet besonders kleiner Elektronengeschwindigkeiten durchgeführt hat. Die benutzte Apparatur wird durch das Bild der Abb. 5 schematisch dargestellt. Q ist eine Zinkkugel von 1 mm Radius; sie dient als Elektronenquelle, indem an ihr durch Bestrahlung mit Licht einer Quecksilberlampe ein lichtelektrischer Effekt hervor-

¹⁾ M. RUSCH, Phys. ZS. Bd. 26, S. 748. 1925.

angelegtes Feld Zusatzgeschwindigkeiten. Der Potentialabfall liegt im Kugelkondensator fast ganz in der Nähe der kleinen Kugel Q . Daher durchlaufen die von E aufgefangenen Elektronen den größten Teil des Weges zwischen Q und E mit konstanter Geschwindigkeit. Die Auffangelektrode E empfängt bei dieser Anordnung nur solche Elektronen, die radial laufen. Besteht ein Gasdruck, so werden nur diejenigen Elektronen E erreichen, die keine Ablenkung von ihrer Bahn erfahren. Durch Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilungskurve nach der Spannungsmethode zwischen E und L wird die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen ermittelt. Aus der Aufnahme von Meßreihen bei verschiedenen Drucken und Geschwindigkeiten der Elektronen ergibt sich die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von der Geschwindigkeit. Untersucht wurden die Gase A, Kr, Ne und H_2 bei Voltgeschwindigkeiten, die zwischen 2 und 0,2 Volt liegen. Die bei 2 Volt erhaltenen Werte stimmen mit denen von RAMSAUER und BRODE angenähert überein. In Argon und Krypton ergibt sich ein Minimum des Wirkungsquerschnitts bei 0,7 bzw. 1,1 Volt. (Nach der Methode von SPONER und MINKOWSKI [s. weiter unten] hatte SPONER in diesem Voltbereich kein Minimum gefunden.) Während somit RUSCHS Resultate in den schweren Edelgasen für eine Zunahme der (vermutlich kleinen) Ablenkungen beim Übergang zu sehr kleinen Geschwindigkeiten sprechen, sinkt nach ihm im Neon und im Wasserstoff der Wirkungsquerschnitt von 2 Volt an bis zu einigen Zehntel Volt, d. h. bis zu der kleinsten untersuchten Elektronengeschwindigkeit. Vielleicht liegt in diesen Gasen ein Wiederanstieg bei noch kleineren Voltwerten.

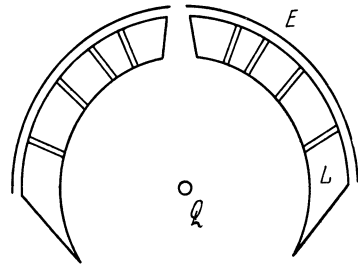


Abb. 5. Anordnung von RUSCH zur Bestimmung von Wirkungsquerschnitten.

Ferner ist von BRODE¹⁾ eine Untersuchungsmethode angegeben, die sich wegen ihrer Einfachheit besonders für die Untersuchungen bei höherer Temperatur eignet. Sie ist von BRODE auf die Dämpfe von Quecksilber und Kadmium angewandt worden. Der Apparat ist in Abb. 6 skizziert. Die Elektronenquelle ist der Glühdraht F . Die Elektronen werden durch das zwischen D und F liegende Feld beschleunigt. Sie durchlaufen den scheibenförmigen Raum zwischen den Platten D und erreichen die ringförmige Auffangelektrode R , soweit sie nicht durch Zusammenstöße abgelenkt werden. Die abgelenkten Elektronen werden von D aufgefangen. Die Methode erwies sich als gut brauchbar. Für Argon bestätigte der Verfasser RAMSAUERS und seine eigenen mit RAMSAUERS Methode erhaltenen Werte. Für Quecksilber, Zink und Kadmium ergab der Verlauf des Wirkungsquerschnitts im allgemeinen einen Anstieg des Wirkungsquerschnitts mit abnehmender Voltgeschwindigkeit zwischen 50 Volt und dem kleinsten untersuchten Voltwert von etwa 0,5 Volt. Der Kurvenverlauf läßt sich angenähert durch eine Hyperbel wiedergeben. Eine schwache Abweichung läßt sich bei Kadmium in der Gegend von 4 Volt und bei Quecksilber bei etwa 3 Volt feststellen. Bei dem geschilderten Stand der Unter-

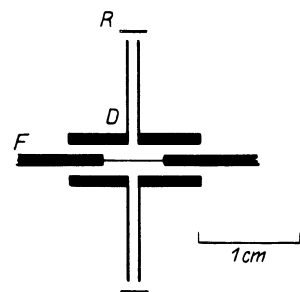


Abb. 6. Anordnung von BRODE zur Messung von Wirkungsquerschnitten in Metaldämpfen.

¹⁾ R. B. BRODE, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 109, S. 397. 1925.

suchungen scheinen weitere Messungen bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten besonders in einatomigen Gasen wünschenswert.

Indirekte Methoden zur Untersuchung der freien Weglänge sind von ÅKES-SON¹⁾, HERTZ²⁾ sowie von MINKOWSKI und SPONER³⁾ gegeben. Die HERTZsche Methode bezweckt, das Verhältnis der Stoßquerschnitte zweier Gase zu bestimmen. Sie beruht auf der Voraussetzung, daß die Elektronen bei den Zusammenstößen mit den Gasatomen praktisch keine Energie verlieren, und daß die Bewegung der Elektrizitätsmengen in einem Gefaße von gegebenen Dimensionen unter vorgeschriebenen äußeren Bedingungen von der Art und dem Druck des Gases nur insofern abhängt, als dadurch die freie Weglänge der Elektronen bestimmt wird; man wird dann in verschiedenen Gasen, wenn den vom Glühdraht ausgehenden Elektronen eine einheitliche Geschwindigkeit erteilt ist, gerade dann gleiche Stromstärken erhalten, wenn die Gasdrucke sich umgekehrt wie die Stoßquerschnitte bei der betreffenden Geschwindigkeit verhalten. Um nicht durch Schwankungen in der Stärke des vom Glühdraht ausgehenden Elektronenstroms gestört zu werden, bestimmte HERTZ denjenigen Bruchteil dieses Stromes, der infolge der Zusammenstöße mit den Gasatomen auf seitlich angebrachte Auffänger gelangte. HERTZ untersuchte nach diesem Verfahren das Verhältnis der Stoßquerschnitte von A und Ne im Geschwindigkeitsgebiete von 1—20 Volt. Die Ergebnisse stimmen, soweit man es verlangen kann, mit denen von RAMSAUER überein.

Die Methode von MINKOWSKI und SPONER (a. a. O.), die nur qualitative Resultate ergibt, beruht auf folgender Überlegung. Im Vakuum erhält man bei Aufnahme von Charakteristiken der Glühelctronenemission Kurven, deren Anstieg mit wachsender Spannung durch die Raumladungsverhältnisse gegeben ist. Im gaserfüllten Raum wird unter der Einwirkung der vielfachen Reflexion der Elektronen an den Molekülen die Raumladung größer sein und die Sättigung

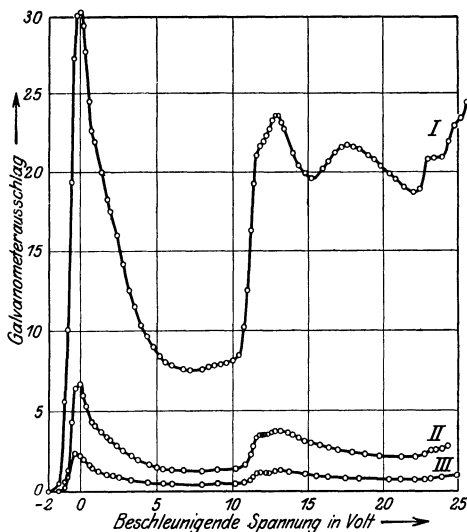


Abb. 7. Einfluß der Anomalie der freien Weglänge der Elektronen auf die Stromspannungskurve.

daher später eintreten. Ist nun die freie Weglänge der Elektronen bei kleineren Elektronengeschwindigkeiten wesentlich größer als bei höheren, so wird bei ersteren die Stoßzahl und daher die Raumladung kleiner sein als im letzten Falle. Lassen wir also Elektronen mit schrittweis gesteigerter Geschwindigkeit in einen Raum eintreten, in dem eine sehr kleine Potentialdifferenz die Elektronen zu einer Sammelelektrode treibt, so wird bei den Voltwerten, bei denen eine große freie Weglänge vorliegt, die Raumladung klein und der Strom groß sein. Als Beispiel von Kurven, die von MINKOWSKI und SPONER in Argon erhalten wurden, möge Abb. 7 dienen. Der steile Anstieg bei kleinen Voltwerten (der Beginn des Anstiegs bei der verzögernden Spannung — 1,5 Volt ist durch die

¹⁾ N. ÅKES-SON, Lunds Univ. Arsskrift Bd. 12, Nr. 11, S. 29. 1916.

²⁾ G. HERTZ, Physica Bd. 2, S. 87. 1922; Proc. Amsterdam Bd. 25, S. 90. 1922.

³⁾ R. MINKOWSKI u. H. SPONER, ZS. f. Phys. Bd. 15, S. 399. 1923.

Anfangsgeschwindigkeit der Glühelektronen sowie durch Kontaktpotentialdifferenzen bedingt; s. Ziff. 6) ist hervorgerufen durch das normale Ansteigen des Glühelektronenstroms mit wachsender Spannung und nähert sich wegen der großen freien Weglänge der Elektronen der Vakuumcharakteristik. Durch das Absinken der freien Weglänge der mit wachsender Spannung schneller werdenden Elektronen kommt dann der steile Abfall zustande. Der zweite steile Anstieg sowie die späteren kleinen Maxima liegen bei den Voltwerten, bei denen die Elektronen beim Zusammenstoßen mit den Atomen ihre kinetische Energie einbüßen, indem sie an den Atomen Quantensprünge anregen (s. hierüber Ziff. 7, wo auch auf diese Resultate Bezug genommen wird). Da hier die Elektronen also wieder ganz langsam werden, so muß mit ihrer dadurch vergrößerten freien Weglänge der Strom jäh ansteigen. Beim Krypton und Xenon haben die benannten Autoren auf diese Weise vor RAMSAUER die Weglängen-anomalie der Elektronen qualitativ nachgewiesen.

H. SPONER¹⁾ ist in einer weiteren Arbeit durch Anwendung dieser Methode zu dem Schluß gekommen, daß eine weitere Zunahme der freien Weglänge in A, Kr und X mit kleiner werdender Elektronengeschwindigkeit bis zu 0,1 oder 0,2 Volt erfolgt. Wiederum erscheint es möglich, daß sowohl diese als auch die von RUSCH erhaltenen Ergebnisse richtig sind. RUSCH hat Wirkungsquerschnitte gemessen, während in der SPONER-MINKOWSKISCHEN Methode sich vor allem der Gang des Stoßquerschnittes bemerkbar macht. Die kleinen Ablenkungen werden den Umwegfaktor der Elektronen und damit die Raumladung nicht wesentlich vergrößern. Ferner hat GLOCKLER²⁾ diese Methode angewandt und im CH₄ (vor BRODE) qualitativ die starke Durchlässigkeit für langsame Elektronen nachgewiesen. Das Verfahren hat sich also als brauchbar erwiesen, es darf aber nur mit Vorsicht angewandt werden. Schlüsse auf eine Zunahme der freien Weglänge mit abnehmender Geschwindigkeit sind nur bei sehr starker Ausbildung der Maxima und Minima erlaubt, da, wie in Ziff. 5 ausgeführt, nach einer Rechnung von G. HERTZ die Fortschritts-geschwindigkeit von Elektronen im elektrischen Feld, selbst bei Konstanz der freien Weglänge, mit wachsender Elektronengeschwindigkeit abnimmt. Die Schlüsse von MINKOWSKI³⁾, der in den Dämpfen von Cd und Hg auf eine geringe Zunahme der freien Weglängen der Elektronen bei kleinsten Geschwindigkeiten schloß, scheinen daher nicht berechtigt. Die Beobachtungen sind vielmehr wohl nach HERTZ zu erklären.

Im Prinzip ganz ähnlich wie die Methode von SPONER und MINKOWSKI verfährt die viel ältere Untersuchung von ÅKESSON (a. a. O.). Sie besteht in einer Messung der Abhängigkeit der Zahl von Elektronen, die einen metallisch geschützten langgestreckten feldfreien, mit Gas von verschiedenem Druck erfüllten Raum passiert, in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Elektronen. ÅKESSON erhielt in einigen mehratomigen Gasen Kurven, die qualitativ denen von SPONER und MINKOWSKI erhaltenen ähnlich sehen, nur sind die entsprechenden Maxima und Minima sehr viel schwächer. Da er mit einer viel schwächeren Elektronenquelle (lichtelektrische Auslösung an einer Metallplatte) arbeitete, so wäre bei ihm nicht so sehr an Beeinflussung der Raumladung als an einen Diffusionseinfluß wie bei HERTZ zu denken. In der Tat hat ÅKESSON zuerst von allen Autoren auf den Fall einer zunehmenden Durchlässigkeit von Gasen mit abnehmender Geschwindigkeit der Elektronen hingewiesen. Wenn trotzdem seine Versuche an letzter Stelle genannt werden, so geschieht

¹⁾ H. SPONER, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 249. 1923.

²⁾ G. GLOCKLER, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 10, S. 155. 1924; Bd. 11, S. 74. 1925.

³⁾ R. MINKOWSKI, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 258. 1923.

dies, weil die Deutung seiner Ergebnisse noch recht ungewiß erscheint [s. H. F. MAYER¹⁾].

Auf sehr indirekte Weise haben TOWNSEND und BAILEY²⁾ aus ihren Experimenten über seitliche Diffusion von Elektronen im elektrischen Feld Wirkungsquerschnitte berechnet. Die Ergebnisse stimmen nur zum Teil mit den nach den bisher genannten Methoden gewonnenen überein. Theorie und Experimente eignen sich nach dem in der Einleitung Gesagten nicht zur Besprechung im Rahmen dieses Kapitels³⁾.

3. Die theoretische Bedeutung des Ramsauereffektes. Die vom Standpunkte der klassischen Theorie aus unverständliche Tatsache, daß ein langsames Elektron gewisse Atome glatt durchdringt, ohne durch die starken inneratomaren Kraftfelder aus seiner Bahn abgelenkt zu werden, muß als eine wesentliche Äußerung der Quantenmechanik im Gegensatz zur klassischen Mechanik angesehen werden. Man kann ein Verständnis dieses Verhaltens aus folgender Überlegung gewinnen: Nach der klassischen Theorie besteht für ein durch das Kraftfeld eines Atoms abgelenktes Elektron ein inniger Zusammenhang zwischen der Ablenkung einerseits und der Strahlung andererseits, welche das Elektron beim Durchlaufen dieser Bahn entsendet. Insbesondere wird das Elektron nur dann keine Strahlung entsenden, wenn es unabgelenkt bleibt. Man wird nun korrespondenzmäßig erwarten, daß ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Bewegung bzw. Bahnkrümmung einerseits und Ausstrahlung andererseits auch quantenmechanisch besteht. Lassen wir nun aber ein sehr langsames Elektron auf ein Atom zulaufen, welches — wie ausdrücklich vorausgesetzt werden soll — nicht ionisiert ist und keine Elektronenaffinität besitzt, so wird das Elektron quantentheoretisch nicht mehr Energie ausstrahlen können, als es an kinetischer Energie besitzt; seine potentielle Energie in bezug auf den Atomkern kann nicht mit zur Ausstrahlung verwandt werden, da wir annehmen, daß eine Anlagerung des Elektrons an das Atom nicht möglich ist. Im Grenzfall eines unendlich langsam bewegten Elektrons gibt es also gar keine Ausstrahlung mehr, und man schließt nach unserer korrespondenzmäßigen Überlegung, daß dann auch keine Ablenkung eintreten kann. HUND⁴⁾, der diese Auffassung erörtert hat, nahm an, daß ein freies Elektron nur dann eine Ablenkung erfährt, wenn es einen Quantensprung mit Aussendung von Strahlung macht; dagegen sollen die „stationären“ Bahnen des Elektrons stets geradlinig sein, auch dann, wenn sie durch das Kraftfeld im Innern eines Atoms hindurchführen. Nach BORN und JORDAN⁵⁾ scheint es den allgemeinen quantentheoretischen Grundsätzen angemessener, der stationären Bahn selbst eine Krümmung zuzuschreiben, welche mit der im Mittel von Bahnen dieser Art quantentheoretisch ausgestrahlten Energie ähnlich zusammenhängt, wie die Krümmung einer klassischen Bahn mit ihrer Strahlung.

Nach dem oben Gesagten muß man erwarten, daß die Ablenkung, welche die in einem bestimmten Abstand von einem Atom vorbeifliegenden Elektronen erfahren, mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit schließlich Null wird. Trotzdem kann nicht gefolgert werden, daß auch der Wirkungsquerschnitt der Atome

¹⁾ H. F. MAYER, Dissert. Heidelberg 1920.

²⁾ J. S. TOWNSEND u. V. H. BAILEY, Phil. Mag. Bd. 42, S. 873. 1921; Bd. 43, S. 593, 1127. 1922; Bd. 44, S. 1033. 1922; Bd. 46, S. 657. 1923; vgl. auch M. F. SKINNER, ebenda Bd. 44, S. 994. 1922; H. L. BROSE, ebenda Bd. 50, S. 536. 1925.

³⁾ Weitere Literatur zu Ziff. 1, 2: (Zusammenfassende Darstellungen) R. SEELIGER, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik Bd. 16, S. 19. 1919; W. BOTHE, ebenda Bd. 20, S. 46. 1923; R. MINKOWSKI u. H. SPONER, Ergebn. d. ex. Naturwiss. Bd. 3, S. 67. 1924.

⁴⁾ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 13, S. 241. 1923.

⁵⁾ M. BORN u. P. JORDAN, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 479. 1925.

für langsamste Elektronen zu Null werden müsse. Klassisch würde nämlich dieser Wirkungsquerschnitt für langsamste Elektronen unendlich groß werden. Auch weit entfernte Elektronen werden von einem Atom angezogen werden infolge der Polarisation, welche sie an dem Atom hervorrufen¹⁾ und folglich nach der klassischen Theorie auch merklich abgelenkt, wenn sie hinreichend langsam sind. Indem wir diese Verhältnisse in der oben erläuterten Weise in die Quantenmechanik übersetzen, kommen wir zu der Folgerung, daß auch hier ein unendlich großer Wirkungsquerschnitt für unendlich langsame Elektronen möglich ist. Man muß sich dabei vorstellen, daß zwar die Ablenkung für die nahe am Atom vorbeifliegenden Elektronen praktisch Null, aber gerade für entferntere Elektronenbahnen wieder merklich²⁾ wird, indem diese eine sehr schwache, aber über einen langen Weg erstreckte Krümmung erhalten.

4. Zusammenstöße sehr langsamer Elektronen mit Atomen und Molekülen. Die Kenntnis der freien Weglänge der Elektronen gibt uns Aufschluß über die Zahl der Zusammenstöße mit den Elektronen und Molekülen, jedoch nicht über die Art der Zusammenstöße. Hierüber sind wiederum indirekte Schlüsse möglich aus dem Erscheinungsgebiet der Gasentladung und auch der Elektrolyse, sowie direkte durch entsprechende Einzeluntersuchungen. Wir entnehmen aus den Ergebnissen der Gasentladung und Elektrolyse vorläufig nur die Tatsache, daß wir zu unterscheiden haben zwischen solchen Atomen und Molekülen, die mit langsamen Elektronen gewissermaßen reagieren, d. h. sie zu ihrem Elektronenbestand hinzuaddieren und dadurch negative Ionen bilden können, und solchen, die in ihrem Normalzustand keine Elektronen anzulagern vermögen. Die ersteren besitzen eine Elektronenaffinität, die letzteren nicht. Der Schluß liegt nahe, daß bei Zusammenstößen von sehr langsamen freien Elektronen mit Atomen ohne Elektronenaffinität nur eine Reflexion in Frage kommen kann, während bei den elektroaffinen Gasen Anlagerung der Elektronen unter Bildung negativer Ionen neben Reflexion auftreten wird. Wir kommen auf diesen Bindungsprozeß später zurück. Der Nachweis der Reflexion langsamer Elektronen an Gasmolekülen wurde von FRANCK und HERTZ³⁾ mit folgender Versuchsanordnung erbracht (Abb. 8):

Die vom Glühdraht *D* ausgehenden Elektronen werden durch ein elektrisches Feld zwischen *D* und dem Netz N_1 beschleunigt und treten durch die Maschen in den allseitig metallisch geschützten Raum *S* ein. Die Metallwände von *S* befinden sich dabei auf dem gleichen Potential mit dem Netz N_1 . Der Gasdruck wird so einreguliert, daß die freie Weglänge größer als der Abstand *D* — *P*, aber mehrmals kleiner als die nächste Entfernung von N_1 zu den Seitenwänden und dem Deckel von *S* ist. Elektronen, die aus dem Raume *S* zurückgeworfen werden, können daher nicht

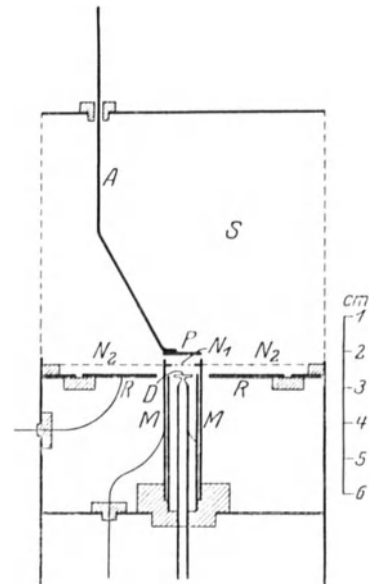


Abb. 8. Anordnung von FRANCK und HERTZ zum Nachweis der Reflexion langsamer Elektronen an Gasmolekülen.

¹⁾ Auf die Bedeutung dieser Polarisation für den Wirkungsquerschnitt der Atome ist von F. ZWICKY (Phys. ZS. Bd. 24, S. 171. 1923) hingewiesen worden.

²⁾ Hierauf sind wir von Herrn N. BOHR hingewiesen worden.

³⁾ J. FRANCK u. G. HERTZ, Ber. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 373. 1913.

an den Metallteilen, sondern nur an den Gasmolekülen reflektiert sein, wenn die Hilfselektrode P durch einen Schliff zur Seite gedreht ist. Zur größeren Sicherheit waren alle Metallteile berußt, was nach den Erfahrungen von O. v. BAEYER¹⁾ die Reflexion an den Metallwänden verhindert. Zur Untersuchung der aus dem Raum S zurückgeworfenen Elektronen diente der durch das Platindrahtnetz N_2

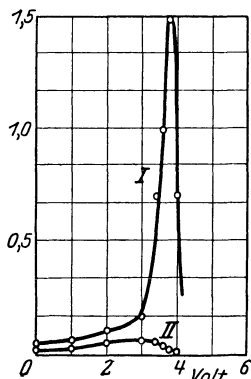


Abb. 9. Kurve I: Geschwindigkeitsverteilung der Primärelektronen in Helium.
Kurve II: Geschwindigkeitsverteilung (scheinbare) der reflektierten Elektronen.

und die ringförmige Auffangplatte R gebildete Kondensator; in ihm wird nach der Methode des elektrischen Gegenfeldes die Energieverteilung der reflektierten Elektronen gemessen. Die Energieverteilung der Primärelektronen wurde wieder nach der Methode des elektrischen Gegenfeldes zwischen der Hilfselektrode P und dem Netz N_1 gemessen, wobei nunmehr natürlich P_1 in einem möglichst kleinen Abstand unmittelbar vor dem Netz N_1 stand.

Abb. 9 gibt ein Beispiel der in Helium bei 0,083 mm und einer beschleunigenden Spannung von 4 Volt gewonnenen Resultate. Der Kurvenzug I gibt die Geschwindigkeitsverteilung der Primärelektronen, Kurvenzug II die (scheinbare) der reflektierten Elektronen. Letztere ist stark entstellt, da die reflektierten Elektronen im allgemeinen schief durch das Netz hindurchtreten und somit zum größten Teile durch eine wesentlich kleinere Potentialdifferenz gehindert werden, den Ring R zu erreichen, als ihrer Voltgeschwindigkeit entspricht. Berechnet man überschlagsmäßig die Zahl der Elektronen, die bei gegebenem Primärstrom den Ring erreichen sollten, wenn jeder Zusammenstoß eines Elektrons mit einem Heliumatom zur Reflexion führt, so sieht man, daß dieser Wert gut mit dem gemessenen übereinstimmt. Ferner ergibt eine rechnerische Entzerrung der gemessenen

Energieverteilung, daß die Kurve der Energieverteilung derjenigen der Primärelektronen sehr ähnlich ist. Man hat daraus zu schließen, daß der Energieverlust der Elektronen klein ist, verglichen mit der Energie, welche die Elektronen besitzen. Die Genauigkeit reicht jedoch nicht aus, um sicherzustellen, daß der Energieverlust nicht größer sein kann als einige Prozent. Wie nach der Besprechung der in anderen Gasen gewonnenen Resultate ausgeführt wird, genügt dies Resultat nicht zur Entscheidung der Frage, ob hier die Gesetze des elastischen Stoßes gelten.

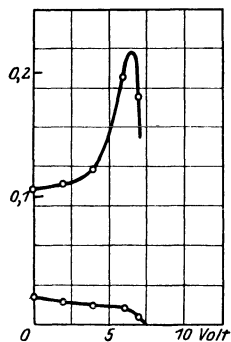


Abb. 10. Primäre und reflektierte Elektronen in Wasserstoff.

Abb. 10 zeigt das Resultat analoger Messungen in Wasserstoff. Hier weist die Kurve der reflektierten Elektronen geringe, aber typische Unterschiede gegenüber der im Helium gewonnenen auf, aus denen hervorgeht, daß die Energie der reflektierten Partikel im Mittel kleiner ist als die der primären. Ganz ähnliche Ergebnisse erhielt BAERWALD²⁾ in einer neueren Arbeit über das Verhalten des Wasserstoffs. Seine Versuchsanordnung unterscheidet sich von der besprochenen im wesentlichen nur dadurch, daß das Netz D sich nur vor dem Glühdraht befindet, während die ringförmige Auffangplatte keinen Netzschutz hat.

Noch viel stärker macht sich die Veränderung der Geschwindigkeitsverteilung in der Kurve der reflektierten Elektronen gegenüber der Kurve der

¹⁾ O. v. BAEYER, Phys. ZS. Bd. 13, S. 485. 1912.

²⁾ H. BAERWALD, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 829. 1925.

Primärelektronen bemerkbar bei den Untersuchungen von FRANCK und HERTZ über Sauerstoff. In diesem Fall ist die Reflexion insgesamt schwach und die Geschwindigkeitsverteilung der reflektierten Teilchen zeigt nur sehr kleine Voltgeschwindigkeiten an. Der damals von FRANCK und HERTZ und neuerdings (für H_2) von BAERWALD gezogene Schluß, daß die Reflexion an diesen zweiatomigen Gasen mit Energieverlust verbunden ist, und daß dieser Energieverlust mit wachsender Elektronenaffinität des Gases zunimmt, scheint uns nicht bündig; man hat nämlich auch daran zu denken, daß in dem Gase mit Elektronenaffinität im Bündel der primären Partikel sich in einem mit der Elektronenaffinität steigendem Maße negative Ionen befinden. Ihre Anwesenheit würde sich in der Geschwindigkeitsverteilung der Primärteilchen nicht bemerkbar machen, da die freie Weglänge der negativen Ionen immer noch größer ist, als der Abstand $D - P$, wohl aber würde sie einen starken Einfluß auf die Energieverteilung der reflektierten Teilchen haben müssen, da die negativen Ionen gleiche Masse haben, wie die getroffenen Moleküle, und infolgedessen merkliche Bruchteile ihrer kinetischen Energie bei den elastischen Zusammenstößen verlieren. In der Anordnung von BAERWALD (a. a. O.) kommt die Möglichkeit hinzu, daß negative Ionen, die den Elektronen beigemischt sind, im Bremsfeld, das sich bei ihm über den ganzen Reflexionsraum hin erstreckt, Zusammenstöße erleiden. Ihre Zahl kann für den Primärstrom und den Strom der reflektierten Partikel dann ebenfalls verschieden groß sein.

Dagegen verliert ein elastisch stoßendes Elektron nur einen kleinen Bruchteil seiner Energie; bei seiner Berechnung haben wir zu bedenken, daß die kinetische Energie des Elektrons sehr groß gegenüber derjenigen der Gasmoleküle ist. Z. B. haben im Falle der abgebildeten Heliumkurven die Elektronen 4 Volt durchfallen, während die Wärmebewegung der Atome bei Zimmertemperatur einer mittleren Energie von 0,03 Volt entspricht. Daher dürfen wir die Geschwindigkeiten der Atome vor dem Stoß vernachlässigen. Die Geschwindigkeit des Atoms nach dem Stoß sei v' ; φ sei der Winkel, den die Bahn des Elektrons vor dem Stoß mit der Bahn nach dem Stoß bildet; v_1, v_2 seien die Geschwindigkeiten des Elektrons vor und nach dem Stoß, die beide angenähert gleich, etwa gleich v sind. Der Energiegewinn des Atoms beim Stoß und damit der Energieverlust des Elektrons ist dann, wie sich aus dem Impulssatz ergibt,

$$\frac{M v'^2}{2} = \frac{m^2}{2M} (v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos \varphi) = \frac{m^2}{M} v^2 (1 - \cos \varphi), \quad (4)$$

wobei M die Atommasse ist. Da nun, wie eine einfache geometrische Betrachtung zeigt, nach einem elastischen Stoß zwischen Kugeln jede Richtung gleich wahrscheinlich ist, so wird man als mittleren Energieverlust bei einer großen Anzahl von Stößen ansetzen

$$\frac{m}{2} v^2 \cdot \frac{m}{M} \int_0^\pi (1 - \cos \varphi) \sin \varphi d\varphi = 2 \frac{m}{M} \cdot \frac{m}{2} v^2 = k \cdot \frac{m}{2} v^2. \quad (5)$$

Setzen wir die Werte von $m = 0,9 \cdot 10^{-27}$ g für ein Elektron und $M = 6,55 \cdot 10^{-24}$ g für ein He-Atom ein, so erhalten wir, daß das Elektron beim elastischen Stoß an das Atom den $2,9 \cdot 10^{-4}$ ten Teil der vor dem Stoß vorhandenen Energie übertragen wird.

Wegen der Kleinheit des Energieverlustes, den ein Elektron hiernach beim elastischen Stoß erfährt, war es daher notwendig, genauere Methoden zu be-

nutzen, um nachzuweisen, daß die Größenordnung des tatsächlichen Energieverlustes die berechnete nicht übersteigt. Sie beruhen darauf, daß man untersucht, ob der Energieverlust merklich wird, wenn man eine große Häufung der Zusammenstöße zuläßt. FRANCK und HERTZ¹⁾ benutzten dazu die durch Abb. 11 dargestellte Anordnung.

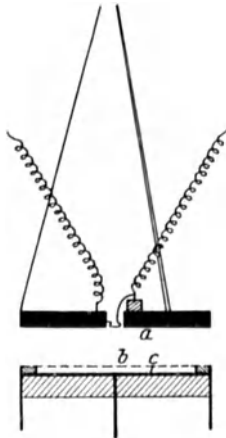


Abb. 11. Anordnung von FRANCK und HERTZ zur Messung des Energieverlustes von Elektronen beim Stoß.

Die Elektronenquelle ist ein Glühdraht, der im Zentrum einer Metallplatte *a* sitzt. Diese läßt sich mittels einer durch einen Schriff bedienten Aufhängung parallel zu sich selbst und zu den Auffangkäfig *bc* verschieben. Der Druck ist so gewählt, daß die durch das Netz in den Auffänger tretenden Elektronen zwischen Netz und Auffangeplatte möglichst keine Zusammenstöße machen. Die Messung besteht in der Aufnahme der Energieverteilung der Elektronen in Abhängigkeit vom Abstand *a*—*b*, wobei zwischen *a* und *b* eine konstante, die Elektronen beschleunigende Spannung gelegt wird.

Abb. 12 gibt diese Energieverteilung in Helium von 1,3 mm Druck bei einer beschleunigenden Spannung von 18 Volt wieder. Der Abstand des Glühdrahtes von der Platte betrug 4 mm bei der Kurve *I* und 18 mm bei der Kurve *II*, so daß die Abstandsänderung zwischen den beiden Meßreihen das 13fache der mittleren freien Weglänge der Elektronen bei diesem Druck betrug. Man sieht, daß die Kurvenform in beiden Fällen fast die gleiche ist. Dabei hat man zu bedenken, daß die Vermehrung der Zahl der Zusammenstöße bei Aufnahme der Kurve *II* gegenüber Kurve *I* eine ungeheuer große ist wegen der vielfachen Reflexionen, die die Elektronen erfahren. Wir kommen hierauf weiter unten zurück. Als Kurve *III* ist ein Linienzug gestrichelt eingezeichnet, der bis auf ganz kleine Ablenkungen mit Kurve *I* und *II* identisch ist. Er dient zum Nachweis dafür, daß die scheinbare Energieverteilung bei den gemessenen Kurven sich sehr gut durch die Annahme wiedergeben läßt, daß die Elektronen mit einer einheitlichen Geschwindigkeit am Drahtnetz ankommen, während die Geschwindigkeitsrichtung gleichmäßig über alle Winkel einer Halbkugel verteilt ist. Die gestrichelte Kurve stellt die unter diesen Bedingungen theoretisch zu erwartende Kurve dar, wenn alle Elektronen als 17-Voltstrahlen in den Kondensator eintreten.

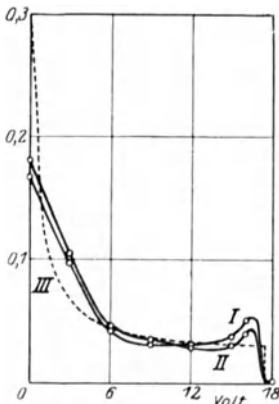


Abb. 12. Geschwindigkeitsverteilung von Elektronen in Helium nach Zusammenstößen.

Diese Tatsache ergibt sich aus einer Rechnung von G. HERTZ²⁾, die wir hier durchführen wollen. Wir bezeichnen mit *v* die Geschwindigkeit der Elektronen, mit *v_x* die Geschwindigkeit in der *x*-Richtung senkrecht zur Netzfläche und mit *φ* den Winkel der Bewegungsrichtung mit der *x*-Richtung. Dann ist $\cos \varphi = v_x/v$. Die Zahl der Elektronen, deren Bahnrichtung mit der *x*-Achse einen Winkel zwischen *φ* und *φ* + *dφ* bildet, ist

$$N(\varphi) d\varphi = N \sin \varphi d\varphi. \quad (6)$$

¹⁾ J. FRANCK u. G. HERTZ, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 613. 1913.

²⁾ G. HERTZ, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 19, S. 268. 1917.

Die Zahl der Elektronen, deren Geschwindigkeitskomponente in der x -Richtung zwischen v_x und $v_x + dv_x$ liegt, ist

$$N(v_x)dv_x = N \cdot \frac{dv_x}{v}. \quad (7)$$

Die Potentialdifferenz P , die ein Elektron dank seiner kinetischen Energie $\frac{1}{2} m v_x^2$ noch zu überwinden vermag, ist $P \cdot e$. Ersetzen wir v_x durch P , so ist die Zahl der Elektronen, die eine Gegenspannung, die zwischen P und $P + dP$ liegt, gerade noch zu überwinden vermögen:

$$N(P)dP = \frac{NdP}{2\sqrt{P \cdot V}}. \quad (8)$$

In der Gleichung bedeutet V die Voltgeschwindigkeit des Elektrons: $\frac{1}{2} m v^2 = Ve$. Die in den Kurven *I* und *II* aufgetragenen Größen sind aber nichts anderes als die Werte $N(P)/N$ als Funktion der entgegengeschalteten Spannung; ihre Übereinstimmung mit der Kurve

$$\frac{N(P)}{N} = \frac{1}{2\sqrt{P \cdot V}}, \quad (9)$$

in welcher $V = 17$ Volt gesetzt ist, zeigt daher, daß alle Elektronen eine Geschwindigkeit von 17 Volt besitzen und in allen möglichen Richtungen in den Kondensator eintreten. Die kleinen Abweichungen der Kurvenform zeigen nur an, daß noch eine schwache Vorzugsrichtung der Geschwindigkeiten in der x -Richtung vorliegt, und daß für die fast tangential zur Fläche des Netzes in den Kondensator eintretenden Elektronen wegen ihres langen Weges zur Auffangplatte von der Einwirkung von Zusammenstößen nicht vollkommen abzusehen ist. Die Differenz zwischen der angelegten beschleunigenden Spannung und der somit gefundenen Geschwindigkeit der Elektronen ist vermutlich nicht reell; sie mag mit Kontaktpotentialdifferenzen im Kondensator ab oder bc zusammenhängen. Um von diesen Wirkungen frei zu sein, sind ja gerade je zwei Kurven in verschiedenem Abstände aufgenommen. Diese zeigen gegeneinander und gegen die Kurve *III* nur so geringe Differenzen, wie sie durch die schon besprochenen Fehlerquellen und durch nicht vollkommen auszuschließende Verunreinigung des Gases erklärt werden können. Wir dürfen also schließen, daß eine Zahl von Zusammenstößen, wie sie die Elektronen auf dem Weg von a nach b unter den angegebenen Bedingungen von Abstand, Druck usw. erfahren haben, keine die Beobachtungsfehler überschreitenden Energiedifferenzen gegenüber den frei fallenden Elektronen ergeben. Wegen Berechnung der Stoßzahl verweisen wir auf Ziff. 5. Hier genügt das Resultat, daß in unserem Falle die Stoßzahl im elektrischen Feld viele tausend Stöße betragen hat, ohne daß der Energieverlust merklich wurde.

Nachweisbar wird er bei Zusammenstößen von Elektronen mit Helium erst durch ein Verfahren, das in den nächsten Abschnitten bei der Anregung von Quantensprüngen durch Elektronenstoß näher besprochen wird, so daß hier nur einige Andeutungen genügen. Während, wie wir sehen, die langsamen Elektronen, die in nicht zu dichtem Heliumgas beschleunigt werden, praktisch die gleiche Geschwindigkeit erwerben wie die im Vakuum durch das gleiche Feld beschleunigten, zeigen die Elektronen von einer kritischen Geschwindigkeit an ein vollkommen anderes Verhalten. Sobald die kinetische Energie diejenige übersteigt, die genügt, um beim Zusammenstoß mit dem Helium einen Quantensprung eines Atoms anzuregen, treten Zusammenstöße auf, bei denen die kinetische Energie der Elektronen umgesetzt wird in innere Energie des Atoms. Die Stöße werden also unelastisch. Ist z. B. in der oben benutzten Anordnung

(Abb. 11) die Beschleunigungsspannung gleich oder wenig größer als die der kritischen Spannung, so verlieren die Elektronen gerade vor dem Netz ihre kinetische Energie und treten als Nullvoltstrahlen in den Kondensator ein.

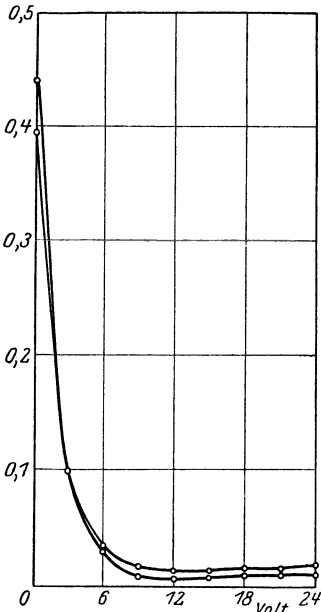


Abb. 13. Zur Erläuterung des Auftretens unelastischer Stöße.

Übersteigt die angelegte Spannung die kritische um einen festen Betrag V , so treten die Elektronen als V -Voltstrahlen durch das Netz hindurch.

Abb. 13 zeigt einen Fall, in dem die Beschleunigungsspannung 25 Volt die kritische Spannung 19,8 Volt um 5,2 Volt übertrifft. Man sieht, daß jetzt praktisch nur Elektronen mit Geschwindigkeiten bis etwa 6 Volt vorhanden sind. (Leicht deutbare Abweichungen der Kurvenform von der theoretischen sollen an dieser Stelle übergangen werden.)

Untersuchen wir nun die Elektronengeschwindigkeit als Funktion der beschleunigenden Spannung, so wird sie periodisch auf Null zurückgehen, wobei der Abstand der Perioden gleich der kleinsten Anregungsspannung wird. Wählen wir jetzt den Gasdruck so hoch, daß die vielfachen winzigen Energieverluste beim elastischen Stoß nicht mehr zu vernachlässigen sind, so muß der erste unelastische Stoß zu höheren Voltwerten rücken. Gleichzeitig wird auch die strenge Periodizität aufhören, da die Stoßzahlen auf dem jeweiligen Beschleunigungswege der Elektronen von 0 Volt bis 19,8 Volt von der elektrischen Feldstärke abhängig sind. Aus Gründen, die später zu besprechen sind, markieren sich nun besonders

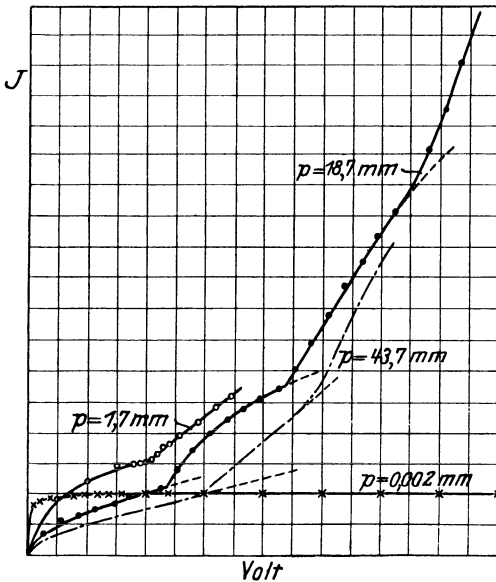


Abb. 14. Unstetigkeiten in den Stromspannungskurven in Helium infolge der unelastischen Zusammenstöße.

im Helium in gewöhnlichen Stromspannungskurven, die man z. B. zwischen einem Glühdraht und einer kalten Elektrode aufnimmt, die Voltwerte, bei denen die kritischen Geschwindigkeiten erreicht werden durch Unstetigkeiten in der Kurve. Diese werden also bei relativ niederen Drucken an den Stellen liegen, an denen die Beschleunigungsspannung ein ganzzahliges Vielfaches der Anregungsspannung ist. Mit wachsendem Druck wird die erste Unstetigkeit zu höheren Voltwerten sich verschieben, und die weiteren verlieren ihren streng periodischen Charakter.

Abb. 14, die einer Arbeit von **BENADE** und **COMPTON**¹⁾ entnommen ist, gibt ein Beispiel solcher Messungen, die den erwarteten Effekt deutlich zeigen. Eine Theorie, die die Bewegung der Elektronen in einem Gase ohne Elektronenaffinität bei Anwesenheit eines äußeren Feldes zu

¹⁾ J. M. **BENADE** u. K. T. **COMPTON**, Phys. Rev. Bd. 11, S. 184. 1918.

berechnen gestattet, muß es erlauben, aus diesen Verschiebungen den mittleren Energieverlust beim Stoß zu berechnen. HERTZ¹⁾ und später BENADE und COMPTON haben solche Rechnungen durchgeführt, die aber, wie HERTZ¹⁾ neuerdings gezeigt hat, auf zu idealisierten Annahmen beruhen, um eine Auswertung zu gestatten. Eine teilweise Neuberechnung ist jedoch nach einer neuen theoretischen Untersuchung von HERTZ möglich, auf die wir ausführlich in Ziff. 5 eingehen. Ihre Anwendung auf unseren Fall ergibt für den oben eingeführten Koeffizienten k des mittleren Energieverlustes [Gleichung (5)] Werte, die je nach den verschiedenen benutzten Verschiebungen zwischen $k = 3 \cdot 10^{-4}$ und $k = 1,2 \cdot 10^{-4}$ schwanken, während nach der obigen Rechnung theoretisch $k = 2,9 \cdot 10^{-4}$ zu erwarten wäre. Als freie Weglänge ist dabei der sich aus den RAMSAUERSCHEN Werten ergebende Mittelwert genommen. Danach erfolgt der Stoß zwischen langsamen Elektronen und Heliumatomen zum mindesten sehr angenähert nach den Gesetzen des elastischen Stoßes. Die Summe der Erfahrungen über Zusammenstöße der Elektronen mit anderen Edelgasen und mit Metaldämpfen zeigt, daß bei allen Gasen und Dämpfen ohne Elektronenaffinität die Stöße der sehr langsamen Elektronen ebenfalls elastisch erfolgen. Nur ist bei diesen schwereren Gasen, bei denen nach dem Impulssatz die Energieverluste beim elastischen Stoß noch wesentlich kleiner werden als beim Helium, die Stoßhäufung nicht so weit geführt worden, daß man die kleinen Energieverluste nachweisen konnte. Mancherlei experimentelle Unterlagen zu dem hier Behaupteten finden sich in den Abschnitten über Anregung von Quantensprüngen durch Elektronenstoß.

Wir wollen nun noch kurz darauf eingehen, daß den eben besprochenen Messungen analoge Untersuchungen durchgeführt sind über die Bewegung von Elektronen im elektrischen Feld bei Zusammenstößen mit mehratomigen Gasen mit Elektronenaffinität. Leider hat sich bisher aus ihnen ebensowenig wie aus den besprochenen Untersuchungen über elastische Reflexion eine Entscheidung der schon oben erörterten Frage ergeben, ob Reflexion mit Energieverlust an solchen Molekülen vorkommt, oder ob der Energieverlust nur ein scheinbarer ist, der durch das Auftreten von negativen Ionen vorgetäuscht wird. Als ein Beispiel solcher Versuche bringen wir Resultate von FRANCK und HERTZ²⁾, die mit der Versuchsanordnung der Abb. 11 erhalten sind, wenn statt Helium Wasserstoff oder Sauerstoff sich in der Apparatur befindet. Die Kurven sind in gleicher Weise zu lesen wie oben. Abb. 15 zeigt die Energieverteilung zweier in Wasserstoff aufgenommenen Kurven, zwischen denen die Änderung des Abstandes vom Glühdraht zum Netz das Achtfache der mittleren freien Weglänge beträgt. Sie zeigt eine Verminderung der Maximalenergie um 2 Volt an. Abb. 16 zeigt, daß bei entsprechenden Kurven in Sauerstoff der scheinbare Energieverlust noch wesentlich größer ist.

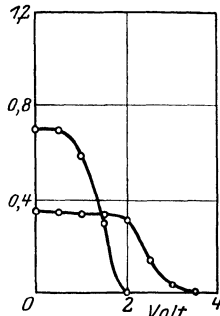


Abb. 15. Energieverteilung von Elektronen in Wasserstoff.

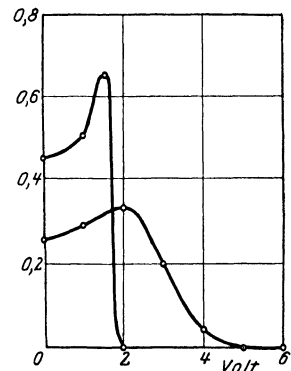


Abb. 16. Energieverteilung von Elektronen in Sauerstoff.

¹⁾ G. HERTZ, Verh. d. Dtsch. phys. Ges. Bd. 19, S. 268, 1917; ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 298. 1925; vgl. auch A. D. FOKKER, Physica Bd. 5, S. 334. 1925.

²⁾ J. FRANCK u. G. HERTZ, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 613. 1913.

Bei der Deutung haben wir zu bedenken, daß bei dieser Versuchsanordnung häufig Anlagerung von Elektronen an die Moleküle, also Bildung negativer Ionen, erfolgt, und daß diese wiederum im elektrischen Felde beschleunigt werden. Die Ionen können nicht nur bei elastischen Zusammenstößen mit anderen Molekülen ihre kinetische Energie in Translations-, Schwingungs- und Rotationsbewegung umsetzen, sondern sie können auch wieder selbst in Moleküle und freie Elektronen dissoziiert werden. Alle diese Effekte wirken im gleichen Sinne wie eine Reflexion mit Energieverlust. Eine Durchführung neuer Versuche unter Bedingungen, welche die verschiedenen Effekte zu trennen gestatten, ist daher wünschenswert.

5. Bewegung langsamer Elektronen in Gasen ohne Elektronenaffinität.

Die Bewegung von Elektronen in einem Gase bei Anwesenheit eines äußeren Feldes ist von HERTZ¹⁾ theoretisch untersucht für den Fall elastischer Zusammenstöße unter der weiteren Annahme, daß die Elektronen bei den Zusammenstößen keinen Energieverlust erleiden. Dieses letztere wird, wenn die Geschwindigkeit der Elektronen groß ist gegen die thermische Geschwindigkeit der Gasatome, mit um so größerer Annäherung der Fall sein, je größer die Masse M der Atome gegenüber der Elektronenmasse m ist. Zu den gleichen Ergebnissen wie HERTZ ist FOKKER²⁾ gelangt durch eine Methode, die sich an die BOLTZMANNsche Methode der kinetischen Gastheorie anschließt. Wir folgen hier den Ausführungen von HERTZ.

Die Richtungsänderungen der Elektronen durch die Zusammenstöße sollen mit gleicher Wahrscheinlichkeit über den vollen Raumwinkel 4π verteilt sein, wie es sicher der Fall ist, wenn die Atome als kugelförmig angenommen werden. Weiterhin soll die Dichte der Elektronen so gering sein, daß ein merklicher Einfluß der Raumladungen auf die Potentialverteilung nicht vorhanden ist. Endlich soll die durch das äußere Feld bewirkte Energieänderung eines Elektrons beim Durchlaufen seiner mittleren freien Weglänge klein sein gegen die Gesamtenergie des Elektrons. Da die Energie eines Elektrons durch die Zusammenstöße nicht geändert wird, ist sie eine Funktion des Ortes; das Problem soll vereinfacht werden durch die Annahme, daß an einem gegebenen Orte alle Elektronen die gleiche Energie besitzen.

Wir betrachten einen Bereich, in dem das Feld homogen ist; die Feldstärke \mathcal{E} sei entgegengesetzt der Richtung der x -Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems. Durch das Flächenelement df , welches im Ursprung des Koordinatensystems senkrecht zur x -Achse liegt, werden in der Zeiteinheit im Allgemeinen ungleich viele Elektronen in positiver und in negativer Richtung hindurchtreten. Den Überschuß der in positiver Richtung bewegten nennen wir Ndf . Die Anzahl der Elektronen, welche ihren letzten Zusammenstoß im Volumelement $d\sigma$ erlitten haben, bevor sie durch df hindurchtreten, setzt HERTZ nach den gemachten Voraussetzungen an in der Form

$$dNdf = nd\sigma \cdot e^{-\frac{s}{\lambda}} \cdot \frac{d\omega}{4\pi}. \quad (10)$$

Darin ist n die Anzahl der Zusammenstöße in der Zeiteinheit in der Volumeneinheit am Orte des Volumelementes $d\sigma$. Ferner ist s die Länge der parabolischen Bahn von $d\sigma$ bis df und λ die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Durch $d\omega$ ist der körperliche Winkel bezeichnet, welchen die Anfangsrichtungen aller derjenigen von einem Punkt in $d\sigma$ ausgehenden Elektronenbahnen ausfüllen, welche durch df hindurchgehen; das Vorzeichen von $d\omega$ soll positiv oder negativ genommen werden, je nachdem, ob die Elektronen aus $d\sigma$ in positiver oder nega-

¹⁾ G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 298. 1925.

²⁾ A. D. FOKKER, Physica Bd. 5, S. 334. 1925.

tiver Richtung durch dj hindurchgehen. Wir erhalten dann

$$N dj = \int d\sigma \cdot n e^{-\frac{s}{\lambda}} \cdot \frac{d\omega}{4\pi} \quad (11)$$

durch Integration über den ganzen Raum. Die Größen n , s , $d\omega$ müssen nun weiter in ihrer Abhängigkeit vom Volumelement $d\sigma$ untersucht werden.

Ist ϱ die Elektronendichte, v die Geschwindigkeit der Elektronen, von der wir oben annahmen, sie sei zwar von Ort zu Ort verschieden, aber an jedem Orte für alle Elektronen gleich, so gilt (da wir Wechselwirkungen der Elektronen untereinander wegen der vorausgesetzten Kleinheit von ϱ nicht berücksichtigen)

$$n = \frac{\varrho v}{\lambda}. \quad (12)$$

Darin entwickeln wir ϱ und v nach Potenzen der Koordinate x (von y , z sind sie offenbar unabhängig). Da nach Voraussetzung die Änderung von v auf der Weglänge λ klein gegen v ist, brauchen wir bei der Potenzentwicklung von v nur bis zu den linearen Gliedern in x zu gehen. Indem wir das gleiche für ϱ tun, erhalten wir

$$n = \frac{\varrho_0 v_0}{\lambda} (1 + qx), \quad (13)$$

worin ϱ_0 , v_0 die Werte für $x = 0$ bezeichnen und

$$\frac{1}{\varrho} \left(\frac{d\varrho}{dx} \right)_0 + \frac{\gamma}{v_0^2} = q, \quad \gamma = \mathfrak{E} \frac{e}{m} \quad (14)$$

gesetzt ist.

Die Weglänge s kann wegen der vorausgesetzten relativen Kleinheit der Geschwindigkeitsänderung auf einer Strecke λ ersetzt werden durch den Abstand r vom Koordinatennullpunkt bis $d\sigma$. Wählen wir jetzt als $d\sigma$ das ringförmige Gebiet, für welches x zwischen x und $x + dx$ und r zwischen r und $r + dr$ liegt, und dessen Größe mithin gleich $2\pi r dx dr$ ist, so haben wir für $d\omega$, wie eine einfache geometrische Betrachtung zeigt, zu setzen

$$d\omega = -\frac{dj}{r^3} [x - \delta(x^2 + r^2)]; \quad \delta = \frac{\gamma}{2v_0^2}. \quad (15)$$

Dabei sind gemäß unseren Voraussetzungen die höheren Potenzen von δ vernachlässigt worden.

Danach erhalten wir

$$\left. \begin{aligned} N &= -\frac{\varrho_0 v_0}{2\lambda} \int_0^\infty dr \int_{-r}^{+r} dx e^{-\frac{r}{\lambda}} \frac{1}{r^2} [x - \delta r^2 + (q - \delta)x^2 - q\delta x(r^2 + x^2)] \\ &= -\frac{\varrho_0 v_0 \lambda}{3} (q - 4\delta) = -\frac{\varrho_0 v_0 \lambda}{3} \left[\frac{1}{\varrho_0} \left(\frac{d\varrho}{dx} \right)_0 - \frac{\gamma}{v_0^2} \right], \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

oder, wenn wir den Index 0 fortlassen,

$$N = \frac{1}{3} \cdot \frac{\varrho \gamma \lambda}{v} - \frac{v \lambda}{3} \frac{d\varrho}{dx}. \quad (17)$$

Die Geschwindigkeit \bar{v} , mit der ein Elektron im Mittel fortschreitet, ist also

$$\bar{v} = \frac{N}{\varrho} = \frac{1}{3} \frac{\gamma \lambda}{v} - \frac{1}{3} \frac{v \lambda}{\varrho} \frac{d\varrho}{dx}. \quad (18)$$

In der oben erwähnten älteren Arbeit hat HERTZ diese mittlere Fortschritts-
geschwindigkeit berechnet unter der Annahme, daß die Diffusion der Elektronen
vernachlässigt werden könne; die mittlere Verschiebung wurde dabei in der Weise
bestimmt, daß über die auf den freien Weglängen unter dem Einfluß des Feldes
frei durchfallenden Stücke gemittelt und summiert wurde. Dabei ergab sich
 $\bar{v} = \gamma \lambda / v$; es darf also die Annahme einer zu vernachlässigenden Diffusion nicht
gemacht werden.

Wir nehmen nun an, daß wir ein homogenes Feld haben zwischen einer
Elektronen emittierenden Platte A in der y, z -Ebene und einer dazu parallelen
Platte B im Abstand $x = a$. Dann ist N gleichzeitig die Anzahl der von der
Oberflächeneinheit von A in der Zeiteinheit abgegebenen Elektronen. Es er-
gibt sich mit $\gamma dx = v dv$:

$$-\frac{d\varrho}{dx} + \frac{\varrho}{v} = \frac{3N}{\gamma\lambda}; \quad (19)$$

das ist für konstantes N die Differentialgleichung des stationären Vor-
ganges. Integriert ergibt sie

$$\varrho = -\frac{3N}{\gamma\lambda} v \log v + \text{konst.} \quad (20)$$

Nehmen wir an, daß die Elektronen die Platte A mit der Anfangsgeschwindigkeit
Null verlassen, so wird mit $v^2 = 2\gamma x$

$$\varrho = \frac{3N}{\lambda} \sqrt{\frac{x}{2\gamma}} \log \frac{a}{x}, \quad (21)$$

wenn die Integrationskonstante so gewählt wird, daß ϱ für $x = a$ (ebenso wie
für $x = 0$) verschwindet. Die Zahl der Zusammenstöße, welche ein Elektron
in dem Gebiete zwischen x und $x + dx$ im Mittel erleidet, ist

$$v dx = \frac{\varrho}{N} \cdot \frac{v}{\lambda} dx = \frac{3x}{\lambda^2} \log \frac{a}{x} \cdot dx; \quad (22)$$

die mittlere Stoßzahl beim Durchlaufen des ganzen Weges von $x = 0$ bis $x = a$ wird
danach $\frac{3}{4} \cdot \frac{a^2}{\lambda^2}$. In Wirklichkeit werden die Elektronen bei den elastischen Stößen
Energiebeträge verlieren, die in Ziff. 4, Formel (4) zu $k \frac{mv^2}{2}$ mit $k = 2 \frac{m}{M}$ im

Mittel berechnet sind. Man wird nun den mittleren gesamten Energieverlust eines
Elektrons auf dem Wege von $x = 0$ bis $x = a$ in erster Annäherung bestimmen
können, indem man die unter der Annahme eines verschwindenden Energie-
verlustes abgeleitete Formel für die Anzahl der Stöße zwischen x und $x + dx$
benutzt und annimmt, daß das Elektron zwischen x und $x + dx$ im Mittel
den Energiebetrag $k \cdot \frac{mv^2}{2} \cdot v dx = k \cdot m\gamma x \cdot v dx$ verliert. Der ganze mittlere
Energieverlust wird in erster Annäherung gegeben durch das Integral

$$\Delta E = k \cdot \frac{3m\gamma}{\lambda^2} \int_0^a x^2 \log \frac{a}{x} dx = k \cdot \frac{m\gamma a^3}{3\lambda^2}. \quad (23)$$

Wir können nun aus den Versuchsergebnissen von BENADE und COMPTON (a. a. O.)
das Potential V^* entnehmen, welches unter gegebenen Bedingungen zwischen A
und B angelegt werden muß, um dem Elektron nach Durchlaufen des Abstandes
AB die Energie $V = 19,8$ Volt der ersten Anregung des Heliumatoms zu ver-

schaffen. Die Formel (23) ergibt für diese Größen, wenn wir die Gleichung (3) in Ziff. 2 beachten, die Beziehung

$$V^* - V = \frac{1}{3} kV^* \cdot a^2 (\pi r^2 n)^2 = \frac{1}{3} kV^* (pa)^2 \left(\frac{\pi r^2 n}{\gamma} \right)^2; \quad (24)$$

darin bedeutet n jetzt wieder die Anzahl der Gasatome im cm^3 und p den Druck des Gases. Für das Verhältnis $\pi r^2 n/p$ soll nach der RAMSAUERSCHEN Kurve Abb. 3 b, Ziff. 2, ein konstanter Wert 10 eingesetzt werden. Nach dieser Wahl werden wir eher eine Vergrößerung als eine Verkleinerung des aus (24) berechneten Wertes von k gegenüber dem wirklichen Werte zu erwarten haben, jedoch höchstens etwa um einen Faktor 4. Offenbar können wir die Formel (24) streng genommen nur dann anwenden, wenn $V^* - V$ einen kleinen Bruchteil von V^* beträgt; bei kleinen Werten von $V^* - V$ wird andererseits wieder die relative Genauigkeit der Werte geringer, so daß wir keine sehr genaue Konstanz der aus (24) berechneten Werte k verlangen können. Eine weitere Fehlerquelle entsteht aus dem Umstand, daß ein Teil der Elektronen bei B eine größere Voltgeschwindigkeit besitzen wird, als die für unsere Formeln zu verwendende mittlere Geschwindigkeit. Man kann daher im besten Falle nur eine Übereinstimmung der Größenordnung zwischen den aus (24) mit den empirischen Daten errechneten Werten k und dem theoretischen $k = 2,9 \cdot 10^{-4}$ erwarten. Entnimmt man aus den Angaben von BENADE und COMPTON diejenigen Wertepaare von pa und V^* , bei denen $V^* - V < 10$ Volt ist, und schließt man eines dieser Paare aus, bei dem ein Messungsfehler vorzuliegen scheint, da es einigen der anderen Wertepaare pa, V^* widerspricht, so erhält man für k acht Werte zwischen den Grenzen $k = 3 \cdot 10^{-4}$ und $k = 8 \cdot 10^{-4}$. Danach ist mit der zu erwartenden Genauigkeit, die aus der Annahme elastischer Stöße gezogene Folgerung bestätigt.

Die Gleichung (17), die im vorhergehenden zur Berechnung der Stoßzahl benutzt wurde, ist neuerdings von HERTZ¹⁾ direkt für einen einfachen Fall experimentell geprüft worden. An einem Punkt in der Mitte zwischen zwei ebenen Platten wurden Elektronen mit einer bestimmten Geschwindigkeit v_0 erzeugt. Dies geschieht, indem an diese Stelle ein Kupferrohr von 3 mm äußerem Durchmesser angebracht wird, in dessen Achse ein Glühdraht gespannt ist. In der Mitte des Glühdrahtes befindet sich im Kupferrohr ein Schlitz von $1/2$ mm Weite. Wird zwischen Kupferrohr und Glühdraht eine beschleunigende Spannung V_0 gelegt, so treten aus dem Schlitz Elektronen fast einheitlicher Geschwindigkeit aus, die dieser Potentialdifferenz entspricht. Die Elektronen werden auf die Platten hin, die sich in einem Abstand von 3 cm gegenüberstehen, weiter beschleunigt, wobei die Potentialdifferenzen zwischen dem Rohr und den Platten so gewählt werden, daß die Geschwindigkeiten, mit denen die Elektronen auf den Platten auftreffen, v_1 und v_2 sind.

Das Verhältnis der Ströme i_1/i_2 läßt sich dann aus Gleichung (17) auf ganz ähnliche Weise ausrechnen, wie es dort für zwei ebene Platten geschehen ist, von denen die eine Elektronen emittiert. Es ergibt sich

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{\log \frac{v_2}{v_1}}{\log \frac{v_0}{v_1}}, \quad (25)$$

Unter Vernachlässigung der Anfangsgeschwindigkeit, mit der die Elektronen

¹⁾ G. HERTZ, Phys. ZS. Bd. 26, S. 868. 1925.

vom Glühdraht emittiert werden, können wir statt dessen schreiben:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{\log \frac{V_2}{V_0}}{\log \frac{V_0}{V_1}} \quad (26)$$

wo V_1 und V_2 die Potentialdifferenzen zwischen dem Glühdraht und den Platten bedeuten.

In Abb. 17 ist dies Verhältnis für den Wert von $V_0 = 5$ Volt als Funktion von $V_2 - V_1$ in einer Kurve eingetragen, die mit dem Wort theoretisch bezeichnet

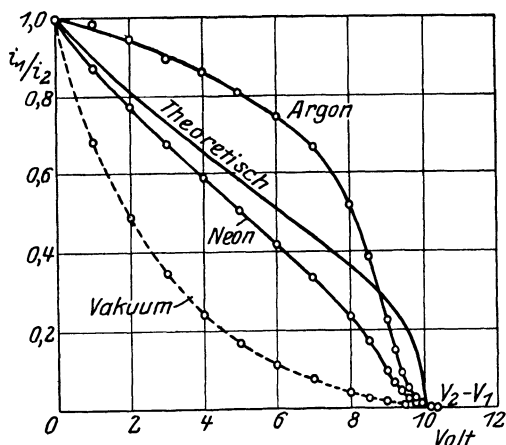


Abb. 17. Experimentelle Prüfung der HERTZSchen Formel.

ist. Ferner sind Meßreihen eingetragen, die in Neon von 1,5 mm Druck und Argon von 1 mm Druck und im Vakuum erhalten sind. Wenn es berechtigt wäre, die Energieverluste beim Zusammenstoß völlig zu vernachlässigen, und wenn der Stoßquerschnitt unabhängig von der Geschwindigkeit wäre, so sollten die im Gas gewonnenen Kurven völlig mit der theoretischen übereinstimmen. Da beim Neon zum mindesten die letzte Voraussetzung ziemlich gut und die erstere annähernd erfüllt ist, so ergibt sich für Neon auch eine angenäherte Übereinstimmung. Bei Argon sind wegen der großen Abnahme der freien Weglänge mit der Geschwindigkeit die Abweichungen größer, jedoch weicht, was eine Stütze der HERTZSchen Theorie darstellt, die gemessene Kurve von der theoretischen im umgekehrten Sinne ab, wie die Vakuumkurve. Es ergibt sich somit, daß Elektronen im gaserfüllten Raume, wenn sie elastische Zusammenstöße erleiden, in höherem Maße gegen die Richtung des elektrischen Feldes diffundieren können als im Vakuum.

II. Bestimmung kritischer Potentiale durch Elektronenstoßmethoden.

6. Allgemeines. Die Tatsache, daß Elektronen unterhalb einer gewissen Geschwindigkeit elektropositiven Atomen keine innere Energie zu erteilen vermögen, zeigte uns bereits die Unzulänglichkeit der klassischen Vorstellungen zur Beschreibung der Stoßprozesse und gab einen ersten Beweis der fundamentalen Annahme der Quantentheorie, daß die innere Energie eines Atoms nur bestimmte diskrete Werte annehmen kann. Darüber hinaus ergaben sich aus dem genaueren Studium der Häufigkeiten elastischer Zusammenstöße Hinweise auf tiefere Gesetzmäßigkeiten der Quantenmechanik. Noch einfacher und schlagender sind die Bestätigungen, welche die Quantentheorie durch die experimentelle Untersuchung der unelastischen, unter Energieaustausch erfolgenden Zusammenstöße von Elektronen und Atomen bzw. Molekülen erhält. Diese Untersuchungen, deren Methoden und Ergebnisse wir in diesem und dem nächsten Abschnitt besprechen, haben wesentlich zur Festigung der quantentheoretischen Überzeugung beigetragen.

Das erste Ziel aller Untersuchungen über Anregung von Quantensprüngen durch Elektronenstöße ist die genaue Festlegung der Voltgeschwindigkeiten, bei denen eine Umwandlung von kinetischer Energie der Elektronen in quantenhaft aufgenommene innere Energie der getroffenen Atome erfolgt, sowie die Bestimmung der Art der dabei auftretenden Quantensprünge. Hierzu sind eine große Zahl von verschiedenen Methoden verwandt worden, die in Ziff. 7 bis 11 besprochen werden sollen. Die allen diesen Methoden gemeinschaftlichen experimentellen Aufgaben sind:

1. Die Herstellung einer Elektronenquelle, die eine genügende Zahl sehr langsamer Elektronen mit bekannter Geschwindigkeitsverteilung abgibt. Die Geschwindigkeitsverteilung soll sich dabei über einen möglichst engen Bereich erstrecken.

2. Ist den Elektronen durch Anbringung elektrischer Felder und durch geeignetes Elektrodenmaterial jede gewünschte genau vorgegebene Geschwindigkeit zu erteilen und

3. muß dafür gesorgt werden, daß die Elektronen mit der erworbenen Geschwindigkeit an bestimmten Stellen der Apparatur gerade mit den Atomen oder Molekülen zusammenstoßen, deren Anregungsspannungen man untersuchen will. Diese Aufgaben sind zum Teil nur bei Anwendung großer Sorgfalt, zum Teil nur mit einer gewissen Annäherung zu lösen.

Zur Erzielung einer genügenden Zahl langsamer Elektronen sind bisher nur der lichtelektrische Effekt an Metallelektroden und die Elektronenemission glühender Körper benutzt worden. Beide Quellen genügen den gestellten Bedingungen nur angenähert.

Beim lichtelektrischen Effekt besitzen die schnellsten Elektronen eine Geschwindigkeit, die sich aus der EINSTEINSchen Beziehung

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV = h\nu - P \quad (1)$$

berechnet. In der Gleichung bedeutet $\frac{1}{2}mv^2$ die kinetische Energie der Elektronen und P die Abtrennungsarbeit eines in der Oberfläche gebundenen Elektrons vom Metall. Die Maximalgeschwindigkeit hängt also von der Frequenz ν des eingestrahlten Lichtes und dem Material der Elektrode ab. Die große Mehrzahl aller Metalle hat eine Abtrennungsarbeit, die größer als 3 Volt ist. Man erhält also bei ihnen erst einen lichtelektrischen Effekt bei Bestrahlung mit ultravioletttem Licht. Diese wird aber erst ermöglicht, wenn man entweder ein Fenster aus Quarz anbringt, oder das ganze Entladungsrohr aus Quarz herstellt. Der letztere Ausweg kommt verständlicherweise nur in seltenen Fällen bei sehr einfacher Elektrodenanordnung in Betracht. Der erstere bedingt die Notwendigkeit mit Kittungen zu arbeiten. Beim Arbeiten mit sehr reinen Gasen bedeuten Kittungen eine rechte Störung. Es ist dann nicht mehr möglich, die ganze Apparatur unter ständigem starken Erhitzen auszupumpen, um absorbierte und adsorbierte Gase zu entfernen. Daß selbst sehr geringe Verunreinigungen Messungen von Anregungsspannungen unmöglich machen können, soll weiter unten besprochen werden. Ist die Anwendung der lichtelektrischen Auslösung von Elektronen notwendig, so wird man sich am besten helfen, indem man das zu untersuchende Gas durch geeignete Anordnungen langsam durch den Apparat hindurchströmen läßt. Eine Verwendung von Alkalimetallen, die auch bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht eine stärkere Elektronenemission ergibt, verbietet sich wegen der Unmöglichkeit, diese Metalle ordentlich zu entgasen, ohne das Glas der Apparatur mehr oder weniger anzugreifen und ohne die übrigen Elektroden mit einem Beschlag von Alkali zu überziehen. Durch einen solchen Beschlag wächst die Gefahr der Auslösung von sekundären Elektronen durch

Streulicht und Aufprallen von Primärelektronen, so daß grobe Täuschungen entstehen können. In manchen Fällen verbietet sich die Anwendung von Alkalimetallen schon deshalb, weil selbst ihr geringer Dampfdruck störend wirkt, oder wegen ihrer chemischen Reaktionsfähigkeit. Auch die Anwendung anderer elektropositiver Metalle mit kleinen Werten von P , wie z. B. Magnesium und Zink, ist nur unter bestimmten Bedingungen zulässig. Sie bedingt auf jeden Fall das Auftreten von merklichen Potentialdifferenzen gegenüber Elektroden aus anderem Material. Am besten ist es, edle Metalle, wie reines Kupfer, Nickel oder Platin zu verwenden, die sich gut ausglühen und entgasen lassen, den chemischen Einflüssen besser widerstehen und wie Nickel bzw. Platin gar nicht oder nur langsam amalgamieren. Als Lichtquelle kommt in diesem Falle fast nur die Quecksilberlampe in Frage, da sie verhältnismäßig konstant brennt und viel ultraviolettes Licht besitzt. Beleuchtung durch Funkenlicht kann abgesehen von der Inkonzanz leicht Störungen durch elektrische Schwingungen verursachen. Die maximale Geschwindigkeit der Elektronen liegt bei den edlen Metallen und bei Belichtung mit der Quecksilberlampe durch Quarz unterhalb 1 Volt. Da die große Mehrzahl der Elektronen eine wesentlich kleinere Anfangsgeschwindigkeit besitzt, so sind gröbere Fälschungen der Resultate durch die Anfangsgeschwindigkeiten der Elektronen nicht zu befürchten. Immerhin ist es aber bei genaueren Messungen naturgemäß nicht erlaubt, die Anfangsgeschwindigkeit zu vernachlässigen. Man verzichtet im allgemeinen auf eine genaue Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung, besonders da die Geschwindigkeit der Elektronen an der Stelle, an der man sie kennen will, auch noch durch Kontaktpotentialdifferenzen beeinflusst ist, vielmehr bestimmt man die notwendige Korrektur der Geschwindigkeit der Elektronen pauschal nach wechselnden Verfahren, die bei den Elektronenstoßversuchen näher besprochen werden. Die Stärke der lichtelektrischen Elektronenemission ist verhältnismäßig gering. Da man Ströme, die sehr kleine Bruchteile des Primärstromes sind, noch genau zu messen hat, so ist man bei der Verwendung des lichtelektrischen Effektes auf die Benutzung von elektrometrischer Strommessung angewiesen, was bekanntlich die Genauigkeit der Resultate ungünstig beeinflusst. Dem erwähnten Nachteil stehen jedoch gewichtige Vorteile gegenüber. Wegen der geringen Stromstärke des lichtelektrischen Effektes erreicht man schon bei verhältnismäßig kleinen Beschleunigungsspannungen den Sättigungsstrom der Primärelektronen. Oberhalb dieser Sättigungsspannung kann man dann mit einer konstanten Zahl von Primärelektronen variabler Geschwindigkeiten arbeiten. Ferner fällt ebenfalls wegen der kleinen Stromstärke eine wesentliche Verzerrung des Potentialgradienten durch Raumladung fort, die bei Benutzung der Glühelektronenquelle manchmal zu starken Störungen Veranlassung gibt. Ein weiterer Vorteil der Verwendung des lichtelektrischen Elektronenstroms liegt vor, wenn es sich um die Untersuchung leicht zersetzlicher oder chemisch stark aktiver Gase handelt, bei denen die Anwendung einer Glühelektrode oft unzulässig ist. Eine photochemische Zersetzung der Gase kann man durch Anwendung niedriger Gasdrücke fast immer so verlangsamen, daß es genügt, mit langsam strömenden Gasen zu arbeiten, ohne wesentlich durch Dissoziationsprodukte gestört zu werden.

In den meisten Fällen verwendet man bei den Elektronenstoßversuchen die Elektronenemission glühender Körper. Bei ihrer Verwendung kann man Gefäß und Elektroden sauber entgasen, kann der Elektronenquelle jede gewünschte Gestalt geben und sie an jeder Stelle des Entladungsrohres anbringen und auch vor allem eine so reiche Quelle langsamer Elektronen zur Verfügung haben, daß man mit unempfindlicheren und störungsfreieren Meßinstrumenten arbeiten kann. Die Sättigungsstromstärke der Glühelektronen ist in ihrer Ab-

hängigkeit von der Temperatur durch die bekannte RICHARDSONSche Formel

$$J = n \cdot \varepsilon \sqrt{\frac{RT}{2m}} e^{-\frac{\varphi}{RT}} \quad (2)$$

gegeben. In ihr bedeutet J die Stärke des Elektronenstromes; n ist eine Materialkonstante, die oft mit der Zahl der freien Elektronen pro Raumeinheit im Metall identifiziert wird; φ ist die Austrittsarbeit (Verdampfungsarbeit des Elektrons). Man sieht aus der Gleichung, daß starke Elektronenströme zu erhalten sind, wenn die Temperatur des glühenden Körpers hoch gewählt wird bzw. wenn die Austrittsarbeit klein ist. Will man hohe Temperatur anwenden, so wählt man Wolfram oder Molybdän als Elektrodenmaterial, da diese einen hohen Schmelzpunkt haben. Reines Platin ist wegen seiner großen Austrittsarbeit für Elektronen keine reiche Elektronenquelle. Bei der Anwendung von Wolfram und Molybdän ist auf die Empfindlichkeit dieser Stoffe gegen selbst geringe Mengen mancher Gase Rücksicht zu nehmen. Besonders schädlich ist Wasserdampf. In vielen Fällen ist die Benutzung hoher Temperatur nicht angebracht, da ungewollte Temperaturanregung von Quantensprüngen und bei mehratomigen Gasen Dissoziation hierdurch hervorgerufen werden kann. Außerdem bedingt die Wahl hoher Temperatur, abgesehen von dem Einfluß des Potentialgradienten des Heizstromes eine störende Erhöhung der mittleren Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen. Da eine MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung der Anfangsgeschwindigkeiten der Elektronen vorliegt und diese proportional mit der absoluten Temperatur ansteigt, genügt es, zur Übersicht eine Tabelle zu bringen, welche die Geschwindigkeitsverteilung für eine Temperatur von 2400° nach Angaben von LANGMUIR wiedergibt.

Tabelle 1. Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen bei 2400°.

Prozentsatz der Elektronen	Drahttemperatur 2400°
90%	0,022 Volt
75%	0,059 „
50%	0,143 „
25%	0,29 „
10%	0,48 „
1%	0,95 „
0,1%	1,42 „
0,0001%	2,85 „

Wie aus der näheren Besprechung der Methoden zur Untersuchung der Anregung von Quantensprüngen in diesem Abschnitt hervorgehen wird, interessiert meistens nicht der Mittelwert der Geschwindigkeit, sondern der Wert der Geschwindigkeit, der am häufigsten vorkommt.

In einigen Fällen, besonders beim Nachweis der Ionisation, kann es aber auch auf die kleinen Mengen besonders schneller Elektronen ankommen. In beiden Fällen wird man daher versuchen, mit möglichst niedriger Temperatur auszukommen und diese Forderung wird sogar zur Notwendigkeit, wenn, wie beim optischen Nachweis der Anregung von Quantensprüngen, die Lichtemission stark glühender fester Körper vermieden werden muß. Die Möglichkeit hierzu ist gegeben durch Verwendung von Materialien, die möglichst kleine Werte von φ besitzen. Während Platin einen Wert von $\varphi = 5,2 \pm 0,3$ Volt, Wolfram 4,53 Volt und Molybdän 4,3 Volt hat, ermöglicht es die von LANGMUIR angegebene Verwendung von thorierten Wolframdrähten, ein Material mit einer Abtrennungsarbeit von nur 2,94 Volt zu benutzen. Noch kleinere Werte von φ bis zu 1,7 Volt herunter besitzen die Oxyde von Barium¹⁾, 1,85 Volt, Strontium, 2,15 Volt, und Kalzium, 2,4 Volt, die in der Form eines dünnen Überzuges nach

¹⁾ H. J. SPANNER, Ann. d. Phys. Bd. 75, S. 609. 1924.

dem Vorgang von WEHNELT¹⁾ auf einer Unterlage von Platin angebracht werden. Durch eingehende Untersuchung ist es neuerdings der Technik gelungen, die Schwierigkeiten anscheinend vollkommen zu überwinden, die in der Herstellung länger haltbarer Oxydelektroden bestehen. Leider scheinen wegen der großen technischen Bedeutung (Herstellung von Verstärkerröhren) die besten Rezepte nicht publiziert zu sein. Nach WEHNELT und SPANNER ist die Herstellung einer Oxydkathode auf Platin durch Auftragen eines Breies von Oxydhydraten der Erdalkalimetalle zu empfehlen. Der Draht muß vorher sorgfältig gesäubert und entgast sein. COMPTON empfiehlt die Herstellung eines Oxydüberzuges von Barium- und Strontiumoxyd, indem man die Karbonate dieser Salze in geschmolzenem Paraffin aufschlemmt und dann das Paraffin erstarren läßt. Ein Überstreichen mit einem Stück so behandelten Paraffins über erhitztes Platin ergibt nach Abbrennen des Paraffins eine gute Oxydhaut. Eine kurze Überhitzung der Elektrode soll die Ausbeute vergrößern. Die kleinste Abtrennungsarbeit besitzen die Alkalimetalle und unter ihnen die kleinste das Zäsium mit $\varphi = 1,34$ Volt. KINGDON und LANGMUIR²⁾ haben nachgewiesen, daß durch Hineinbringen von metallischem Zäsium in die Entladungsröhre die Elektroden sich mit einer einatomigen Schicht von Zäsium überziehen. Das Zäsium haftet z. B. am oxydierten Wolfram so fest, daß eine so behandelte Elektrode bis zu 900° erhitzt werden kann, ohne daß die Zäsiumhaut verdampft. WILLIAMSON³⁾ hat gezeigt, daß schon von 150°C an die Elektronenemission mit Kalium bedeckter Elektroden merklich wird; KINGDON und LANGMUIR haben von einem mit Zäsium bedeckten Wolframdraht bei $800\text{--}900^\circ$ abs. $0,3$ Amp. pro Quadratcentimeter erhalten. Wegen weiterer sehr interessanter Einzelheiten des Verhaltens dieser Elektroden muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden. Die Anwendung dieser Elektroden für die hier zu besprechenden Probleme ist auf die Fälle beschränkt, in denen die Anwesenheit eines kleinen Dampfdruckes von Zäsium nicht stört. Man sieht, daß es Mittel genug gibt, mit Temperaturen von 1000° oder weniger auszukommen, bei denen nur ein sehr kleiner Teil der Glühelektronen eine Anfangsgeschwindigkeit von $0,5$ Volt übersteigt.

Neben diesem Ziel ist anzustreben, auch den Einfluß des Potentialfalles des Heizstromes längs der Oberfläche der Glühelektrode zu vermeiden bzw. möglichst klein zu halten. In der Literatur finden sich eine Zahl von Verfahren, die dies Ziel erreichen. Das älteste stammt von O. v. BAEYER; es besteht in einer schnellen periodischen Aus- und Einschaltung des Heizstromes und des zu messenden Elektronenstromes. Die Wippe, oder der rotierende Schlüssel, die diese Schaltung bedienen, sind so konstruiert, daß die Elektronenstrommessung immer in den Perioden erfolgt, in denen der Heizstrom von der Glühelektrode abgeschaltet ist. Wegen der thermischen Trägheit genügen selbst bei einem nicht zu kurzen Glühdraht schon 10 bis 20 Wechsel pro sec. Einfacher ist es, das Potentialgefälle durch geeignete Form der Elektrode auf sehr kleine Werte zu reduzieren. Man kann das erreichen, indem man einen dünnen, nur einige Millimeter langen Glühdraht zwischen zwei dicken Zuleitungen ausspannt. Dann glüht nur ein kurzes, fast punktförmiges Drahtstück in der Mitte zwischen den Zuleitungen. Wenn man stärkere Elektronenemission benötigt, so kann man nach dem Vorgang von HERTZ⁴⁾ eine Metallfolie zwischen dicken Zuleitungen, die sich nach der Mitte zu verjüngt, benutzen, wie die Elektrode *K* bzw. die Nebenfiguren der Abb. 18 zeigen. Bei Stromdurchgang wird dann nur die schmalste

¹⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung: A. WEHNELT, *Ergebn. d. ex. Naturwiss.* Bd. 4, S. 86. 1925.

²⁾ K. H. KINGDON u. J. LANGMUIR, *Phys. Rev.* Bd. 21, S. 380, 381. 1923.

³⁾ R. C. WILLIAMSON, *Phys. Rev.* Bd. 24, S. 134. 1924.

⁴⁾ G. HERTZ, *ZS. f. Phys.* Bd. 21, S. 18. 1924.

Stelle zur Glut gebracht. Anbringen eines Oxydfleckes an dieser Stelle gestattet die Elektronenemission zu verstärken und besser zu lokalisieren. Radikaler sind die Lösungen, bei denen die Elektronen emittierende Elektrode indirekt geheizt wird. Die erste Anwendung solcher Äquipotentialelektroden stammt von GOUCHER¹⁾. Er benutzte einen Hohlzylinder aus dünner Platinfolie, dessen Außenfläche oxydbedeckt war. Der Platinzylinder wurde von innen durch eine erhitzte Wolframspirale geheizt. Die Schwierigkeiten der Herstellung sind rein mechanischer Natur. Es ist notwendig, die Glühspirale in sehr kleiner Entfernung von der Folie stabil anzubringen und nur solche Materialien zu verwenden, die bei der hohen Temperatur sich nicht zersetzen und sich gut entgasen lassen. Trotz vielfacher Abänderungen der Einzelheiten haben spätere Benutzer dieser Elektroden keine prinzipiellen Änderungen der Konstruktion vorgenommen, bis in neuester Zeit HERTZ und KLOPPERS²⁾ eine sehr elegante neue Lösung gefunden haben (Abb. 19).

Die eigentliche Glühkathode besteht aus einem pilzförmigen Nickelkörper, dessen dicker Stiel von einem $200\ \mu$ dicken kurzen Wolframdraht getragen wird, der seinerseits zwischen zwei starken Nickeldrähten (Zuleitungsdrähte) gespannt ist. Der Hut des Pilzes besteht aus einer flach abgedrehten Scheibe, die mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt ist. Bei Stromdurchgang durch den Wolframdraht wird die JOULESCHE Wärme zum großen Teil dem Nickelkörper zugeführt. Da dieser verhältnismäßig gut wärmeisoliert ist, so gelingt es, die ganze Äquipotentialefläche des Pilzes auf fast die gleiche Temperatur wie den Wolframdraht zu bringen. Der Pilz dient gleichzeitig als Schutz gegen die wenigen vom Wolframdraht emittierten Elektronen. Er selbst emittiert stark von seiner Oberfläche, da durch Anbringung einer guten Oxydschicht der Wert von φ sehr herabgedrückt ist.

Die Anwendung der starken Glühelctronenemission, die, wie oben erwähnt, das Messen erleichtert und bestimmte Beobachtungen überhaupt erst ermöglicht, bringt den Nachteil mit sich, daß die Zahl der Primärelektronen mit wachsender Spannung stark zunimmt. Sättigung wird bei den stärkeren Primärströmen erst bei Spannungen erreicht, die meist oberhalb der kritischen Voltwerte liegen, die man zu beobachten wünscht. Da die Raumladung, die für den späten Eintritt der Sättigung verantwortlich ist, auch wegen der Verzerrung des Potentialgradienten es oft unmöglich macht, den Elektronen die verlangte Geschwindigkeit an der gewünschten Stelle zu geben (ein Einfluß, der ganze Gruppen von Arbeiten über dieses Gebiet zu Fehlschlüssen veranlaßt hat), so sollen die Grundlagen der Raumladungseffekte hier ganz kurz besprochen werden (Abb. 20).

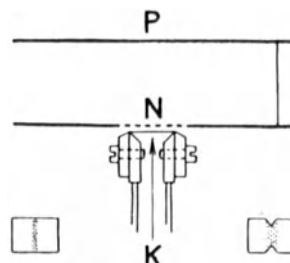


Abb. 18. Glühkathode nach HERTZ.

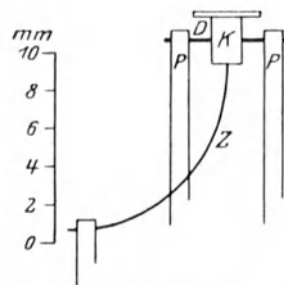


Abb. 19. Äquipotentialelektrode nach HERTZ und KLOPPERS.

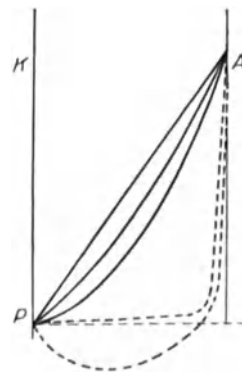


Abb. 20. Zur Erläuterung der Raumladungseffekte.

¹⁾ F. S. GOUCHER, Phys. Rev. Bd. 8, S. 561. 1916.

²⁾ G. HERTZ u. R. K. KLOPPERS, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 463. 1925.

Zwischen einer ebenen Kathode K und einer Anode A besteht, solange keine Ladungsträger sich zwischen ihnen befinden, ein linearer Potentialgradient, wie er durch die Gerade PA angedeutet ist. Wird K erhitzt, so daß Elektronen emittiert werden, so wird der Potentialgradient nach der POISSONSchen Gleichung $d^2v/dx^2 = -4\pi\rho$ verändert. Da ρ negativ ist, so wird die Potentialkurve konkav, der Gradient wird an der Kathode verkleinert und das Gefälle zur Anode herübergedrückt. Man erhält Potentialgradienten, wie sie durch die gekrümmten Kurven angedeutet sind. Mit wachsender Elektronenstromstärke wird schließlich das Gefälle vollkommen zur Anode herübergewandert sein. In diesem Falle erhält man Elektronen, die auf dem längsten Wegstück zwischen A und K ganz langsam sind. Sie erhalten die der gesamten Potentialdifferenz entsprechende Voltgeschwindigkeit erst ganz in der Nähe der Anode. Bei sehr starker Elektronenemission kann der Gradient in der Nähe der Kathode sogar sein Vorzeichen umkehren; die Elektronen bewegen sich dann von der Kathode fort gegen das elektrische Feld, teils unter der Einwirkung ihrer Anfangsgeschwindigkeit, teils jedoch, da sie wegen des starken Konzentrationsabfalles in der x -Richtung auf die Anode zu diffundieren müssen. Im gaserfüllten Raum wird, solange nur elastische Zusammenstöße zwischen Elektronen und Atomen in Frage kommen, bei gegebener Stromdichte i die Raumladung gegenüber dem Vakuum stark vergrößert. Die Stromdichte hat an jeder Stelle den Wert $i = \rho \cdot v$, und da die Fortschritts- geschwindigkeit v der Elektronen durch die Zusammenstöße mit den Gasatomen wesentlich verkleinert wird, so steigt die Raumladung an.

Es wurde oben erwähnt, daß die Raumladung den späten Eintritt der Sättigung bei starken Elektronenströmen verursacht. Da diese Charakteristik des Elektronenstromes für eine Zahl von Untersuchungsmethoden von Bedeutung ist, so wollen wir kurz die Ableitung des LANGMUIRSchen Gesetzes¹⁾ über den Anstieg des Glühelektronenstromes mit der Spannung bringen. Wir wollen der Einfachheit halber wieder den ebenen Plattenkondensator behandeln, bei dem von der Kathode K die Elektronen ausgesandt werden. Ein Elektron, das sich im Abstand x von der Kathode befindet, besitzt eine kinetische Energie

$$\frac{1}{2} m v^2 = V \cdot e, \quad (3)$$

wenn v das Potential im Abstand x bedeutet. Die Stromdichte i ist an jeder Stelle

$$i = \rho \cdot v; \quad (4)$$

ferner gilt wie oben

$$\frac{d^2v}{dx^2} = -4\pi\rho. \quad (5)$$

Durch Elimination von ρ und v erhalten wir aus den drei Gleichungen

$$\frac{d^2v}{dx^2} = 2\pi \sqrt{\frac{2m}{eV}} i. \quad (6)$$

Durch Integration erhalten wir

$$i = \frac{1}{9\pi} \sqrt{\frac{2e}{m}} \frac{V^{\frac{3}{2}}}{x^2}, \quad (7)$$

wo x jetzt den konstanten Plattenabstand bedeutet. Durch Einsetzen der Zahlenwerte ergibt sich in Volt und Ampere

$$i = 2,33 \cdot 10^{-6} \frac{V^{\frac{3}{2}}}{x^2} \quad (8)$$

¹⁾ J. LANGMUIR, Phys. Rev. Bd. 2, S. 450. 1913.

Für einen Elektronenstrom zwischen konzentrischen Zylindern, von denen der innere einen gegenüber dem des äußeren zu vernachlässigenden Radius hat, nimmt diese Gleichung die Form an

$$i = 14,65 \cdot 10^{-6} \frac{V^{\frac{3}{2}}}{r}, \quad (9)$$

wo r der Radius des äußeren Zylinders ist. Die Proportionalität des Stromes mit $V^{\frac{3}{2}}$ bleibt, wie RICHARDSON und BAZZONI¹⁾ gezeigt haben, auch für den gasgefüllten Raum so lange bestehen, als nur elastische Zusammenstöße zwischen Elektronen und Gasatomen in Frage kommen und eine von der Geschwindigkeit unabhängige freie Weglänge vorliegt. Die Gleichung gewinnt dann die Form

$$i = \sqrt{\frac{e}{2m}} \frac{\lambda}{2\pi x^3} V^{\frac{3}{2}}. \quad (10)$$

Unelastische Stöße und insbesondere Ionisation ergeben starke Änderungen der Raumladungscharakteristik, auf die weiter unten in diesem Kapitel einzugehen sein wird.

Zum Schluß der allgemeinen Vorbemerkungen sollen einige Störungsquellen erwähnt werden, die leicht auftreten, und deren Vermeidung bei allen Arbeiten über Anregung von Quantensprüngen durch Elektronenstoß unbedingt notwendig ist. In erster Linie ist hier der Einfluß von Wandladungen der Entladungsgefäße zu nennen. Elektronen und noch mehr negative Ionen diffundieren allmählich unwahrscheinlich weit weg und bilden auf Halbleitern und Isolatoren äußerst störende Wandladungen. Sie verzerren die Felder vollkommen und sind oft für das Auftreten unverständlicher und bei Variation der Anordnung unreproduzierbarer Effekte verantwortlich. Auf den entscheidenden Einfluß der Wände für eine Reihe von Gasentladungscharakteristiken haben neuerdings besonders LANGMUIR²⁾ und SCHOTTKY³⁾ hingewiesen. Als ein weiteres Beispiel sei erwähnt, daß die oft theoretisch und experimentell untersuchte Erscheinung der sog. Pseudo-Hochvakua (Unmöglichkeit der Erzwingung einer Entladung unter gewissen Bedingungen in Entladungsrohren, obwohl der Gasdruck hoch genug ist) nach GÜNTHER-SCHULZE⁴⁾ ebenfalls durch das Vorhandensein von Wandladungen seine Aufklärung findet. Bei den Untersuchungen der Anregung von Quantensprüngen ist, um solche Einflüsse zu vermeiden, die Konstruktion so auszuführen, daß die Elektronen und Ionen nur an Metallteile definierten Potentials herandiffundieren können.

Ein weitgehender Gebrauch wird bei fast allen Versuchen über Elektronenstoß von Drahtnetzen gemacht. Sie dienen dazu, um für die Elektronen und evtl. Ionen sprungweise Stärke und Richtung der Beschleunigungsfelder ändern zu können. Schon frühzeitig (s. z. B. LENARD⁵⁾) hat man erkannt, daß Drahtnetze mit zu weiten Maschen nicht geeignet sind, um Räume verschiedener Feldstärke und Feldrichtungen gegeneinander statisch abzuschließen. Die Kraftlinien greifen dann durch die Maschen hindurch, was zu starken Störungen Veranlassung geben kann. In der Praxis des Verstärkerrohrbaues wird von diesem Durchgreifen des elektrischen Feldes vielfach Gebrauch gemacht. Die für Anregung von Quantensprüngen durch Elektronenstoß vorliegenden Verhältnisse

¹⁾ O. W. RICHARDSON u. C. B. BAZZONI, Phil. Mag. Bd. 32, S. 433. 1916.

²⁾ J. LANGMUIR, Science Bd. 58, S. 290. 1923; Gen. Electr. Rev. 1923, S. 731; Journ. Frankl. Inst. 1923, S. 751.

³⁾ W. SCHOTTKY, Phys. ZS. Bd. 25, S. 342, 635. 1924; W. SCHOTTKY u. J. v. ISSEN-DORF, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 85. 1924.

⁴⁾ A. GÜNTHER-SCHULZE, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 606. 1925.

⁵⁾ P. LENARD, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten.

haben SEMENOFF¹⁾ und seine Mitarbeiter vom Standpunkt der Potentialtheorie behandelt. Als wesentlich ergibt sich, daß, wie es auch meist geschehen ist, enge Drahtnetze oder Doppelnetze, wie sie z. B. LENARD gebraucht, verwendet werden müssen.

Störungen können auch durch Effekte hervorgerufen werden, die beim Auftreffen von Elektronen oder Ionen auf Metallteile entstehen. Es ist da an Reflexion, an Auslösung von Sekundärstrahlung und ähnliches zu denken. Besonders kommen solche Effekte in Betracht, wenn sich bei Untersuchung aktiver Gase Gasschichten auf den Metallen bilden. Die große Zahl von Sonderuntersuchungen über dieses Gebiet hat gezeigt, daß man es hier mit sehr wechselnden und komplizierten Verhältnissen zu tun hat. Bei kleineren Elektronengeschwindigkeiten scheinen erfreulicherweise die schädlichen Effekte meistens gering zu sein. Bei der Untersuchung höherer Anregungsstufen könnten jedoch manche Resultate dadurch gefälscht sein.

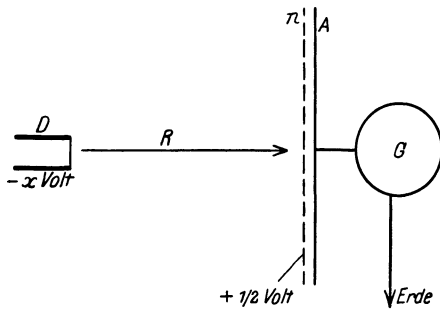


Abb. 21. Messung von Anregungsspannungen nach der Methode des unelastischen Elektronenstoßes.

7. Messung von Anregungsspannungen durch Untersuchung des primären Elektronenstroms. Zur Bestimmung der kleinsten Anregungsspannungen von Atomen ohne Elektronenaffinität wird oft die Methode des unelastischen Elektronenstoßes nach FRANCK und HERTZ²⁾ benutzt. Das Prinzip der Methode ist folgendes:

Elektronen, die von einer Glühkathode ausgehen (die in der Abb. 21 mit dem Buchstaben *D* bezeichnet wird), werden in einem mit dem zu untersuchenden Gase gefüllten Raum (*R*) beschleunigt und es wird der Bruchteil dieser Elektronen als Funktion der beschleunigenden Spannung gemessen, der nach zahlreichen Zusammenstößen mit den Atomen eine merklich von Null verschiedene kinetische Energie besitzt. Dieser Bruchteil wird bestimmt, indem durch ein kleines Gegenfeld (meist etwa 0,5 Volt), das zwischen dem Netz *n* und der mit dem Galvanometer verbundenen Auffangelektrode *A* liegt, alle Elektronen mit Geschwindigkeiten zwischen Null und der Gegenspannung am Erreichen der Meßelektrode verhindert werden. Man erhält dann Kurven, die bis zum Einsetzen der unelastischen Stöße einer gewöhnlichen glühelektrischen

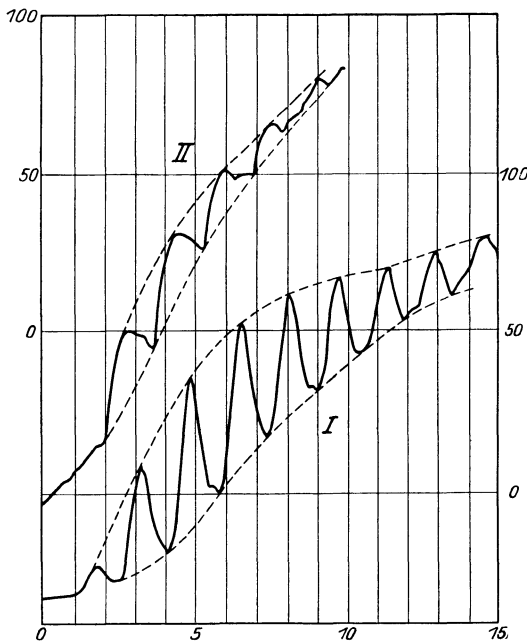


Abb. 22 a. Anregungsspannungen in Kaliumdampf.

¹⁾ N. SEMENOFF, ZS. f. Phys. Bd. 19, S. 31. 1923; A. WALTHER u. L. INGE, ebenda Bd. 19, S. 192. 1923; L. INGE u. A. WALTHER, ebenda Bd. 24, S. 400. 1924.

²⁾ J. FRANCK u. G. HERTZ, Ber. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 457. 1914.

Stromspannungskurve gleichen; nur tritt wegen des komplizierten Weges, den die Elektronen unter vielfacher Reflexion an den Atomen zurücklegen, der Raumladungskarakter der Kurve schon bei sehr schwacher Elektronenemission deutlicher in Erscheinung als bei glühelektrischen Versuchen im Vakuum. Sobald die kritische Geschwindigkeit der Elektronen erreicht ist, sinkt der Strom jäh ab, um mit weiterwachsender Feldstärke wieder anzusteigen, bis die Elektronen das zweite Mal die zur Resonanzlinienanregung nötige Energie gewonnen haben. Da dieses Spiel sich periodisch wiederholt, so bekommt man scharfe Strommaxima im Abstände der Resonanzspannung, ohne durch die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen oder durch Kontaktpotentiale gestört zu werden, denn durch diese Einflüsse wird die Voltscala als Ganzes verschoben, der Abstand der Maxima voneinander jedoch nicht beeinflusst. Als Beispiel seien hier drei Kurven, die in Kaliumdampf (WILLIAMSON)¹⁾, im Quecksilberdampf und im Helium (FRANCK und HERTZ)²⁾ gewonnen sind (Abb. 22a, b c). Man sieht, daß die Maxima nach Schärfe, Höhe und Zahl sehr verschieden gut ausgebildet sind. Im Kaliumdampf konnte aus den neun Maximis der genaueste Wert, nämlich $1,63 \pm 0,01$ Volt, für das Resonanzpotential entnommen werden; bei Quecksilber wurde $4,9 \pm 0,1$ Volt erhalten, während Helium mit seinen schlecht ausgebildeten Maximis nur Werte um 21 Volt mit einer Genauigkeit von etwa ± 1 Volt abzulesen gestattete. (Wie später ausgeführt, finden sich im Helium nahe benachbarte Anregungsstufen, die hier nicht getrennt erscheinen.) Aus diesen Beispielen gehen die Vorteile und die Begrenztheit der Methode hervor. Die

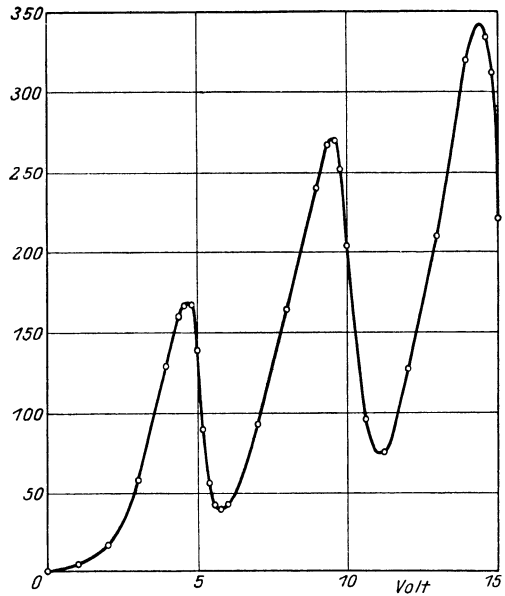


Abb. 22 b. Anregungsspannungen in Quecksilberdampf.

Resonanzspannungen von Gasen und Dämpfen ohne Elektronenaffinität mit kleinen Anregungsspannungen lassen sich sehr genau festlegen, insbesondere, weil jede Anbringung von Korrekturen wegen der Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen usw. wegfallen. Gase, deren Anregungs-

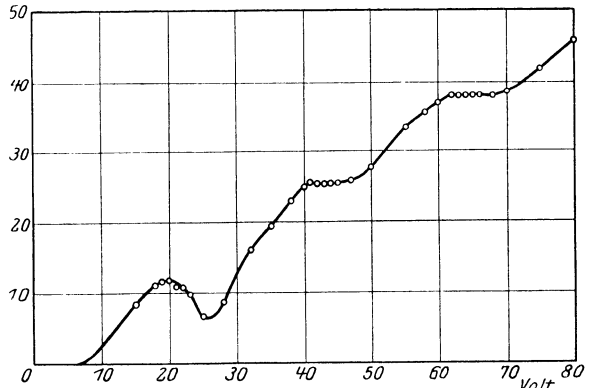


Abb. 22 c. Anregungsspannungen in Helium.

¹⁾ R. C. WILLIAMSON, Phys. Rev. Bd. 24, S. 134. 1924.

²⁾ J. FRANCK u. G. HERTZ, a. a. O.

spannungen jedoch wesentlich höher liegen als die Anregungs- und Ionisierungsstufen von Verunreinigungen, sind nur bei äußerster Reinheit auf diese Weise gut meßbar. Mit der seit Ausführung der wiedergegebenen Kurven wesentlich verbesserten Pumptechnik lassen sich zwar heute bessere Kurven auch im He erhalten, sie erreichen aber niemals die Güte der z. B. in K gewonnenen. Der Grund liegt in der ungeheuren Zahl von Zusammenstößen, die (besonders in Edelgasen mit ihrer kleinen Übergangswahrscheinlichkeit, welche die Verwendung höherer Gasdrucke notwendig macht) die Elektronen machen müssen, ehe sie die kritische Geschwindigkeit erreichen. Wenn sie auf diesem Wege mit verunreinigenden Gasen zusammenstoßen, so verlieren sie ihre Energie vorzeitig und erreichen gar nicht die zur Anregung z. B. von He nötige Geschwindigkeit. Derselbe Einfluß ist es, der im Entladungsrohr minimale Mengen von Verunreinigungen in den Edelgasen He, Ne, A spektral so stark hervortreten läßt und das Edelgasspektrum schwächt, oder zum Verschwinden bringt. Quecksilber ist auf diese Weise in He von einigen Millimetern Druck noch deutlich nachzuweisen, wenn sein Dampfdruck etwa dem bei der Temperatur der flüssigen Luft herrschenden entspricht. Bei $1 \cdot 10^{-3}$ mm Druck des Hg-Dampfes verdeckt er das He-Spektrum vollkommen¹⁾. Erst elektrische Schwingungen mit ihren hohen Momentenspannungen lassen die Spektren wieder hervortreten [LILIENFELD²⁾], da in diesem Falle die zur Anregung notwendige Energie auf einem kurzen Wege, d. h. unter wenigen Zusammenstößen gewonnen wird. Viele weitere spektroskopische Erfahrungen über die Spektren der Gasgemische [GEHLHOFF³⁾, Alkali in He; MERTON u. NICHOLSON⁴⁾, H in He; PASCHEN⁵⁾, Anregung von Funkenlinien; DÉJARDIN⁶⁾, Hg in He u. a.] lassen sich auf diese Weise deuten. Das Edelgas erhöht, indem es den Weg des Elektrons zwischen den Elektroden durch die elastischen Zusammenstöße ungeheuer vergrößert, die Wahrscheinlichkeit für Zusammenstöße mit den Atomen der in kleinen Mengen zugemischten Gase kleinerer Anregungsspannungen. Bestehen die Verunreinigungen aus Gasen mit Elektronenaffinität, so kommt die Bildung negativer Ionen als weitere Störung hinzu.

Schwierigkeiten bietet die Benutzung der Methode auch bei solchen Gasen, die wie die schweren Edelgase eine starke Abhängigkeit der freien Weglänge der Elektronen von ihrer Geschwindigkeit aufweisen. Bei ihnen kann, wie in Ziff. 2 ausgeführt, durch Absinken der Raumladung die Primärstromstärke stark steigen, sobald die Elektronen durch einen unelastischen Stoß langsam werden. Infolgedessen kann das Absinken des Stromes an den kritischen Stellen (das einsetzt, weil ein Teil der Elektronen wegen zu kleiner Energie das Gegenfeld nicht überwinden kann) ausgeglichen oder gar überkompensiert werden durch das Ansteigen des Gesamtstromes. Derartige Effekte sind im Argon bei nicht publizierten Messungen von RIBBECK beobachtet worden. In solchen Gasen sind nur dann eindeutige Ergebnisse zu erhalten, wenn man durch Anwendung höherer Gegenfelder den ganzen Geschwindigkeitsbereich der Elektronen, in welchem die freie Weglänge stark vergrößert ist, von der Messung ausschließt, und außerdem mit so kleiner Raumladung arbeitet, daß die sekundäre Beeinflussung des Primärstromes der schnelleren Elektronen durch plötzliche Änderung der Raumladung bei Anregungen gering ist.

¹⁾ J. FRANCK u. G. HERTZ, Ber. d. D. Phys. Ges. Bd. 18, S. 213. 1916; J. FRANCK, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 1. 1920.

²⁾ J. E. LILIENFELD, Ann. d. Phys. Bd. 16, S. 931. 1905.

³⁾ G. GEHLHOFF, Ber. d. D. Phys. Ges. Bd. 13, S. 183, 266. 1911.

⁴⁾ T. R. MERTON u. NICHOLSON, Proc. Roy. Soc. London Bd. 96, S. 112. 1919.

⁵⁾ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 142, 537. 1923.

⁶⁾ G. DÉJARDIN, C. R. Bd. 175, S. 952. 1922.

Hiernach ist es verständlich, daß das Hauptanwendungsgebiet dieser Methode sich auf Substanzen mit niedriger erster Anregungsstufe ohne Weglängen-anomalie der Elektronen bezieht. Insbesondere kommen Metalldämpfe in Betracht. Aber auch hier kann man nur dann sicher sein, die niedrigste Anregungsstufe zu messen, wenn, wie z. B. bei den Alkalien, der niedrigste Quantensprung eine Anregungswahrscheinlichkeit hat, die nicht zu klein ist, verglichen mit denen der nächsthöheren Anregungsstufen, und wenn die Stufen nicht zu dicht aufeinander folgen. Je größer das Verhältnis von Gasdruck zu Feldstärke gewählt wird, um so mehr wird die Anregung des ersten Quantensprungs bevorzugt; denn es muß erreicht werden, daß die Elektronen mit hinreichender Wahrscheinlichkeit einen unelastischen Zusammenstoß machen, bevor sie eine für die nächsthöhere Anregung ausreichende Energie gewinnen können. Es wird also dieses Verhältnis um so kleiner sein dürfen, je größer die „Anregungswahrscheinlichkeit“ ist, d. h. die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Zusammenstoß eine Anregung wirklich eintritt; auch bei hoher Anregungswahrscheinlichkeit muß die

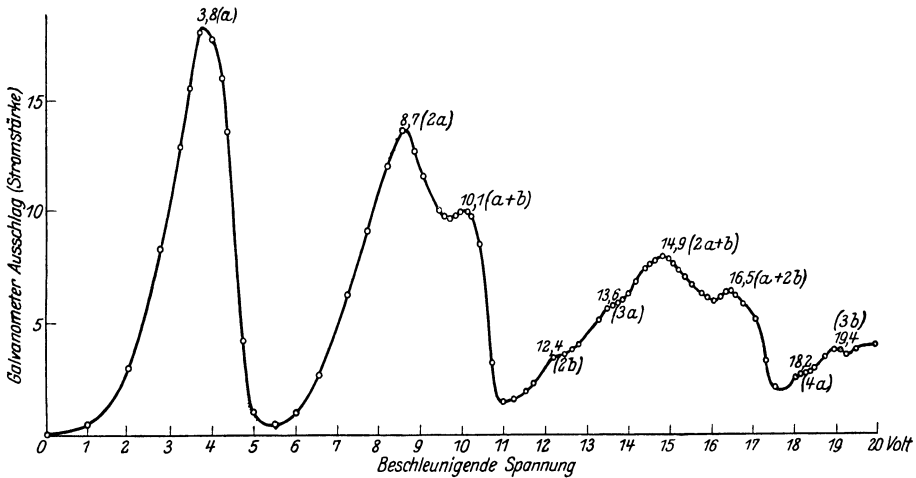


Abb. 23. Höhere Anregungen bei Stromspannungskurven in Quecksilberdampf.

vom Elektron auf der mittleren freien Weglänge gewonnene Energie klein sein gegen die Energiedifferenz zwischen der ersten und der nächsthöheren Anregungsspannung, wenn man die erstere allein beobachten will. Außerdem muß natürlich zur Vermeidung von Komplikationen die Stromdichte nach Möglichkeit so gering gewählt werden, daß die angeregten Atome während ihrer Verweilzeit im oberen Zustande praktisch keine weiteren Stöße erfahren. Diese Bedingung ist allerdings bei metastabilen Anregungszuständen oft schwer zu erfüllen.

Wird das Verhältnis von Druck zu Feldstärke kleiner gewählt, so können in den Stromspannungskurven auch höhere Anregungen erkannt werden. Die Abb. 23 zeigt als Beispiel eine von EINSPORN¹⁾ im Quecksilberdampf aufgenommene Kurve, bei der die Bedingungen so gewählt sind, daß außer der Linie 2537 Å ($1^1S - 2^3P_1$) bei 4,9 Volt auch der Übergang $1^1S - 2^1P$ bei 6,7 Volt angeregt wird. In Tabelle 2 sind die Voltwerte der Maxima nach Anbringung der aus dem Abstand der ersten beiden Maxima sich ergebenden Korrektur eingetragen. Es zeigt sich, daß von 10 Volt an alle Kombinationen

¹⁾ E. EINSPORN, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 208. 1921.

zwischen 4,9 und 6,7 Volt auftreten. Da Gasdruck und Elektrodenabstand bei allen Versuchspunkten der Kurve gleich waren, nimmt das Verhältnis des Druckes zur Feldstärke ab mit wachsender Größe der beschleunigenden Spannung V .

Tabelle 2. Auswertung der in Abb. 23 dargestellten Stromspannungskurve.

Beobachtete Spannung	Kombinationen aus $a = 4,9$ Volt und $b = 6,7$ Volt	ΔV
4,9 Volt	$a = 4,9$ Volt $b = 6,7$ „	0 Volt
9,8 „	$2a = 9,8$ „	0 „
11,2 „	$a + b = 11,6$ „	-0,4 „
13,5 „	$2b = 13,4$ „	+0,1 „
14,7 „	$3a = 14,7$ „	0 „
16,0 „	$2a + b = 16,5$ „	-0,5 „
17,6 „	$a + 2b = 18,3$ „	-0,7 „
19,3 „	$4a = 19,6$ „	-0,3 „
20,2 „	$3b = 20,1$ „	+0,1 „
21,2 „	$3a + b = 21,4$ „	-0,2 „
Mittelwert $\Delta V = -0,2$ Volt		

von $V = b = 6,7$ kein Abfall der Stromkurve eintritt, also praktisch keine Energieverluste von 6,7 Volt vorkommen, da bei diesen Feldstärken Elektronen solcher Geschwindigkeit noch nicht auftreten. Dagegen reicht die Anregungswahrscheinlichkeit des 4,9-Volt-Sprunges offenbar bei etwa $V = 10$ nicht mehr aus, um das Anwachsen der Elektronenenergie bis 6,7 Volt zu verhindern. Bei Erreichung von $V = a + b = 11,6$ setzt dann ein scharfer Abfall der Kurve ein. Die Steilheit dieses Abfalles deutet eine vergleichsweise große Wahrscheinlichkeit des Überganges $1^1S - 2^1P$ an. [Auch die Absorptionslinie $1^1S - 2^1P$ ($\lambda 1849$) ist wesentlich stärker als $1^1S - 2^3P_1$ ($\lambda 2537$); relative Schwäche der Interkombinationen zwischen verschiedenen Multiplettsystemen eines Elementes ist eine aus vielen Spektren bekannte Erscheinung.] Bei noch höheren Spannungen tritt das Übergewicht der a -Stöße über die b -Stöße noch deutlicher in Erscheinung, man vergleiche den steilen Abfall nach $a + 2b$ mit dem flachen nach $2a + b$! Übrigens ist für die Anwendbarkeit der gemachten Bemerkungen auf den vorliegenden Fall die geringe Stromdichte wesentlich, die bei den Versuchen angewandt wurde. Bei größeren Stromdichten ergeben sich verwickeltere Verhältnisse durch das Auftreten von Raumladungen, welche den Potentialverlauf im Beschleunigungsfelde stark verzerren können; die Feldstärke — und das oben als maßgeblich erkannte Verhältnis des Druckes zur Feldstärke — erhält in verschiedenen Schichten des Beschleunigungsfeldes verschiedene Werte und kann nicht mehr ohne weiteres aus Elektrodenabstand und Potentialdifferenz berechnet werden. Wir kommen auf diese Wirkungen der Raumladungen später noch zurück.

Wenn der Gasdruck gering genug ist, um die Erreichung größerer Elektronengeschwindigkeiten zu gestatten, als zur Anregung des ersten Quantensprunges notwendig ist, kann man nach WILLIAMSON (a. a. O.) auch mit einer Bremspannung V_r arbeiten, die etwas größer als die zu untersuchende Anregungsspannung ist, z. B. in K -Dampf $V_r = 2$ Volt bei einer Resonanzspannung von etwa 1,6 Volt. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate von WILLIAMSON sind in der Kurve I A der Abb. 22a enthalten. Ein Anstieg der Stromspannungskurve setzt ein bei 2 Volt Primärgeschwindigkeit der Elektronen. Zur Auffangplatte gelangen nur solche Elektronen, die keinen unelastischen Zusammenstoß erlitten haben. Mit wachsender Beschleunigungsspannung rückt die Zone, von

Von $V = 4,9$ Volt an werden unelastische Stöße möglich und die Stromstärke sinkt schnell ab. Ist z. B. V (korrigiert) gleich etwa 6 Volt, so haben nach Ausweis der Kurve fast alle Elektronen einen unelastischen Stoß mit einem Energieverlust $a = 4,9$ Volt erlitten, bevor sie das ganze Beschleunigungsfeld durchlaufen und die ganze der Potentialdifferenz entsprechende Energiemenge aufgenommen haben; es ist daher verständlich, daß bei Überschreitung

der an die Geschwindigkeit der Elektronen die kritische übersteigt, näher an die Elektronenquelle heran; die Zahl der Elektronen, die einen unelastischen Stoß ausführen, wächst daher mit der Beschleunigungsspannung. Auf diese Weise fällt die Kurve nach dem Erreichen eines Maximums wieder ab, beginnt jedoch von neuem aufzusteigen, wenn die Primärgeschwindigkeit V , um die Resonanzspannung übertrifft. Dies wiederholt sich in der Kurve fünfmal. (In den anderen Knicken der Kurve finden sich wahrscheinlich höhere Anregungsspannungen angedeutet, die beim K eine viel geringere Übergangswahrscheinlichkeit haben, als der Sprung $1^1S - 2^2P_{1,2}$). Die zweite Beschleunigungsspannung wird dabei möglichst kleiner gewählt als der Voltabstand zwischen zwei benachbarten Anregungsstufen. WILLIAMSON hat aus der Form der Kurven Schlüsse über die Anregungswahrscheinlichkeiten gezogen; wir kommen darauf später zurück (vgl. Ziffer 23).

Durch eine Verfeinerung der FRANCK-HERTZschen Methode können eng benachbarte Anregungsstufen aufgelöst und auch seltenere Übergänge sowie die höheren Anregungsstufen nachgewiesen werden. Man erteilt dazu, wie es die Abb. 24 zeigt, den vom Glühdraht D emittierten Elektronen ihre Beschleunigung auf einem Wege, der so kurz ist, daß ein Teil der Elektronen keine oder wenige Zusammenstöße auf ihm erfährt. Erst

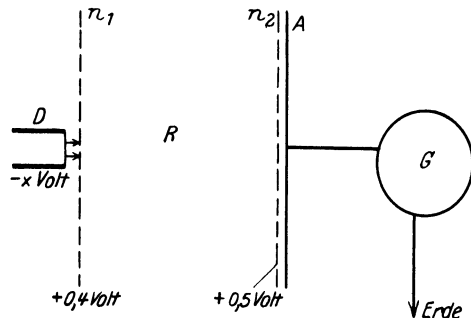


Abb. 24. Anordnung nach FRANCK und HERTZ zum Nachweis eng benachbarter Anregungsstufen.

nachdem die Elektronen angenähert die gewünschte Geschwindigkeit haben, läßt man sie durch ein Netz in einen Raum R eintreten, in dem sie unter schwacher Weiterbeschleunigung sehr viele Zusammenstöße mit den Atomen oder Molekülen erleiden. Nachdem die Elektronen den Stoßraum durch ein zweites Netz verlassen haben, bestimmt man wieder den Bruchteil, der eine von Null verschiedene kinetische Energie besitzt. Man verbindet auf diese Weise den Vorteil eines großen Wertes von Druck dividiert durch Feldstärke für das letzte Stück des Beschleunigungsweges der Elektronen mit der Möglichkeit, höhere Voltgeschwindigkeiten zu erreichen, da beim Weiteranstieg der Spannung die kritischen Voltwerte für die niedrigen Quantensprünge in ein Gebiet rücken, in dem der Wert Druck durch Feldstärke klein ist. Der Nachteil, daß auf diese Weise die Stärke bzw. die Zahl der periodischen Wiederholungen in der ganzen Kurve geringer wird als bei der ursprünglichen Schaltung, fällt dabei weniger ins Gewicht. In der Tat zeigen Messungen, die auf diese Weise ausgeführt sind, neben den starken Maximis, die der Anregung der Resonanzlinien entsprechen, noch weitere schwache Maxima, die den Übergang der Atome in einen höheren Anregungszustand anzeigen. Im Falle des Quecksilbers sind dabei unter anderen die Serienglieder $1^1S - 2^3P_2$ und $1^1S - 2^3P_0$ gefunden worden, die nach optischen Methoden unter normalen Bedingungen nicht beobachtbar sein können. Die Abb. 25 zeigt das Auftreten dieser sekundären Maxima¹⁾.

Besonders hingewiesen sei auf das Verhalten des 4,7-Volt-Maximums. Der Abfall der Kurve nach diesem Maximum ist nur flach und außerdem auf ein enges Spannungsgebiet (etwa 0,1 Volt) beschränkt; die Kurve steigt dann sogleich wieder an, und erst nach dem 4,9-Volt-Maximum erfolgt ein steiler und tiefer Abfall.

¹⁾ J. FRANCK u. E. EINSPOHN, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 18. 1920.

Der Übergang, welcher die 4,7 Volt erfordert, kann (unter normalen Bedingungen) durch Licht nicht veranlaßt werden (denn die Terme 1^1S , 2^3P_0 haben beide die innere Quantenzahl $j = 0$). Aus den soeben hervorgehobenen Besonderheiten

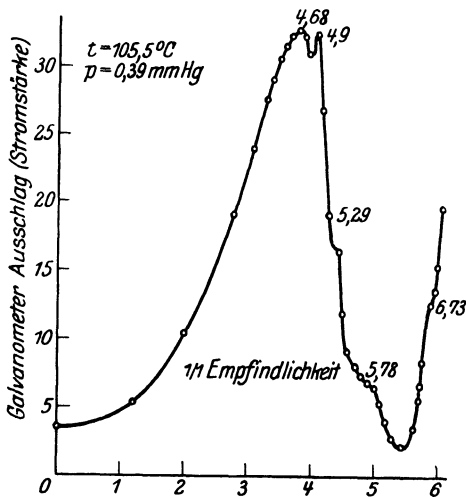


Abb. 25. Sekundäre Maxima.

Durch die in Ziff. 4 geschilderten Prozesse der Bildung und des Zerfalls negativer Ionen wird die Geschwindigkeit der Elektronen nach dem Durchgang durch das Gas unter Umständen wesentlich kleiner als die aus der angelegten Spannung berechnete sein. Außerdem darf man bei Molekülen aus dem Abstand der Maxima höchstens auf die besonders häufig vorkommenden Übergänge schließen, da im Molekül stets viele eng benachbarte Anregungsstufen vorhanden sind (Bandenspektren). Auch auf das Vorhandensein von Dissoziationsprodukten scheint hier nicht immer genügend geachtet zu sein.

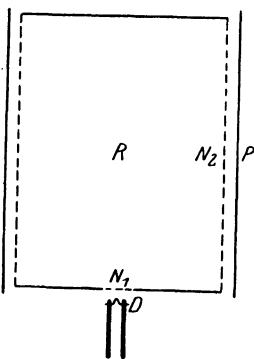


Abb. 26. Anordnung von HERTZ zur genauen Festlegung von Anregungsspannungen.

Die eleganteste Methode, um aus dem plötzlichen Energieverlust bei der Anregung von Quantensprüngen die zugehörigen Anregungsspannungen zu messen, stammt von G. HERTZ¹⁾. Statt wie bisher die Zahl der Elektronen zu messen, deren Geschwindigkeit einen von Null wesentlich verschiedenen Wert hat, mißt er gerade die Zahl derjenigen Elektronen in Abhängigkeit von der beschleunigenden Spannung, deren Geschwindigkeit fast gleich Null ist. Solche Elektronen sind offenbar nur dann vorhanden, wenn die Primärgeschwindigkeit gerade einem der kritischen Voltwerte entspricht. Abb. 26 zeigt ein Schema der verwendeten Anordnung. Die Elektronen werden zwischem dem Glühdraht D und dem Netz N_1 beschleunigt und erleiden Zusammenstöße mit den Gasatomen im feldfreien Innenraum des Käfigs R . Sie diffundieren dann durch das zylindrische Netz N_2 in den Raum zwischen N_2 und der zylindrischen Auf-

fangplatte P . Für jede Beschleunigungsspannung werden zwei Stromwerte gemessen. Bei dem einen liegt zwischen P und N_2 kein Feld; beim zweiten eine Gegenspannung von 0,2 Volt. Die Differenz beider Stromwerte, dividiert

¹⁾ G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 307. 1923.

der Kurve Abb. 25 erkennen wir für dieses Beispiel ein Verhalten, dem wir noch öfter begegnen werden. Es scheint, daß allgemein solche Übergänge, welche durch Licht nicht veranlaßt werden, auch durch Elektronenstöße nur mit einer vergleichsweise geringen Wahrscheinlichkeit zu erzwingen sind. Zudem scheint allgemein die Anregungswahrscheinlichkeit für solche Übergänge nur in einem engen Geschwindigkeitsbereich der Elektronen unmittelbar nach Überschreiten der erforderlichen Mindestenergie merklich von Null verschieden zu sein (vgl. Ziff. 22, 23).

Die geschilderten Methoden sind verschiedentlich auch zur Untersuchung von Gasen mit Elektronenaffinität (meistens Molekülgase) herangezogen worden. Die so erhaltenen Resultate dürften aber wohl kaum Anspruch auf Genauigkeit besitzen.

durch den Gesamtstrom, ergibt den Prozentsatz der Elektronen, die bei der betreffenden Beschleunigungsspannung mit sehr kleiner Geschwindigkeit durch N_2 hindurchtreten; er muß jedesmal ein Maximum zeigen, sobald unter dem Einfluß der Beschleunigungsspannung die Geschwindigkeit der Elektronen einen kritischen Wert überschreitet. Dabei ist man völlig unabhängig von dem Verlauf der Primärelektronenkurve sowie vom etwaigen Einfluß des Ganges der Ausbeute mit der Geschwindigkeit. Als einziger Nachteil ist zu nennen, daß diese Methode keine automatische Korrektur der Einflüsse von Geschwindigkeitsverteilung, Kontaktpotential usw. zuläßt. HERTZ korrigiert die Voltkala durch Benutzung von Helium als Eichgas, dessen kritische Potentiale anderweitig genau festgelegt sind. Abb. 27 zeigt eine von HERTZ in einem Ne-He-Gemisch erhaltene Kurve. Die beiden ersten Maxima bedeuten Anregungen des Ne (16,65 und 18,45). Die beiden letzten gehören zum Helium und dienen als Eichmarken. Zur Untersuchung der Anregung von Quantensprüngen an Molekülen ist die Methode bisher noch nicht benutzt worden. Bei Anbringung gewisser Änderungen sollte ihre Anwendung möglich sein.

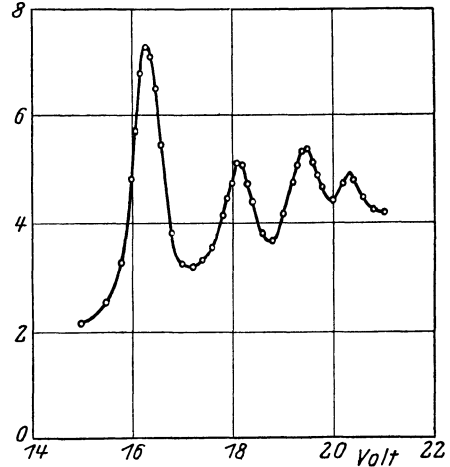


Abb. 27. Anregungsspannungen in einem Neon-Heliumgemisch nach HERTZ.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß Messungen der Ionisierungsspannung nach der Methode des unelastischen Stoßes ebenfalls möglich sind. Sie lassen sich aber nur dann durchführen, wenn beim Einsetzen der Ionisation schon Sättigung des primären Elektronenstromes besteht; sonst überwiegt die Änderung der Primärstromstärke, da durch das Auftreten positiver Ionen die Raumladung zusammenbricht (vgl. die folgenden Seiten). Bisher ist nach dieser Methode nur eine qualitative Bestimmung der Ionisierungsspannung des Heliums ausgeführt¹⁾.

Das Gemeinschaftliche der bisher besprochenen Methoden war es, daß die Anregungsspannungen durch Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im Primärstrom erhalten wurden. Sie eignen sich auch, wie später besprochen werden wird, zur Messung der Ausbeute an Quantensprüngen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit. Viel weniger verwendbar sind sie, wie erwähnt, zur genauen Festlegung der Ionisierungsarbeit. Der Grund ist darin gelegen, daß die Quantensprünge, die zur Ionisation führen, von einem Minimalwerte an eine kontinuierliche Folge von Übergängen bilden, so daß alle möglichen Geschwindigkeitsverluste größer als ein Mindestwert bei ihr vorkommen. Will man aus Messungen am Primärstrom die Ionisierungsspannungen bestimmen, so eignen sich dazu besonders die Methoden, die das Zusammenbrechen der Raumladung benutzen, das schon durch das Entstehen einer kleinen Zahl positiver Ionen bewirkt wird. Diese starke Kompensationswirkung der positiven Ionen beruht auf der geringen Fortschrittschwindigkeit, die sie infolge ihrer großen Masse besitzen. Hierher gehören alle Anordnungen zur Messung der Charakteristik des Elektronenstromes im gaserfüllten Raum. Bei Gasen ohne Elektronenaffinität genügt es, den Strom zwischen der Glühkathode und einer beliebigen Anode zu messen, wenn nur das Verhältnis Druck zur Feldstärke

¹⁾ J. FRANCK u. P. KNIPPING, Phys. ZS. Bd. 20, S. 486. 1919.

so niedrig gewählt wird, daß ein Teil der Elektronen die zur Erzeugung der Ionisation nötigen Geschwindigkeit erreichen können. Man kann dazu nach dem Vorgang von TATE¹⁾ die gleiche Anordnung benutzen, mit der nach dem Verfahren von FRANCK und HERTZ die erste Anregungsstufe gemessen wird. Das

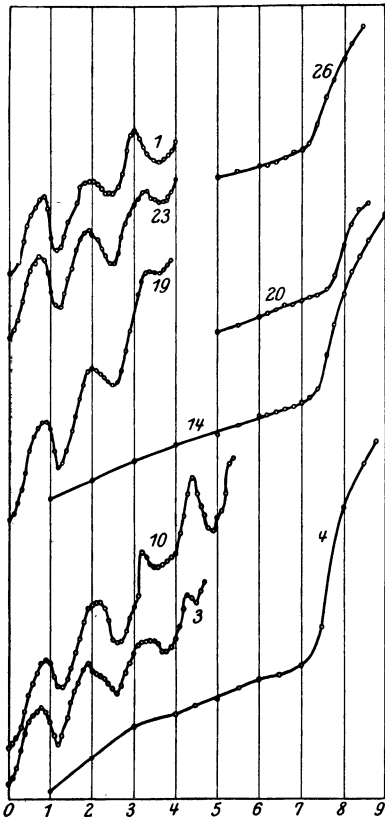


Abb. 28. Ionisierungsspannungen in Bleidampf nach FOOTE, MOHLER und STIMSON.

Netz N und die Sammelelektrode G werden dazu gemeinsam mit dem Galvanometer verbunden. Das Einsetzen der Ionisation markiert sich dann durch ein jähes Ansteigen des Primärstromes. Der Anstieg ist um so steiler, je weiter man von der Sättigungsspannung entfernt ist. Die Korrektur der Voltkala läßt sich am besten dadurch bewirken, daß man diese Charakteristik abwechselnd mit den Wellenkurven, die die Anregung des ersten Quantensprunges ergeben, aufnimmt. Die aus ihnen sich ergebende Korrektur der Voltkala gilt dann auch für die Ionisierungskurve. Da der Ionisationsanstieg schon durch eine kleine Zahl positiver Ionen bewirkt ist, wird man bei größeren Stromdichten die Korrektur nicht aus der Lage des ersten Maximums entnehmen dürfen, sondern muß auf die erste Abbiegung der Kurve von ihrem glatten Verlauf achten. Diese Meßanordnung hat sich besonders zur Festlegung der Ionisierungsspannungen von Metaldämpfen bewährt. Abb. 28 mag als Beispiel der erhaltenen Resultate dienen. Sie zeigt Kurven, die von FOOTE, MOHLER und STIMSON²⁾ im Bleidampf aufgenommen sind. Selbst bei den hier notwendigen hohen Temperaturen arbeitet, wie man sieht, die Methode noch sehr gut.

Stromstärke mit $V^{\frac{3}{2}}$ vorliegt (s. Ziff. 6). Trägt man die Stromstärke im logarithmischen Maß als Funktion der Beschleunigungsspannung auf, so erhält man beim Einsetzen der Ionisation sehr scharfe Knicke. Zur Korrektur der Voltkala wird dabei am besten das obenerwähnte Verfahren benutzt. Vorsicht ist geboten, wenn man Gase mit höheren Anregungsspannungen untersuchen will. Sehr geringe Spuren von Verunreinigungen, die von den Primärelektronen selbst nicht oft genug getroffen werden, um ihre kritischen Voltwerte hervortreten zu lassen, werden bei Anregung von Quantensprüngen an dem zu untersuchenden Gase entweder durch das auftretende ultraviolette Licht oder durch Stöße zweiter Art (vgl. Ziff. 27) ionisiert, besonders, wenn metastabile Zustände wie bei den Edelgasen vorhanden sind. Dann kommt es leicht zu Verwechslungen zwischen erster Anregungsstufe und Ionisation. Abb. 29 gibt ein typisches Beispiel solcher Kurven; sie ist einer Arbeit von STEAD und GOSS-

¹⁾ J. T. TATE, Phys. Rev. Bd. 10, S. 81. 1917.

²⁾ P. D. FOOTE, F. L. MOHLER u. H. F. STIMSON, Bur. Standards Sc. Paper Nr. 368. 1920.

LING¹⁾ entnommen. Auch hier liegt aus obigen Gründen der kritische Voltwert bei der Anregungsspannung. Zur Untersuchung von Gasen mit Elektronenaffinität eignen sich die beiden oben beschriebenen Verfahren aus den mehrfach erörterten Gründen schlecht.

Ein Verfahren, das ebenfalls auf Raumladungsbeeinflussung beruht und sehr genaue und sichere Ergebnisse gezeigt hat, verdankt man G. HERTZ²⁾. Es besteht darin, daß Elektronen, denen in üblicher Weise eine definierte Geschwindigkeit gegeben ist, durch ein Netz in einen Raum hineinschießen, in dem

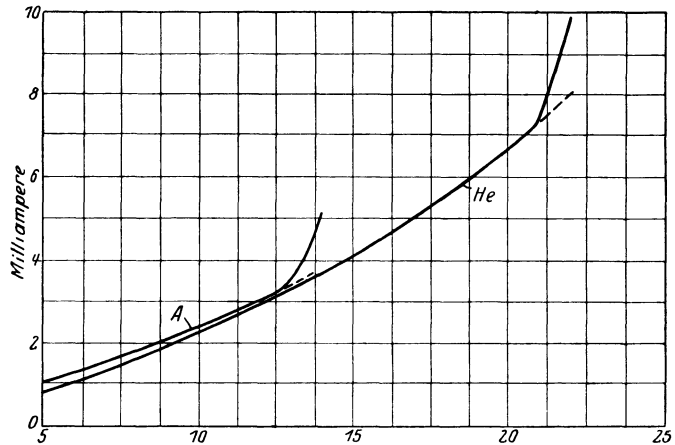


Abb. 29. Zusammenbrechen der Raumladung bei kritischen Spannungen.

wiederum ein Glühdraht sich befindet. Zwischen diesem Glühdraht und dem Netz findet sich ein konstantes schwaches Feld, das die hineingeschossenen Elektronen verzögert. Die Zahl der Elektronen, die nach dem Eintritt durch das Netz auf den dünnen Glühdraht kommt, ist klein gegenüber dem eigenen konstanten Elektronenverlust des Drahtes. Sobald aber die Geschwindigkeit der hineingeschossenen Elektronen genügt, um die Gasatome zu ionisieren, so bricht wieder die Raumladung zusammen, und der Elektronenverlust steigt sehr stark an. Die Voltskala wird von HERTZ durch Bezug auf die erste Anregungsstufe als Eichpunkt korrigiert; es kann nämlich bei geeigneter Anordnung die hier geschilderte Messung der Ionisierungsspannung und die oben erläuterte HERTZsche Bestimmung von Anregungsspannungen im gleichen Apparat ausgeführt werden. Durch Anwendung sehr reiner Gase wird eine Verwechslung von Ionisation durch Elektronenstoß mit sekundärer Ionisation durch Lichtanregung vermieden. Abb. 30 zeigt das Schema der Apparatur von HERTZ, mit der hintereinander Anregung und Ionisation untersucht werden können. Im erstenen Falle wird der Glühdraht *G* nicht benutzt und mit dem Netzkasten verbunden. Im zweiten Falle wird *P* mit dem Netzkasten verbunden und der Elektronenverlust von *G* gemessen. Abb. 31 gibt ein Beispiel des scharfen Einsetzens der Ionisation in Neon. Das Kurvenstück bei 16,65 Volt zeigt den Quantensprung, der als Eichwert benutzt wurde. Für mehratomige Gase ist die Methode bisher nicht angewandt worden; es ist aber kein Grund einzusehen, warum sie bei genügender Vorsicht nicht gute Resultate geben sollte.

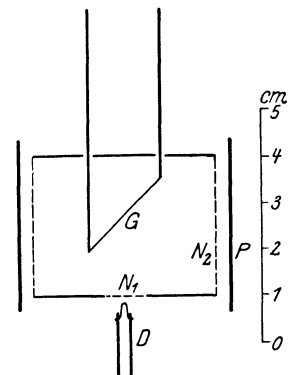


Abb. 30. Anordnung von HERTZ zur Bestimmung von Anregungs- und Ionisierungsspannungen.

Schließlich seien die indirekten Verfahren erwähnt, die aus der niedrigsten Brennspannung eines Lichtbogens zwischen einer Kathode und einer

¹⁾ G. STEAD u. B. S. GOSSLING, Phil. Mag. Bd. 40, S. 413. 1920.

²⁾ G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 307. 1923.

normalen Anode die Ionisierungsspannung bzw. die kleinste Anregungsspannung eines Gases zu ermitteln gestatten. Die Literatur über diesen Gegenstand ist ganz besonders groß¹⁾. Eine mögliche Deutung der hier vorliegenden Verhältnisse gibt K. T. COMPTON anschließend an Untersuchungen

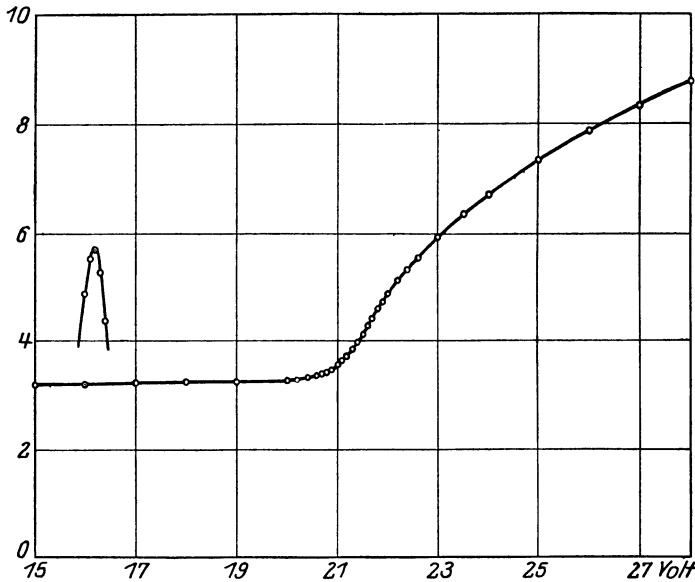


Abb. 31. Beispiel für das scharfe Einsetzen der Ionisation in Neon.

von LANGMUIR in seinen letzten Arbeiten über dieses Gebiet. Wiederum handelt es sich um

Beeinflussung der Raumladung durch die positiven Ionen. Die sich ergebenden Potentialgradienten sind am besten aus einem Diagramm abzulesen (Abb. 32).

Wie in Abb. 20 sei K eine plattenförmige Glühkathode und A eine kalte Anode. Dann wird, wie früher ausgeführt ist, das Potentialgefälle unter dem Einfluß der Elektronen etwa durch die

Kurve 1 wiedergegeben. Haben wir ein einatomiges Gas nicht zu großer Dichte zwischen den Elektroden, und ist die Potentialdifferenz groß genug, um Ionisation der Atome nahe bei A hervorzurufen, so bricht die Raumladung zusammen. Werden

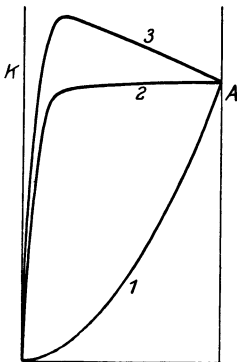


Abb. 32. Potentialverteilung in einem Gas zwischen plattenförmigen Elektroden.

genug positive Ionen erzeugt, so kommt es zum Lichtbogen. In ihm wird die negative Raumladung durch die positiven Ionen stark überkompensiert. Der Überschuß der positiven Ionen in der Nähe der Kathode bewirkt dann einen Kathodenfall. Die Potentialverteilung ist etwa derjenigen in der Kurve 2 gleich. Bei sehr starken Strömen kann der Kathodenfall größer als die gesamte angelegte Spannung werden, wie COMPTON und ECKART²⁾ durch direkte Messung des Potentialgradienten bewiesen haben. Die positiven Ionen und die Elektronen müssen sich unter diesen Bedingungen gegen das elektrische Feld (siehe die Potentialverteilung der Kurve 3) durch Diffusion in Richtung ihres Konzentrationsgefälles bewegen. Bei nicht starker Elektronenemission ist die kleinste Brennspannung sowohl in einatomigen als auch in zweiatomigen Gasen dann identisch mit der Ionisierungsspannung. Bei zweiatomigen Gasen ist, wie es DUFFENDACK³⁾ getan hat, der Abstand zwischen den Elektroden sehr

¹⁾ Die ältere Literatur ist von McLENNAN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 31, S. 1. 1918 zusammengestellt. Weitere Angaben werden bei Besprechung der Ergebnisse in Abschnitt III gemacht.

²⁾ K. T. COMPTON u. C. ECKART, Nature Bd. 114, S. 51. 1924; Phys. Rev. Bd. 25, S. 111. 1925.

³⁾ O. S. DUFFENDACK, Phys. Rev. Bd. 20, S. 665. 1922.

klein zu wählen, damit Bildung und Zerfall negativer Ionen und die damit verbundenen Energieverluste der Elektronen keinen wesentlichen Einfluß haben. Naturgemäß ist dieses Verfahren nicht sehr genau, schon deshalb, weil Korrekturen wegen Anfangsgeschwindigkeit usw. nur sehr roh durchzuführen sind. Bei stärkerer Elektronenemission kommt stufenweise Ionisation in Frage, insbesondere dann, wenn metastabile Zustände vorliegen. In diesem Falle ist die kleinste Brennspannung innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler identisch mit der kleinsten Anregungsspannung. Die Zündspannung pflegt, da bei ihr erst die nötige Zahl positiver Ionen geschaffen werden muß, höher zu liegen. Bei sehr starker Glut der Kathode sind jedoch Brennspannungen beobachtet worden, die selbst die niedrigste Anregungsspannung so wesentlich unterschreiten, daß die Differenzen nicht durch Anfangsgeschwindigkeit der Glühelektroden oder Kontaktpotential erklärt werden können. BÄR, v. LAUE und MEYER¹⁾ sowie COMPTON und ECKART²⁾ haben unabhängig voneinander gezeigt, daß in diesem Falle oft Schwingungen für die Abweichung verantwortlich sind. Die negative Charakteristik des Lichtbogens bietet für Entstehung von Schwingungen besonders günstige Bedingungen. Mit normalen Voltmetern wird naturgemäß nur der Mittelwert der Spannung gemessen; die Scheitelwerte der Schwingungen übersteigen die Anregungsspannungen, wie die genannten Autoren durch direkte Messungen gezeigt haben.

Bei sehr starker Elektronenemission gibt es jedoch Fälle, bei denen auch ohne Schwingung die kleinste Brennspannung die niedrigste Anregungsstufe wesentlich unterschreitet. Die Deutung liegt hier in dem Kurvenverlauf der dritten Kurve der Abb. 32. COMPTON und ECKART erhielten dann einen Kathodenfall, der größer als die angelegte Spannung und gleich oder größer als die kleinste Anregungsspannung war.

8. Untersuchung des ausgelösten Sekundärstromes. Zur Einleitung seien einige historische Bemerkungen erlaubt. Der Begriff Ionisierungsarbeit eines Atoms, gemessen durch die Beschleunigungsspannung, die ein Elektron durchlaufen haben muß, um beim Stoß ein Atom zu ionisieren, ist viel älter als die BOHRsche Atomtheorie. Er ist bei Untersuchungen über Gasentladungen von LENARD, THOMSON und STARK³⁾ geprägt worden. Auch liegen viele ältere Versuche vor, aus Erfahrungen über Gasentladungen diese Größe quantitativ zu bestimmen. Es sei hier an die erfolgreichsten von TOWNSEND und STARK erinnert. Da damals eine genauere Kenntnis der Elementarprozesse noch nicht vorlag, so konnten diese indirekten Methoden nur die Größenordnung der Ionisierungsspannung richtig festlegen. Den ersten direkten Versuch zur Messung von Ionisierungsspannungen verdanken wir LENARD⁴⁾, der eine Untersuchungsmethode angegeben hat, die mit einigen Verbesserungen heute noch sehr viel verwandt wird. Das allgemeine Prinzip ist, daß man sich, wie früher geschildert, Elektronen gegebener Geschwindigkeit herstellt und sie durch ein Netz in einen Raum eintreten läßt, in welchem sie mit den zu untersuchenden Atomen oder Molekülen zusammenstoßen. Durch Anbringung eines starken elektrischen Gegenfeldes werden die Elektronen in diesem Raume gehindert, die dem Netz gegenüberstehende Auffangelektrode zu erreichen. Das Galvanometer, das mit dieser Elektrode verbunden ist, bleibt also stromlos,

¹⁾ R. BÄR, M. v. LAUE u. E. MEYER, ZS. f. Phys. Bd. 20, S. 83. 1923.

²⁾ K. T. COMPTON u. C. ECKART, Science Bd. 59, S. 166. 1924; Phys. Rev. Bd. 24, S. 97. 1924.

³⁾ Vgl. z. B. die Lehrbücher: J. J. THOMSON, Electricity through Gases; J. STARK, Elektrizitätsleitung in Gasen; J. S. TOWNSEND, Handbuch der Radiologie.

⁴⁾ P. LENARD, Ann. d. Phys. Bd. 8, S. 149. 1902.

bis die Energie der stoßenden Elektronen in der Nähe des Netzes so groß geworden ist, daß die getroffenen Atome ionisiert werden. Das die Elektronen abbremsende Feld (Abb. 33) beschleunigt die gebildeten positiven Ionen und zieht sie auf die

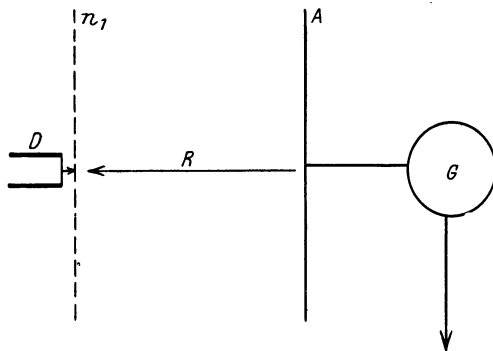


Abb. 33. LENARDS Methode zur Messung von Ionisierungsspannungen.

Sammelelektrode. Von diesem Voltwerte an wird also ein positiver Strom vom Galvanometer angezeigt. LENARD erhielt mit seinem Verfahren für alle untersuchten Gase eine Ionisierungsspannung von 11 Volt. Auch gelegentliche Wiederholungen der Bestimmungen mit diesem Verfahren [DEMBER¹⁾, v. BAEYER²⁾] ergaben angenähert diesen Wert. Die Ursache ist wohl darin zu suchen, daß in allen Fällen die Ionisierung von Hg gemessen wurde; da sie bei 10,4 Volt liegt, darf die alte LENARDSche Messung als bereits ziemlich genau bezeichnet werden.

FRANCK und HERTZ³⁾ führten mit LENARDS Methode zuerst den Nachweis, daß die verschiedenen Gase verschiedene kritische Potentiale hätten. Bald danach kam auch F. MAYER⁴⁾, ein Schüler LENARDS, zu dem gleichen Ergebnis. Während die MAYERSchen Werte sich nur zum Teil — vermutlich wegen zu kleiner Primärstromstärke (lichtelektrische Auslösung) — reproduzieren ließen, erwies sich, daß die von FRANCK und HERTZ ermittelten Werte innerhalb der Beobachtungsfehler nicht mit den Ionisierungsspannungen, wohl aber mit den Anregungsspannungen übereinstimmten.

Der Begriff der Anregungsspannung war damals vor der BOHRSchen Atomtheorie noch nicht bekannt. Der experimentelle Grund, der eine Verwechslung zwischen Lichtanregung und Ionisation ermöglichte, ist in der Tatsache gelegen, daß bei Aussendung von kurzwelligem Licht, wie es bei der ersten Anregungsstufe in den allermeisten Fällen in Frage kommt, ein lichtelektrischer Effekt an der Sammelelektrode ausgelöst wird. Das Feld, das die Primärelektronen verzögert, beschleunigt diese lichtelektrisch an der Sammelkathode ausgelösten Elektronen. Man mißt also eine positive Aufladung genau so, als ob positive Ionen die Elektrode erreicht hätten. Daß in der Tat bei der niedrigsten kritischen Spannung, bei der das stoßende Elektron seine Energie an das getroffene Atom (oder Molekül) abgibt, Licht nach der $h\nu$ -Beziehung emittiert wird, vermuteten FRANCK und HERTZ nach ihren im Quecksilber mit dem in der vorigen Ziffer besprochenen Verfahren erhaltenen Resultaten und wiesen kurz darauf durch spektrometrische Untersuchungen nach, daß bei 4,9 Volt die Linie 2536,7 Å emittiert wird. Die BOHRSche Theorie war den Autoren damals noch nicht bekannt, obgleich BOHRS erste Arbeit hierüber ein halbes Jahr vorher erschienen war. Sie vermuteten, daß in den meisten Fällen Lichtanregung, aber auch gleichzeitig Ionisation aufträte, da sonst das Auftreten von Ionisation in einem Lichtbogen mit dichtem Hg-Dampf bei niedrigem Potentialgradienten unverständlich sei. Die Lösung dieser Schwierigkeit verdankt man VAN DER BIJL⁵⁾,

¹⁾ H. DEMBER, Ann. d. Phys. Bd. 30, S. 137. 1909.

²⁾ O. v. BAEYER, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 10, S. 96. 1908.

³⁾ J. FRANCK u. G. HERTZ, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 34. 1913.

⁴⁾ F. MAYER, Ann. d. Phys. Bd. 45, S. 1. 1914.

⁵⁾ H. J. VAN DER BIJL, Phys. Rev. Bd. 10, S. 546. 1917.

Knicke auftauchen. Die aus der Lage der Knicke nach der $h\nu$ -Beziehung sich ergebenden Wellenlängen sollen bei der Diskussion der Resultate (Abschnitt III, Ziff. 15) besprochen werden.

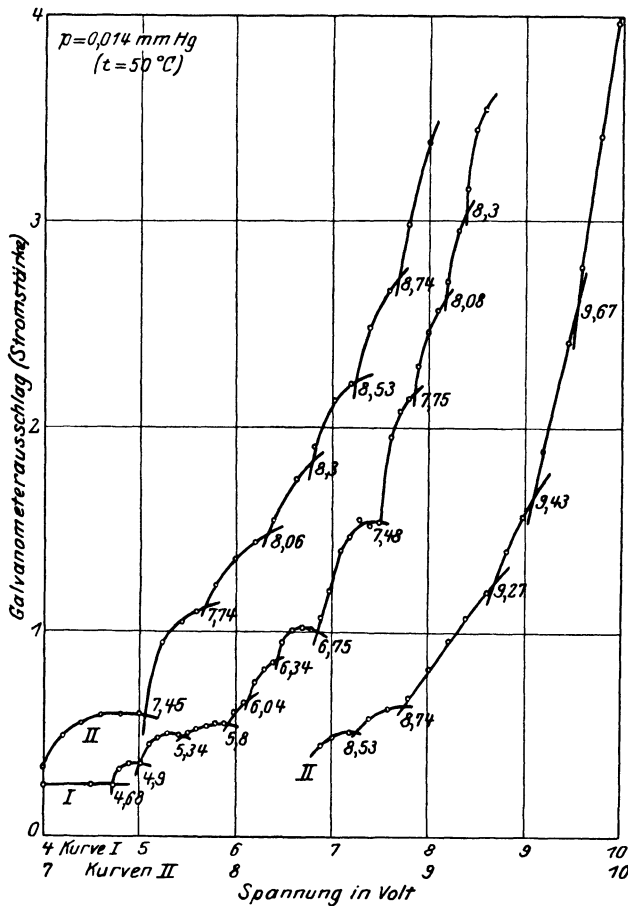


Abb. 35. Lichtelektrische Kurve in Quecksilberdampf nach FRANCK und EINSPORN.

Hier sei nur darauf hingewiesen, daß der 4,7-Volt-Knick, da die mit 4,7 Volt Energieaufwand in den 2^3P_0 -Zustand gehobenen Atome nicht strahlen können, nur durch sekundäre Wirkungen bemerkbar wird. Neben den oben erörterten Einflüssen der Raumladung kommt insbesondere noch die Möglichkeit in Betracht, daß die Atome im langlebigen 2^3P_0 -Zustand erneut von Elektronen getroffen und in noch höhere, strahlungsfähige Zustände gebracht werden. Ähnliches gilt für den 2^3P_2 -Zustand bei 5,43 Volt. Die letzten Knicke in Kurve II sind übrigens durch die gemessenen Punkte durchaus nicht sicher festgelegt. Die Auszeichnung der Kurve in diesem Gebiet soll lediglich zeigen, daß die empirischen

Ergebnisse den theoretischen Erwartungen zum mindesten nicht widersprechen.

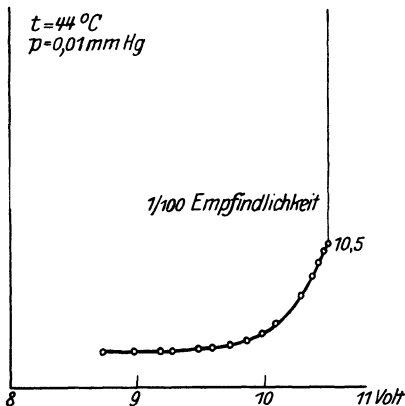


Abb. 36. Einsetzen der Ionisation in Quecksilberdampf.

DYMOND¹⁾ hat im RUTHERFORDSchen Institut ein Verfahren ausgearbeitet, um die Lage der Knicke besser zu erkennen. Er erreicht das durch Überlagerung eines kleinen Wechspotentials über die Gleichstromspannung. An all den Stellen, an denen die Kurve gleichmäßig ansteigt, wird diese Überlagerung den Kurvencharakter nicht verändern, an den kritischen Stellen wird jedoch der zeitweise Anstieg des Potentials über die kritische Spannung die Stromstärke wesentlich erhöhen. Bei Anwendung auf eine Untersuchung des Heliums hat er mit diesem Verfahren gute Resultate erhalten.

Abb. 36²⁾ zeigt das plötzliche Einsetzen der Ionisation im Quecksilberdampf bei An-

¹⁾ E. G. DYMOND, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 107, S. 291. 1925.

²⁾ E. EINSPORN, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 208. 1921.

wendung der normalen Schaltung (Abb. 34). Der lichtelektrische Teil der Kurve erstreckt sich bis zum Punkte 10,5 Volt der Spannungsskala; die wahre Ionisierungsspannung liegt nach Anbringung der Korrektur bei 10,38 Volt. Hinzuweisen ist auf den über ca. 0,8 Volt sich erstreckenden steileren Anstieg der Kurve vor dem eigentlichen Einsetzen der Ionisation. Dieser Anstieg ist nicht nur durch die sich häufenden Linien am Ende der Serie hervorgerufen, sondern auch bedingt durch die Geschwindigkeitsverteilung der Primärelektronen, von denen die wenigen, die besonders schnell sind, schon einen im Vergleich zum lichtelektrischen Strom bemerkbaren Ionisationsstrom hervorzurufen vermögen. Will man die Ionisierungsspannung durch Eichung mittels der lichtelektrischen Knicke festlegen, so muß man infolgedessen den Beginn des starken Anstiegs, der in der abgezeichneten Kurve fast senkrecht in die Höhe geht, als Wert für die Ionisierungsspannung einsetzen. Durch unrichtige Interpretation dieser Verhältnisse scheinen manche ältere Resultate über Messung der Ionisierungsspannung zu niedrig angegeben zu sein.

Die Korrekturen der Voltskala sind bei Anwendung dieser Methode auf sehr verschiedene Weisen vorgenommen worden, die häufigste besteht in der direkten Messung der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen durch Benutzung von Gegenfeldern zwischen N_2 und A (Abb. 34). Dieses Verfahren setzt voraus, daß sich an den Netzen keine elektrischen Doppelschichten befinden. Ihr Vorhandensein würde naturgemäß die Messung der Geschwindigkeitsverteilung fälschen.

Weiter ist öfters in einatomigen Gasen das Verfahren benutzt, die Lage des ersten Quantensprunges durch periodische Wiederholung festzulegen. Man verfährt dazu folgendermaßen:

Der Druck wird möglichst hoch gewählt, so daß schon zwischen D und N_1 viele Zusammenstöße liegen. Bei Steigerung der Spannung erfolgt dann der erste unelastische Stoß zwischen N_1 und N_2 im schwachen elektrischen Feld. Steigt die Geschwindigkeit der Elektronen auf das Doppelte, so erfolgt der erste unelastische Stoß zwischen D und N_1 (im starken Felde), die Elektronen gewinnen wiederum in der oben (Ziff. 7) beschriebenen Weise Energie und verlieren das zweite Mal ihre Energie im Raum R (im schwachen Feld). Abb. 37 zeigt, wie z. B.

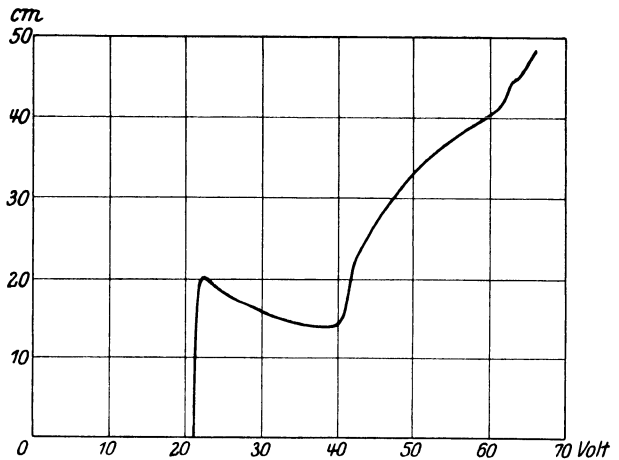


Abb. 37. Verwendung von Helium zur Eichung der Voltskala.

in He sich die periodische Wiederholung markiert. Die Methode als solche ist zuverlässig. Große Vorsicht ist jedoch geboten, wenn der ersten Anregungsstufe eine nahe benachbarte mit größerer Übergangswahrscheinlichkeit folgt. In diesem Falle entspricht der zweite Anstieg der Kurve nicht der doppelten Anregung des ersten Quantensprunges, entspricht also nicht $2V_a$ (wo V_a die erste Anregungsstufe bedeutet), sondern entspricht der Summe von $V_a + V_b$ (wobei mit V_b das nächsthöhere kritische Potential bezeichnet wird). Dieses Resultat ergibt sich, da beim zweiten Knicke der Kurve die Anregung einmal in einem Gebiet erfolgt, wo das Verhältnis von Druck zur Feldstärke klein

ist, und nur das zweite Mal zwischen den Netzen in dem Gebiet, in dem dies Verhältnis groß ist; nur in diesem letzteren Falle ist also das Auftreten des energetisch niedrigsten, wenn auch schwachen Quantensprunges bevorzugt. Gerade in dem abgebildeten Beispiel beim Helium haben FRANCK und KNIPPING¹⁾ durch unrichtige Deutung ihrer Messungen einen Fehler in der Festlegung der Voltskala gemacht. Er zeigte sich, als nach optischer Festlegung der kritischen Potentiale des He durch LYMAN sogleich die Elektronenstoßmethode im Helium hiermit verglichen wurden²⁾. Nachdem optische Bestimmungen der kritischen Potentiale für dieses Gas vorliegen, ist es das beste, jede Korrektur der Voltskala bei dem LENARDSchen Verfahren durch Benutzung von Helium als Eichgas vorzunehmen, da die hochgelegenen typischen Anregungsspannungen des He in den Kurven deutlich hervortreten. Erfreulicherweise sind schon vor der Festlegung des optischen Wertes für He viele Untersuchungen auch in mehratomigen Gasen mit He als Eichgas gemacht, so daß eine sichere Korrektur der Voltskala für diese Untersuchungen nachträglich möglich ist.

Das Verfahren von LENARD ist besonders in der abgeänderten Form sowohl für Messungen in einatomigen als auch in mehratomigen Gasen geeignet. Zur Messung der Anregungsspannungen dürfte es den von FRANCK und HERTZ bzw. den neuen von HERTZ angegebenen Verfahren, die in Ziff. 7 besprochen sind, in bezug auf die Genauigkeit unterlegen sein, da die genaue Lage der Knicke bzw. die Korrektur der Voltskala sich schwerer feststellen läßt als bei diesen. Zur Messung der Ionisierungsspannung ist es insofern den bisher besprochenen Verfahren überlegen, als es sich auch eignet, die Voltwerte festzulegen, bei denen den getroffenen Gasatomen zwei Elektronen auf einmal entrissen werden [s. z. B. FRANCK und KNIPPING³⁾].

9. Unterscheidung von Anregung und Ionisierung. Bei Anwendung der geschilderten Methode zur Bestimmung von Anregungs- und Ionisierungsspannungen kann die Frage, ob ein

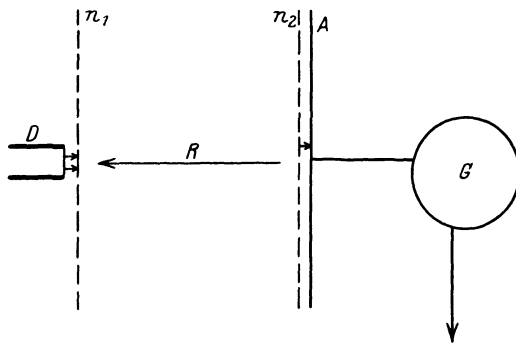


Abb. 38. Anordnung von DAVIS und GOUCHER zur Unterscheidung von Anregung und Ionisation.

bestimmtes gemessenes kritisches Potential einer Anregung oder einer Ionisierung entspricht, nur nach der Stärke des Effekts beurteilt werden. Allgemein ist die Wirkung der Anregungen viel geringer als die der Ionisierung. DAVIS und GOUCHER⁴⁾ haben zwischen den beiden Effekten sicherer zu unterscheiden gelehrt, indem sie vor der Sammelelektrode (s. Abb. 38) ein zweites Drahtnetz anbrachten und dann zwischen dieses und die Elektrode ein schwaches Feld so legten, daß

die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen zum Auffänger zurückgezogen werden; dagegen erreichen die am Netz ausgelösten Elektronen jetzt den Auffänger und laden ihn negativ auf. Bei der Spannung, bei der Ionisation eintritt, kehrt der Strom seine Richtung um und geht zu positiven Werten über. Die Kurve

¹⁾ J. FRANCK u. P. KNIPPING, Phys. ZS. Bd. 20, S. 484. 1919.

²⁾ T. LYMAN, Nature Bd. 110, S. 278, 1922; J. FRANCK, ZS. f. Phys. Bd. 11, S. 155. 1922.

³⁾ J. FRANCK u. P. KNIPPING, Phys. ZS. Bd. 20, S. 484. 1919.

⁴⁾ B. DAVIS u. F. S. GOUCHER, Phys. Rev. Bd. 10, S. 101. 1917.

Abb. 39 zeigt Ergebnisse von DAVIS und GOUCHER im Hg-Dampf. Man erkennt Anregungen bei 4,9 und 6,7 Volt sowie Ionisierung bei 10,4 Volt. Diese Feststellung, daß Ionisierung wirklich erst bei 10,4 Volt einsetzt und bei 4,9 nur Strahlung auftritt — wie es nach der BOHRschen Theorie aus den Termgrößen im Hg-Spektrum zu folgern ist —, hat damals einen wichtigen Fortschritt bedeutet. Auch bei dieser Methode kann das Auflösungsvermögen durch Einführung eines weiteren negativ geladenen Netzes vergrößert werden. Wie in der Literatur vorliegende Beispiele zeigen, ist jedoch hierbei große Vorsicht in der Deutung der Ergebnisse notwendig. Man hat zu bedenken, daß auch an den Drahtnetzen Elektronen ausgelöst werden, die bei Anbringung hierfür geeigneter Spannungen ihrerseits Ionisation hervorrufen können. Z. B. scheinen die Feststellungen von HORTON und DAVIES¹⁾ über mehrere scheinbare Ionisierungsspannungen des Neons auf solche Sekundäreffekte zurückzuführen zu sein.

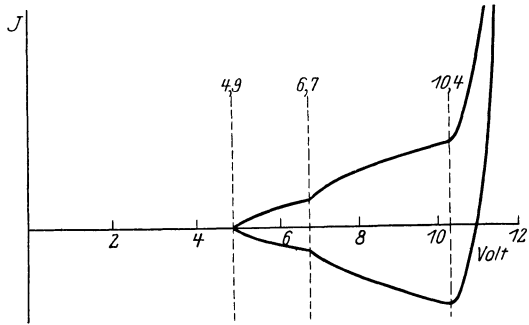


Abb. 39. Anregungen und Ionisierung im Quecksilberdampf.

Ein anderes Verfahren, zwischen Anregung und Ionisierung zu unterscheiden, hat COMPTON²⁾ angegeben. Er benutzt die unveränderte Lenard-Schaltung, wie sie Abb. 40 andeutet. Die Auffangelektrode ist jedoch bei COMPTON ein drehbarer Faraday-Käfig, der mit einem Drahtnetz bespannt ist; man kann durch Drehung um die Achse *A* erreichen, daß wahlweise der massive Boden des Käfigs oder der netzüberspannte Hohlraum *H* als Auffänger dient. Treffen positive Ionen auf, so muß die beobachtete Aufladung unabhängig sein von der Stellung des Auffängers. Wird dagegen der Faraday-Käfig einer lichtelektrisch wirkenden Strahlung ausgesetzt, so muß eine Drehung den Effekt merklich beeinflussen. Wird der Boden getroffen, so verlassen alle ausgelösten Elektronen den Auffänger. Wird die Netzseite exponiert, so verlassen ihn nur diejenigen, die an der Vorderseite des Netzes ausgelöst werden, während alle im Innern des Käfigs entstehenden Elektronen wieder eingefangen werden. Das Verhältnis der Ströme in beiden Stellungen läßt sich berechnen, aber auch durch direkte Eichung — Bestrahlung mit einer unabhängigen Lichtquelle — feststellen. COMPTON hat mit dieser Anordnung Helium untersucht und findet, daß auch im ganz reinen Helium schon von der ersten Grenze der Lichtanregung an eine schwache Ionisation auftritt, während die starke Ionisation bei der von anderen Autoren bestimmten Ionisierungsspannung einsetzt. Das Resultat erklärt sich durch stufenweise Ionisation unter Mit-

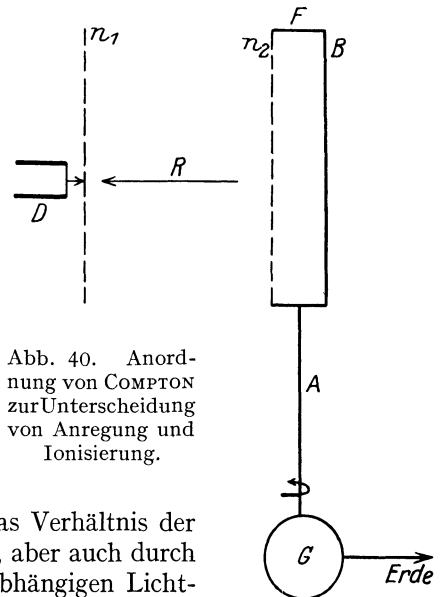


Abb. 40. Anordnung von COMPTON zur Unterscheidung von Anregung und Ionisierung.

¹⁾ F. HORTON u. A. C. DAVIES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 98, S. 124. 1920.

²⁾ K. T. COMPTON, Phil. Mag. Bd. 40, S. 553. 1920.

wirkung eines metastabilen Zustandes. Auch geringe Verunreinigungen (s. Ziff. 7) wirken im gleichen Sinne. Fast immer, wenn bei kritischen Spannungen sich nach den besprochenen Verfahren schwache Ionisation neben Lichtstrahlung findet, handelt es sich um einen der genannten sekundären Effekte.

Ein weiteres einfaches Verfahren zur Unterscheidung von Lichtanregung und Ionisation beschreiben OLMSTEAD¹⁾ und MACKAY²⁾. Als Auffangelektrode wird je nach Bedarf entweder eine Platte oder ein Draht gewählt; lichtelektrisch ist nur die erstere merklich empfindlich, während für den Strom der positiven Ionen die Größe der Oberfläche keine Rolle spielt.

Zum Schluß sei die Apparatur besprochen, mit der OLMSTEAD und COMPTON³⁾ eine Durchführung der Messung von Anregungsspannungen im dissoziierten Wasserstoff, also an H-Atomen, gelang. Auch hier besteht das Meßprinzip in der Aufnahme einer lichtelektrischen Kurve unter Bedingungen, durch die die Elektronen des Primärstromes gehindert werden, die Sammelelektrode zu erreichen. Die Bedeutung dieser Arbeit liegt in der Experimentierkunst, mit der es den Verfassern gelungen ist, der schwierigen Aufgabe Herr zu werden, die Messungen bei einer Temperatur von 2500° abs. auszuführen (Abb. 41). Eine

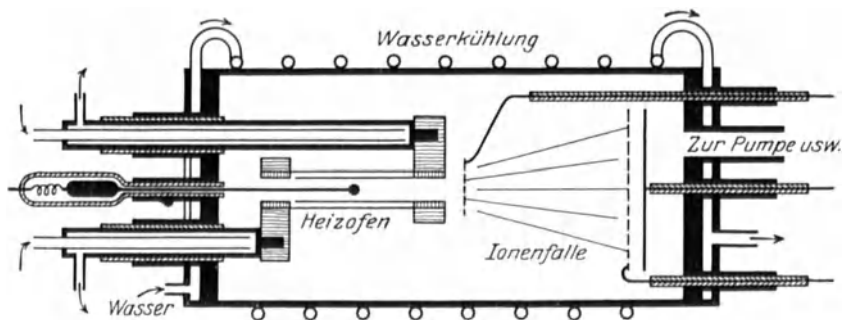


Abb. 41. Anordnung von OLMSTEAD und COMPTON zur Messung von Anregungsspannungen an H-Atomen.

genauere Erläuterung der Abbildung erübrigt sich, da die wesentlichen Teile in der Abbildung bezeichnet sind. Die Elektronen kommen von der glühenden Kugel in der Mitte des Heizofens, die aus einem Metall mit kleinem Werte von φ besteht, und werden durch schrittweise steigende Spannungen auf das glühende Metallrohr im Heizofen zu beschleunigt. Druck und Temperatur wurden so gewählt, daß der Wasserstoff im Ofenrohr praktisch völlig dissoziiert war. Der Abstand der Kugel von dem Rohr im Ofen war vergleichbar der freien Weglänge der Elektronen, so daß Atome in der Nähe dieses Rohres von Elektronen getroffen werden, die eine der Gesamtpotentialdifferenz entsprechende Geschwindigkeit besitzen. Durch die Ionen- und Elektronenfalle, die sich vor der Auffangplatte befindet, wird diese vor allen Einwirkungen außer der aus dem Ofen dringenden Lichtstrahlung geschützt. Es ergibt sich eine ansteigende Kurve mit Knicken bei den kritischen Potentialen der H-Atome (vgl. Abschnitt III, Ziff. 12).

10. Spektroskopische Beobachtung. Durch die in den Ziff. 7 bis 9 besprochenen Untersuchungsmethoden — Messung des Energieverlustes der stoßenden Elektronen und des ausgelösten Sekundärstromes — ist die Gültigkeit der Quantenmechanik bei Zusammenstößen von Elektronen mit Atomen

¹⁾ P. S. OLMSTEAD, Phys. Rev. Bd. 20, S. 613. 1922.

²⁾ C. A. MACKAY, Phil. Mag. Bd. 46, S. 828. 1923.

³⁾ P. S. OLMSTEAD u. K. T. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 22, S. 559. 1923.

und Molekülen bewiesen worden. Darüber hinaus sind eine große Reihe von ausgezeichneten Energiebeträgen, die die atomaren Gebilde quantenhaft aufzunehmen vermögen, gemessen und das Auftreten von Strahlung als Folge der Anregung von Quantenübergängen beobachtet worden. Die Wellenlängen der dabei auftretenden Strahlungen sind nur aus der Frequenzgleichung berechnet worden. Der direkte Beweis der Gültigkeit dieser Gleichung konnte nur durch spektroskopische Beobachtung erbracht werden. Auch hier setzten Untersuchungen über die Anregungsspannungen von Spektrallinien (bzw. Serien, für die man damals eine gemeinschaftliche Anregungsenergie vermutete) lange vor der BOHRschen Theorie ein, und auch hier sind es LENARD und vor allem STARK, die eine große Menge von Beobachtungsmaterial und theoretischen Überlegungen vorgelegt haben. Ihre Methoden beruhen fast durchweg auf Beobachtungen der spektralen Verteilung der Emission der Gasentladungen bzw. von Flammen. Dem Thema dieses Kapitels entsprechend können wir auf diese Untersuchungen nur hinweisen und besprechen lediglich die Methoden, die die einzelnen Elementarprozesse zu trennen vermögen.

Den ersten Vorstoß auf diesem Gebiete machten GEHRCKE und SEELIGER¹⁾. Sie ließen ein Bündel Kathodenstrahlen, das von einer Glühkathode kam, in ein elektrisches Feld eintreten, in dem die Elektronen abgebremst wurden, und untersuchten spektroskopisch die Lichtemission längs der Kathodenstrahlenbahn. Besonders wenn die Bahnrichtung der Elektronen schief zur Feldrichtung stand und die Bahn dadurch zu einer Parabel umgebogen wurde, ließen sich die Effekte, die durch die Elektronen verschiedener Geschwindigkeit ausgelöst wurden, gut beobachten. Wegen der Beeinflussung der Feldverteilung durch die freien Ladungen wurden quantitativ brauchbare Resultate mit dieser Methode bisher nicht erhalten. Jedoch ergab sich gleich in den ersten Arbeiten von GEHRCKE und SEELIGER das wichtige Resultat, daß es eine scharfe untere Grenze der Kathodenstrahlgeschwindigkeit für die Anregung der Lichtemission gibt. Weitere Resultate, die von den genannten und anderen Verfassern mit gleichen und sehr ähnlichen Anordnungen über den Gang der Lichtstärke gewisser Spektrallinien mit der Geschwindigkeit der Elektronen erhalten wurden, sollen im Abschnitt IV besprochen werden, da sie sich nicht auf die Festlegung der Anregungsspannung beziehen.

Den nächsten wichtigen Fortschritt verdankt man RAU²⁾. Er beschleunigte Elektronen, die von einer Glühkathode kamen, und ließ sie durch einen Schlitz in einen feldfreien Raum eintreten. Er beobachtete die Lichtemission sowohl im Beschleunigungsfelde wie auch im feldfreien Raum. In einigen Fällen wird ein Magnetfeld parallel zur Richtung des Elektronenstrahls geschaltet, um die Bahn des Strahles und damit die Lichtemission zu konzentrieren. Im Prinzip benutzt RAU schon die Anordnung, mit der in letzter Zeit genaue Werte für Anregungsspannungen gemessen werden. Auch hat er sich als erster das Ziel gesetzt, auf diese Weise die Behauptungen der BOHRschen Theorie zu prüfen. Er kommt in der Tat beim Helium zu dem Resultat, daß die Glieder einer Serie Anregungsspannungen besitzen, die mit der Gliednummer ansteigen. Absolutwerte konnte er nicht festlegen wegen der Feldverzerrungen durch Raumladungen. Da in seiner Untersuchung ein Leuchten des Gases erst oberhalb der Ionisierungsspannung eintritt und das schrittweise Erscheinen von Bogenlinien erst etwa 5 Volt oberhalb der Ionisierungsspannung beobachtet wird, so kann nicht mit Sicherheit aus der Arbeit entnommen werden, inwieweit das Auftauchen der Linien höherer Serienglieder bei schrittweise wachsender Spannung durch die Lichtschwäche dieser Linien hervorgerufen ist.

¹⁾ E. GEHRCKE u. R. SEELIGER, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 14, S. 335, 1023. 1912.

²⁾ H. RAU, Phys. Med. Ges. Würzburg Nr. 2, S. 20. 1914.

Die erste optische Beobachtung einer Spektrallinie bei genau definierter Anregungsspannung ergab die Untersuchungsmethode von FRANCK und HERTZ¹⁾, die in Ziff. 7 besprochen ist. Sie bestand darin, daß spektroskopisch das Auftreten der Linien 2537 Å des Quecksilbers festgestellt wurde, sobald unter den dort geschilderten Bedingungen der unelastische Zusammenstoß von 4,9 Volt Elektronen mit Hg-Atomen einsetzt. Dieses Verfahren ist zur Beobachtung von Resonanzlinien einer großen Zahl von einatomigen Gasen mit niedriger Anregungsspannung benutzt worden. In der amerikanischen Literatur wird es als Anregung eines Einlinienspektrums bezeichnet. Abb. 42 bringt als

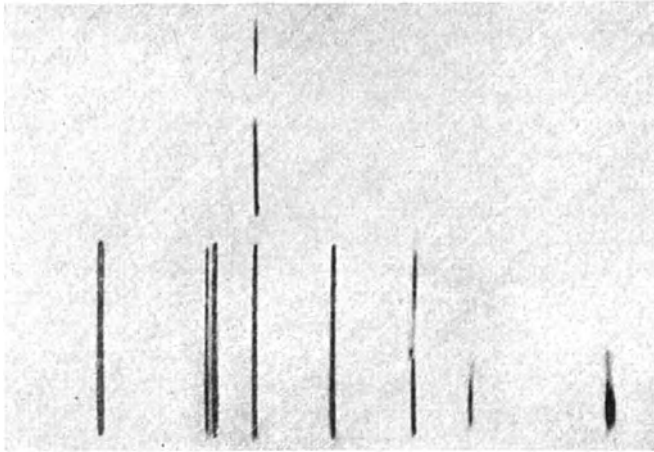


Abb. 42. Resonanzlinie und Bogenspektrum des Ca.

Beispiel im Spektrogramm eine Aufnahme der Resonanzlinie des Ca, die bei 1,88 Volt angeregt wird [entnommen aus MOHLER (a. a. O.)]. Darunter gedruckt ist das Bogenspektrum des Ca.

Zur Untersuchung der Anregungsspannungen der höheren Serienglieder sind, wie erwähnt, fast nur die Methoden herangezogen, die der GEHRCKE-SEELIGERschen bzw. RAUSCHEN ähneln. Verschiedene

Hilfsmittel sind verwandt, um die Intensität zu vergrößern. Z. B. haben FOOTE, MEGGERS und MOHLER²⁾ die Glühkathode sehr nahe an das positiv geladene Netz (bezw. eine statt dessen benutzte Drahtspirale) herangebracht, um trotz der geringen anzuwendenden Spannungsdifferenz eine hohe Feldstärke und hinreichende Intensität des Elektronenstroms zu erreichen. Jenseits des Netzes finden die Anregungen oder Ionisierungen wieder in einem Raume zwischen Elektroden gleichen Potentials statt; kumulative Effekte werden durch Kleinheit des Gasdrucks zu unterdrücken gesucht. Allerdings sind auf diese Weise offenbar nur solche sekundäre Effekte zu beseitigen, welche z. B. durch Zusammenstöße angeregter Atome mit anderen Atomen zustande kommen. Dagegen hängt die prozentuale Wahrscheinlichkeit für das Auftreffen weiterer Elektronen auf bereits angeregte Atome vor deren Rückgang in den Normalzustand nur von der Stromdichte ab.

Erheblich behindert werden die spektroskopischen Beobachtungen durch die oben besprochenen Raumladungseffekte. Diese bewirken, daß in dem „feldfreien“ Raume zwischen dem positiven Netz und der Anodenplatte durchaus nicht gleichmäßig das gemeinsame Potential dieser beiden Elektroden herrscht. Vielmehr ist der größte Teil dieses Raumes wegen der negativen Raumladung auf einem tieferen Potential, welches erst dicht vor der Anodenplatte bis zu deren

¹⁾ J. FRANCK u. G. HERTZ, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 512. 1914.

²⁾ P. D. FOOTE, W. F. MEGGERS u. F. L. MOHLER, Phil. Mag. Bd. 42, S. 1002. 1921; Bd. 43, S. 659. 1922; Astrophys. Journ. Bd. 55, S. 145. 1922.

Potential anwächst¹⁾). Es werden sich deshalb ähnliche Verhältnisse ergeben, wie sie ohne Störung durch Raumladungen entstehen würden, wenn das angelegte beschleunigende Feld nicht auf den engen Raum zwischen Kathode und positivem Netz zusammengedrängt, sondern auf einen weiteren Bereich auseinandergezogen wäre. Es ist daher verständlich, daß im größten Teile des Raumes zwischen dem positiven Netz und der Anodenplatte z. B. bei Alkali- und Erdalkalidämpfen nur die Resonanzlinien ($1^2S - 2^2P_{1,2}$ bzw. $1^1S - 2^1P$, $1^1S - 2^3P_1$) unterhalb der Ionisierungsspannung erscheinen — ganz entsprechend dem alleinigen Auftreten der zu den Bogenspannungen gehörigen Knicke in den Kurven Abb. 22a, b, c, Ziff. 7. Das Verhältnis Feldstärke zu Druck ist eben auf diese Weise in dem größten Teile des Rohres klein. Daher treten die höheren Serienglieder noch nicht bei den angelegten Spannungen auf, die man theoretisch erwarten würde. Erst bei der Ionisierungsspannung, wenn die Raumladung neutralisiert wird, tritt plötzlich das ganze Spektrum in Erscheinung. Diese Verhältnisse haben zu der eine Zeitlang von vielen Seiten vertretenen Meinung geführt, daß — im Gegensatz zu den Forderungen der BOHRschen Theorie und den Resultaten der Untersuchung des Sekundärstroms — nur die Resonanzlinien durch Elektronen einer Geschwindigkeit unterhalb der Ionisierungsenergie angeregt werden können, während das gesamte Bogenspektrum nur durch Wiedervereinigung zustande kommen sollte.

Der Einfluß der Raumladungen wurde erkannt von HERTZ²⁾, ELDRIDGE³⁾ und HUGHES und HAGENOW⁴⁾, welche höhere Serienglieder von den zugehörigen Spannungen an feststellen konnten. ELDRIDGE beobachtete das nahe an der Anodenplatte erzeugte Spektrum. Dort erreichen diejenigen Elektronen, welche vorher keinen unelastischen Zusammenstoß erlitten haben, nach dem oben Ausgeführten wirklich die der angelegten Spannung (mit Korrekturen) entsprechende Geschwindigkeit, so daß auch die höheren Serienglieder schrittweise angeregt werden. HERTZ sowie HUGHES und HAGENOW vermieden die störenden Raumladungen durch Benutzung sehr geringer Stromdichten. Bei HERTZ wurde die Stromstärke niemals höher als 0,1 Milliampere gewählt und durch lange Exposition der photographischen Platten die Kleinheit der erzeugten Lichtintensität ausgeglichen. HUGHES und HAGENOW erreichten durch Wahl einer sehr großen Kathode (10 cm langer Zylinder) Stromstärken bis 1 Milliampere bei geringer Stromdichte. HERTZ hat einen besonderen Kunstgriff angewandt, durch den die Ergebnisse noch wesentlich verbessert werden. Er setzte dem untersuchten Gase in geringer Menge ein Gas hinzu, dessen Ionisierungsspannung unterhalb des untersuchten Spannungsbereichs liegt; man erhält dann einige positive Ionen im Gase, welche die Raumladung weitgehend kompensieren.

Während sich so der Widerspruch gegen die von der BOHRschen Theorie geforderte Anregung jeder einzelnen Spektrallinie durch Elektronenstoß mit der berechneten Mindestenergie aufklärte, sind die Bedingungen für das Auftreten eines Wiedervereinigungsleuchtens noch nicht genügend bekannt. In der gewöhnlichen Geißlerentladung ist das auftretende Linienspektrum gewiß nicht zu einem merklichen Anteil durch Wiedervereinigung und nachfolgendes stufenweises Herunterfallen des angeregten Elektrons bis in die Grundbahn

¹⁾ Natürlich muß das gleiche auch unmittelbar an den Drähten des positiven Netzes stattfinden.

²⁾ G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 18. 1924. Vgl. auch G. HERTZ u. J. C. SCHARP DE VISSER, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 470. 1925.

³⁾ J. A. ELDRIDGE, Phys. Rev. Bd. 23, S. 685. 1924.

⁴⁾ A. L. HUGHES u. C. F. HAGENOW, Phys. Rev. Bd. 24, S. 229. 1924.

erzeugt. Denn unter geeigneten Bedingungen — Verhältnis Druck zu Feldstärke hinreichend groß — treten nur die ersten Glieder der Spektrallinien auf, während die höheren die Intensität Null besitzen. Dieser Effekt kann nicht dadurch gedeutet werden, daß bei höherem Druck die von höheren Zuständen eines Atoms ausgehende Emission etwa wegen starker Störungen durch andere Atome unterbunden würde; denn man kann, wie schon in Ziffer 7 hervorgehoben und erläutert wurde, die höheren Serienlinien gut ausgebildet erhalten bei einem starken Partialdruck von zugemischtem Edelgasen.

Es muß also die Anzahl der Atome, welche in die höheren Quantenzustände gebracht werden, mit zunehmendem Verhältnis Druck zu Feldstärke bis zum Verschwinden abnehmen. In dieser Abhängigkeit, die unter der Annahme von Wiedervereinigungsleuchten nicht verständlich wäre, zeigt sich aber die von früher wohlbekannte Abhängigkeit der Anregungshäufigkeit der verschiedenen Zustände vom Verhältnis Druck zu Feldstärke. Versuche von CHILD¹⁾ zeigen unmittelbar, daß das Leuchten beim Durchgang beschleunigter Elektronen durch Quecksilberdampf unter bestimmten Bedingungen gerade an den Stellen nicht auftritt, wo am ehesten Wiedervereinigung zu erwarten wäre. GROTRIAN²⁾ erhielt sogar ein Leuchten ganz entsprechend dem einer geschichteten Entladung im Hg-Dampf unter Bedingungen, unter denen nachweislich keine Ionisation vorhanden war. Wiedervereinigungsleuchten mit stufenweiser Anlagerung des Elektrons sollte zudem im elektrischen Felde wegen der den positiven Ionen erteilten Geschwindigkeiten Linien mit starker Dopplerverbreiterung ergeben. Versuche, im feldlosen Raum Wiedervereinigungsleuchten zu beobachten, sind bisher erfolglos geblieben. Theoretisch muß natürlich das Vorkommen von Wiedervereinigungsleuchten als Umkehrung des lichtelektrischen Effektes gefordert werden. Nach einer Angabe von SCHÜLER und WOLFF³⁾ hat neuerdings PASCHEN in einer noch nicht näher beschriebenen Versuchsanordnung das kontinuierliche Spektrum, das sich an die Grenze der Nebenserien des Heliums anschließt, in Emission erhalten. Das ist der erste Fall der sicheren Beobachtung von Wiedervereinigungsleuchten in irdischen Lichtquellen. In der Säule des Lichtbogens könnte die Wiedervereinigung ebenfalls zur Lichtemission beitragen, da hier wegen der großen Dichte der Ladungsträger und wegen des kleinen Potentialgradienten die Bedingungen zur Wiedervereinigung besonders günstig sind.

Besonders geeignet sollte die spektroskopische Beobachtung sein, um die Anregung von Quantensprüngen an Ionen (Funkenlinien!) zu untersuchen. Da hierbei Beschleunigungsspannungen gebraucht werden, welche die einfache Ionisierungsspannung der normalen Atome übersteigen, ist keine Störung durch Raumladung zu erwarten. Die einfach positiven Ionen der zu untersuchenden Atome werden ebenso wirken wie das Zusatzgas geringer Ionisierungsspannung bei Anregung der Bogenlinien nach dem Verfahren von HERTZ.

Es ist deshalb ganz unberechtigt, wenn, wie es oft geschehen ist, aus dem Auftreten von Funkenlinien auf das Vorkommen zweifacher Ionisierung geschlossen wird — in Analogie zu der, wie oben ausgeführt, als irrig erwiesenen Meinung, daß einfache Ionisierung zur Erzeugung der höheren Glieder des Bogenpektrums nötig sei. Unterstützt ist dieser Fehlschluß durch Beobachtungen, die ein plötzliches Auftreten des Funkenspektrums bei bestimmten kritischen Potentialen zu zeigen schienen (vgl. Abschnitt III). Es bedürfen diese Feststellungen jedoch sehr einer kritischen Beurteilung. Die ersten Serienglieder der Funkenspektren werden im allgemeine weit im Ultraviolett außerhalb des Gebietes liegen, welches

¹⁾ C. D. CHILD, Phys. Rev. Bd. 15, S. 30. 1920.

²⁾ W. GROTRIAN, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 148. 1921.

³⁾ H. SCHÜLER u. K. L. WOLFF, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 477. 1926.

spektroskopisch mit einfachen Hilfsmitteln zugänglich ist. (Die meist verwandte Quarzoptik reicht bis etwa 6 Volt.) Diejenigen höheren Serienglieder, welche in das optische Gebiet fallen, werden naturgemäß verhältnismäßig weniger weit getrennte Anregungsspannungen besitzen, und ihr gemeinsames Auftreten von gewissen Geschwindigkeiten an ist um so weniger überraschend, als bei den fraglichen, nicht mehr geringen Geschwindigkeitswerten auch die Geschwindigkeitsverteilung sich über ein breiteres Gebiet erstrecken wird. Außerdem ist zu bemerken, daß bei den in Frage kommenden Untersuchungen meist ein Auftreten der Funkenlinien in mehreren Gruppen bei verschiedenen Potentialen zu bemerken ist. Nur nehmen die Autoren dann oft die Einflüsse sekundärer Störungen an und schließen, daß eigentlich die Funkenlinien doch alle auf einmal beim Eintreten der doppelten Ionisation erschienen.

In der Tat ist die Deutung der Beobachtungen gerade bei der Messung der Anregungsspannungen der Funkenlinien meist recht schwierig, da sowohl für die Entstehungsart wie für die Zuordnung immer mehrere Möglichkeiten bestehen. Die Anregung kann in einem Zuge durch den Sprung zweier Elektronen unter der Einwirkung eines Stoßes erfolgen, oder in Stufen. Um diese Fälle zu trennen, wird man wiederum kleine Stromdichte benutzen und die positiven Ionen durch elektrische Felder so schnell entfernen, daß es unwahrscheinlich ist, daß ein einmal gebildetes, einfach geladenes Ion wieder getroffen wird, ehe es die Elektroden erreicht. Bei der Abschätzung der Wahrscheinlichkeit dieser Anregungsart, verglichen mit der in einem Zuge erfolgenden, wird man aber zu berücksichtigen haben, daß die Häufigkeit der Anregung von 2 Elektronen auf einmal bei den verschiedenen Atomsorten sehr verschieden sein wird. Bei Helium z. B. und den Erdalkalimetallen scheint dieser Prozeß relativ häufig vorzukommen, vermutlich wegen des Vorhandenseins von zwei äußeren Elektronen. Bei den Alkalimetallen wird man vermuten, daß Abtrennung des Leuchtelektrons und gleichzeitige Anregung der darunterliegenden Edelgasschale in einem einzigen Elementarakt auch dann, wenn das stoßende Elektron die dazu notwendige (ziemlich hohe) Energie besitzt, viel weniger wahrscheinlich ist. Stufenweise Anregung kann auch durch metastabile Zustände im Termschema des Bogenspektrums und in demjenigen des Funkenspektrums erleichtert werden. Eine saubere spektroskopische Bestimmung sollte daher stets durch Aufnahme der Spektren unter möglichst verschiedenen Bedingungen von Druck und Stromstärke und mit kleinen Sprüngen der Voltwerte der Beschleunigungsspannung ausgeführt werden. Durch genaue Photometrierung der Intensitäten der fraglichen Linien und Eintragen in einen Kurvenzug sollte man dann (wie das auch z. B. von HERTZ a. a. O. für die Bogenlinien geschehen ist) genaue Werte der Anregungsspannungen erhalten und direkte von stufenweiser Anregung unterscheiden können.

Solange das Termschema des beobachteten höheren Spektrums nicht mindestens teilweise festgelegt ist, ist es auch schwierig, zu wissen, ob man ein wirkliches Ionenspektrum oder ein zweites schwerer anregbares Bogenspektrum des Atoms vor sich hat. So ist z. B. unentschieden, ob beim Argon das sog. blaue Spektrum dem Atom oder dem Ion angehört. Die Entscheidung kann auch hier durch Photometrierung erleichtert werden. Nimmt man die Resultate der Messungen des Sekundärstromes (Stärke der Ionisierungsknicke) hinzu, so muß sich immer eine Entscheidung treffen lassen. Jeder Schritt auf diesem Gebiet erfordert freilich lange und meist teure Experimentaluntersuchungen. Wünschenswert wären Messungen in der Art der von W. WIEN¹⁾ für den Stickstoff durchgeführten. Sie bestehen in der Untersuchung des Leuchtens im Kanalstrahl,

¹⁾ W. WIEN, Ann. d. Phys. Bd. 69, S. 325. 1922.

treten durch ein Netz in den Stoßraum R_2 , wo sie Ionen bilden und zum Teil abgebremst werden, während ein Teil der gebildeten Ionen durch Spalte in die Räume R_3R_4 und schließlich in R_5 eintreten. Diese erhalten ihre Beschleunigung in R_2 und R_3 , wobei die Potentialsumme $V_2 + V_3 > V_1$ ist. Der Ionenstrahl, der aus S_3 austritt, wird durch ein homogenes magnetisches Feld zu einem Kreis gebogen und es wird der Anteil gemessen, der als Funktion der Beschleunigungsspannung durch den Schlitz S_4 in den Faradaykäfig P eintritt. Die erhaltenen Kurven ergeben dann ohne weiteres den Wert von e/m für die durch den Elektronenstoß gebildeten Ionen. Das Prinzip ist also sehr einfach. Die zu überwindenden Schwierigkeiten bestehen darin, daß im Raum R_2 ein genügend hoher Druck herrschen muß, um genügend positive Ionen zu erzeugen, daß dagegen in R_3 und gewiß in R_4 oder R_5 keine Zusammenstöße mehr stattfinden dürfen. Mindestens ein großer Teil der durch den Schlitz $S_2S_3S_4$ hindurchgehenden Ionen muß eine freie Weglänge haben, die größer ist als der Abstand S_2S_3 plus dem Halbkreis, der durch S_3 und S_4 geht. Durch die in der

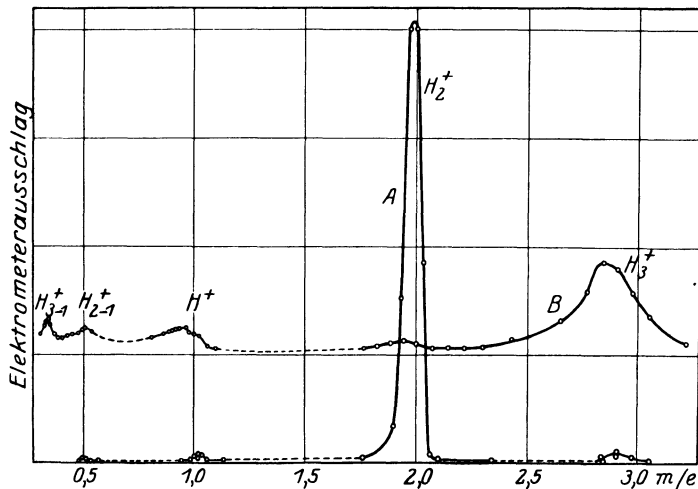


Abb. 44. Nachweis der Bildung von Wasserstoffmolekülonen durch Elektronenstoß.

Abbildung angedeuteten weiten Pumpenrohre B und C und Verwendung enger Spalte wird das unter Benutzung der modernen Pumptechnik erreicht.

Das zu untersuchende Gas strömt bei A ein. Weiter ist darauf zu achten, daß die Räume R_1 bis R_4 vor dem Einfluß des Magnetfeldes, das sich über R_5 erstreckt, geschützt werden. Das wird durch Verwendung von Eisen für die Wände dieser Räume erreicht. Die Verwendung der vielen Metallflächen erfordert besonders gute Entgasung unter Erhitzung der gesamten Apparatur. Hierbei leisten die Verschmelzungen zwischen Kupfer- und Glasröhren gute Dienste, da sie eine Erhitzung vertragen. Die beschriebene Apparatur ist für Gase geeignet. Bei Verwendung von Dämpfen (z. B. Hg-Dampf oder Salzdämpfen) tritt an Stelle der durch geeignete Pumptechnik erreichten Druckverteilung die Anwendung verschiedener Temperaturen in den verschiedenen Räumen. Ein Beispiel von den in Wasserstoff erhaltenen Resultaten bietet der Kurvenzug der Abb. 44. Man sieht, daß bei niedrigen Drucken durch Primärelektronen von 25 Volt nur Wasserstoffmolekülonen erzeugt werden (Kurve A). Bei höherem Druck erleiden die einmal gebildeten Ionen in R_2 und evtl. auch

noch in R_3 Zusammenstöße, was die Maxima verwischer erscheinen und Ionen von anderem e/m auftreten läßt (Kurve B). Auf diese Weise hat sich ergeben, daß H^+ und H_3^+ erst sekundär bei Zusammenstößen gebildet wird. Durch Aufnahme der Kurvenzüge bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen läßt sich auch der Voltwert für die betreffende Ionisierungsspannung angenähert festlegen. Korrekturen für Anfangsgeschwindigkeiten und Kontaktpotentiale müssen entweder durch Vergleich der Resultate mit denjenigen der oben besprochenen Methoden angebracht werden, oder durch Benutzung eines Eichgases, dessen Ionisierungsspannung gut bekannt ist. In der abgebildeten Kurve treten bei höherem Druck auch solche Maxima auf, die einem e/m für doppelt und dreifach positiv geladene Wasserstoffatome entsprechen. Offensichtlich liegen hier sekundäre Effekte vor. SMYTH hat gezeigt, daß die Resultate durch die Annahme erklärt werden können, daß die betreffenden Maxima durch einfach geladene Ionen hervorgerufen werden, die als H_2^+ oder H_3^+ -Ionen beschleunigt sind und durch einen Zusammenstoß, bei dem aber ihre Geschwindigkeit sich nicht ändern darf, dissoziiert worden sind. Auf diesen auffälligen Dissoziationsprozeß kommen wir bei Besprechung der Ergebnisse zurück. Die Erwähnung an dieser Stelle ist geboten, da man aus den Resultaten sieht, daß ohne genauere Diskussion bei Untersuchung von Molekülen sich sichere Schlüsse nur auf die Art derjenigen Ionen ziehen lassen, die bei der kleinsten Ionisierungsstufe und bei niederen Drucken gebildet werden. Bei der Untersuchung einatomiger Gase, wie z. B. Argon, fallen diese Täuschungsmöglichkeiten fort. Nur gilt naturgemäß auch hier alles, was über stufenweise Anregung und Ionisation in den vorigen Abschnitten ausgeführt ist.

III. Kritische Potentiale und Spektraltermine von Atomen.

Die meisten und genauesten der nach dem im vorigen Abschnitt geschilderten Methoden bestimmten kritischen Potentiale beziehen sich auf einatomige Gase. Die Ergebnisse sollen in diesem Abschnitt zusammengestellt werden. Die Besprechung der kritischen Potentiale von Molekülen bleibt einem späteren Abschnitt vorbehalten. Alle die zahlreichen Einzelergebnisse geben, soweit sie experimentell hinreichend geklärt werden konnten, immer neue Bestätigungen der grundlegenden Annahmen der Quantentheorie, vor allem der BOHR'schen Frequenzbedingung. Nach dieser Beziehung können die kritischen Potentiale eines Atoms aus seinem Spektrum theoretisch berechnet werden, sofern dieses ausreichend bekannt ist. Umgekehrt liefert die Messung der kritischen Potentiale eine Prüfung der Serienordnung des Spektrums und vermag bei noch nicht analysierten Spektren Anhaltspunkte für die Termordnung zu geben.

12. Wasserstoff. Die Energiestufen der Wasserstoffatome können theoretisch vollständig berechnet werden. Die Ionisierung vom Grundzustande aus erfordert 13,54 Volt. Die Frequenzen der Lymanserie sind

$$\nu = R \left(1 - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, \dots;$$

die der Balmerserie

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

Glieder der höheren (ultraroten) Serien

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

sind von PASCHEN¹⁾ und BRACKETT²⁾ gefunden worden.

Tabelle 3 enthält theoretische Anregungsspannungen der Lymanserie.

Experimentell sind diese Spannungen sowie das Ionisierungspotential von OLMSTEAD und COMPTON³⁾ mit der oben beschriebenen Methode (Ziff. 10, Abb. 41) bestimmt worden. Die Verfasser halten die wahrscheinlichen Fehler der Differenzen zwischen den gemessenen Spannungen für kleiner als 0,05 Volt und finden tatsächlich in dieser Genauigkeit Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. Einige der Knicke in den von ihnen mitgeteilten Kurven sind jedoch recht schwach, und angesichts der nicht auszuschließenden Fehlerquellen bei der Festlegung dieser Knicke würde man auch über etwas größere Abweichungen nicht erstaunt sein.

Experimentell von großer Wichtigkeit ist die Frage nach den Auswahlregeln der Termkombinationen im Spektrum des H-Atoms. Die ursprüngliche SOMMERFELDSche Theorie ergab bekanntlich, daß den Zuständen des H-Atoms außer der Hauptquantenzahl n noch eine azimutale Quantenzahl k zugeordnet sei, welche bei gegebenem n die ganzzahligen Werte von 1 bis n annehmen kann; also für $n = 1$ nur $k = 1$ (Singulett-S-Term); für $n = 2$ außer $k = 1$ (Singulett-S-Term) auch $k = 2$ (Singulett-P-Term). Bei einem mit Emission oder Absorption von Strahlung erfolgenden Quantensprung soll sich k stets um ± 1 ändern. Daraus ergibt sich die Folgerung, daß der Term $n = 2, k = 1$ nicht durch Ausstrahlung in einen energetisch tieferen Zustand — nur der Grundzustand $n = 1, k = 1$ liegt unter ihm — übergehen kann, also ein metastabiler Term ist. Ein solcher metastabiler Term mit 10,15 Volt Anregungsenergie würde in manchen Experimenten sehr wesentliche Wirkungen zeigen. Die neuere Entwicklung der Atomtheorie führt jedoch zu dem Ergebnis, daß das Wasserstoffspektrum nur scheinbar ein Singulettpektrum, nämlich in Wirklichkeit ein ausgeartetes Dublettpektrum entsprechend den Alkalispektren ist, bei dem die sog. „Abschirmungsdubletts“ gleich Null sind. Man hat danach folgende Zuordnung von Wasserstofftermen n, k und Dublettermen:

Tabelle 3. Anregungsspannungen für die Lymanserie.

n	$\lambda \text{ \AA}$	ν	Volt
2	1215,7	82 258	10,154
3	1025,7	97 491	12,034
4	972,5	102 823	12,692
5	949,7	105 291	12,997
6	937,8	106 631	13,162
7	930,8	107 440	13,262
⋮	⋮	⋮	⋮
∞	911,8	109 678	13,539

	$n=1$	$n=2$		$n=3$		
$k =$	1	1	2	1	2	3
	1^2S	$2^2S, 2^2P_1$	2^2P_2	$3^2S, 3^2P_1$	$3^2P_2, 3^2D_2$	3^2D_3

Die bekannten Untersuchungen PASCHENS über die Feinstruktur der He⁺-Linien (für He⁺ gilt natürlich das gleiche wie für H) scheinen, wie GOUDSMIT und UHLENBECK⁴⁾ ausführen, für die neue Auffassung zum mindesten nicht un-

¹⁾ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 27, S. 537. 1908.

²⁾ F. S. BRACKETT, Astrophys. Journ. Bd. 56, S. 154. 1922.

³⁾ P. S. OLMSTEAD u. K. T. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 22, S. 559. 1923.

⁴⁾ S. GOUDSMIT u. G. E. UHLENBECK, Physica Bd. 5, S. 266. 1925. Vgl. auch J. C. SLATER, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 732. 1925.

günstig zu sein¹⁾. Der früher unverständliche PASCHENbackeffekt des H-Atoms²⁾ findet jetzt nach SOMMERFELD und UNSÖLD³⁾ seine quantitative Erklärung. Nun kombiniert nach den Auswahlregeln der Dublettspektren zwar nicht 2^2S , wohl aber der im Wasserstoff energetisch gleiche Term 2^2P_1 mit 1^2S ; da diese energetisch gleichen Terme wahrscheinlich auch physikalisch völlig gleich sind, ist nach dieser Auffassung kein metastabiler Term im H-Spektrum zu erwarten.

13. Helium. Wie seit langem bekannt ist, zeigt das He im optischen Spektralgebiet zwei verschiedene nicht miteinander kombinierende Spektren, die als Ortho- und Parheliumspektrum bezeichnet werden. Daß wirklich beide Spektren dem gleichen Elemente He angehören und nicht etwa, wie gelegentlich geglaubt wurde, zwei verschiedenen Elementen, ist durch die Elektronenstoßuntersuchungen bestätigt worden, welche gezeigt haben, daß das Orthohelium aus Parhelium durch den Stoß eines Elektrons erzeugt werden kann. Während das Parheliumspektrum Einfachlinien besitzt, scheinen die Orthoheliumlinien empirisch enge Dubletts zu sein; doch muß man glauben, daß diese Dublettstruktur nur eine scheinbare ist. Die Theorie verlangt, daß das Orthoheliumspektrum ein Triplettenspektrum sei, welches nur wegen teilweise zu kleiner Aufspaltung der Vielfachterme empirisch nicht als solches erkennbar ist. Daß es in der Tat nicht ein Dublettspektrum gewöhnlicher Art ist, zeigt sich empirisch in dem Umstande, daß die bekannten Intensitätsregeln der Dubletts von der Linie $\lambda 5876$ ($2^3P - 3^3D$) nicht erfüllt werden⁴⁾. Übrigens zeigt sich die an den Heliumtripletts auftretende Anomalie, wie SLATER⁵⁾ bemerkt hat, in schwächerem Maße auch beim Beryllium. Wir wollen entsprechend den bei den Erdalkalien anzuwendenden Bezeichnungen (Ziff. 15) die Terme des Parheliums mit $1^1S, 1^1P, \dots$ die des Orthoheliums mit $3^1S, 3^1P, \dots$ bezeichnen; die ältere Schreibweise ist S, P, \dots für Parhelium- und s, p, \dots für Orthoheliumterme.

Der Zusammenhang zwischen den beiden Termsystemen des He ist durch die Elektronenstoßuntersuchungen und durch die späteren spektroskopischen Feststellungen LYMANS im äußersten Ultraviolett vollständig klargestellt worden. Der Grundzustand liegt energetisch so tief unter den niedrigsten Anregungszuständen, daß die zu Kombinationen des Grundterms mit den höheren Termen gehörigen Linien weit außerhalb des normalen optischen Gebietes (im Vakuumultraviolett) liegen. Ionisierungs- und Anregungsspannungen sind unabhängig von HORTON und DAVIES⁶⁾ sowie von COMPTON⁷⁾ und ausführlicher von FRANCK und KNIPPING⁸⁾ bestimmt worden. Eine Verwechslung zweier Knicke hat in den ursprünglichen Bestimmungen die Voltskala um den Betrag von etwa 0,7 Volt verschoben; die korrigierten Werte⁹⁾ sind in Tabelle 4 zusammengestellt, die wir noch besprechen werden. Für das optische Spektrum kommen als tiefste Kombinationsterme nur die beiden Terme $2^1S, 2^3S$ mit der Hauptquantenzahl 2 in Frage; die „Hauptserien“ $2^1S - m^1P, 2^3S - m^3P$ mit den ultraroten, von PASCHEN aufgefundenen Anfangsgliedern

1) Vgl. auch die neuen experimentellen Untersuchungen von G. HANSEN, Phys. ZS. Bd. 26, S. 678. 1925; Ann. d. Phys. Bd. 78, S. 558. 1925.

2) O. OLDENBERG, Ann. d. Phys. Bd. 67, S. 69, 253. 1922.

3) A. SOMMERFELD u. A. UNSÖLD, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 259. 1926.

4) L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 57. 1924.

5) J. C. SLATER, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 78, S. 558. 1925.

6) F. HORTON u. A. C. DAVIES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 95, S. 408. 1919.

7) K. T. COMPTON, Phil. Mag. Bd. 40, S. 553. 1920.

8) J. FRANCK u. P. KNIPPING, Phys. ZS. Bd. 20, S. 481. 1919; ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 320. 1920.

9) J. FRANCK, ZS. f. Phys. Bd. 11, S. 155. 1922.

$2^1S - 2^1P$ (λ 20582) und $2^3S - 2^3P$ (λ 10830) werden deshalb vom unangeregten He nicht absorbiert. Man kann aber nach PASCHEN¹⁾ eine starke Absorption dieser Anfangsglieder erreichen, wenn man eine schwache elektrische Entladung durch das Heliumgas hindurchgehen läßt; durch diese werden angeregte Atome in den Zuständen 2^1S , 2^3S gebildet, welche die fraglichen Linien absorbieren können.

Dabei fand PASCHEN, daß das Anfangsglied der Orthohelium-Hauptserie eine Resonanzlinie ist: Das absorbierte Licht wird von den He-Atomen mit unveränderter Wellenlänge praktisch vollständig wieder ausgestrahlt. Dagegen tritt beim Anfangsglied der Parhelium-Hauptserie nur ein Bruchteil der eingestrahnten Energie als Streustrahlung unveränderter Frequenz wieder in Erscheinung. FRANCK und KNIPPING (a. a. O.) zogen hieraus den ausführlicher von FRANCK und REICHE²⁾ begründeten Schluß, daß 2^3S der tiefste Term des Orthoheliums sei, daß es also im Termsystem des Orthoheliums keinen 1^1S -Term einer Hauptquantenzahl $n = 1$ gebe, während der tiefliegende Grundterm des Heliums als 1^1S anzusehen sei. So wird verständlich, daß einerseits die von 2^1S aus durch Strahlungsabsorption nach 2^1P übergegangenen Atome nur zum Teil mit Strahlungsemission nach 2^1S zurückkehren, da sie statt dessen auch nach 1^1S übergehen können, und daß andererseits die von 2^3S nach 2^3P überführten Atome nur mit Emission der Linie $2^3S - 2^3P$ nach 2^3S zurückkehren können (sofern etwaige Übergänge von 2^3P nach dem Parheliumterm 1^1S hinreichend selten vorkommen im Vergleiche zu den innerhalb des Orthoterm-systems verlaufenden Quantensprüngen). Es war also zu erwarten, daß im Ultraviolett die eigentliche Hauptserie $1^1S - m^1P$ des Parheliums liege, während das Orthohelium dort keine Linien besitzen sollte.

Der energetisch tiefste Zustand 2^3S des Orthoheliums, der aus dem Grundzustand 1^1S durch Elektronenstoß zu erzeugen ist, kann sich nicht durch Lichtemission in 1^1S zurückverwandeln; nur bei starken Störungen — wie Stößen — kann seine energetische Instabilität in Erscheinung treten. Er ist deshalb von FRANCK und KNIPPING als metastabil bezeichnet worden. Der experimentelle Beweis, daß von diesem Zustand aus das Atom nicht mit Lichtemission in den Grundzustand zurückkehren kann, wurde durch die Feststellung erbracht, daß in ganz reinem Heliumgas bei dem betreffenden Potential in der lichtelektrischen Kurve in der Tat kein Knick eintritt. Nur bei Vorhandensein leicht ionisierbarer bzw. anregbarer Verunreinigungen kommt durch sekundäre Effekte (Stöße zweiter Art usw.) Strahlung bzw. Ionisierung zustande. Es konnte gezeigt werden, daß solche Effekte, wie es nach diesen Vorstellungen erwartet werden muß, eine gewisse Zeit nach Ausschalten des Beschleunigungsfeldes nachdauern, wenn die Verunreinigungen nur in sehr geringen Spuren vorhanden sind. Natürlich ist auch Ionisierung des He zu erreichen mit einer gerade zur Erzeugung des Orthoheliums ausreichenden Spannung, wenn durch hinreichende Stromdichte eine merkliche Wahrscheinlichkeit dafür geschaffen wird, daß die metastabilen Atome, bevor sie etwa bei Zusammenstößen mit normalen He-Atomen in den Grundzustand zurückkehren konnten, erneut von einem Elektron getroffen werden. HORTON und DAVIES³⁾ haben ferner zeigen können, daß die bei der kleinsten Anregungsspannung durch Elektronenstoß erzeugten He-Atome bereits durch Elektronen mit 4 bis 5 Volt Geschwindigkeit ionisiert werden können, was nach den erläuterten Vorstellungen ohne weiteres verständlich ist. Doch

¹⁾ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 45, S. 625. 1914; W. Mc CURDY (Nature Bd. 117, S. 122. 1926) hat kürzlich weitere Absorptionen im angeregten He erhalten.

²⁾ J. FRANCK u. F. REICHE, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 154. 1920.

³⁾ F. HORTON u. A. C. DAVIES, Phil. Mag. Bd. 44, S. 1140. 1922.

haben sich diese Verfasser den dargelegten Schlußfolgerungen nicht angeschlossen, sondern in einer Reihe von Arbeiten andere Deutungen zu geben und experimentell zu begründen versucht. Die weiteren von ihnen beobachteten Tatsachen scheinen sich durch sekundäre Effekte zu erklären.

Metastabile Zustände, wie sie am Beispiel des Heliums zum ersten Male theoretisch erkannt und experimentell nachgewiesen wurden, sind später noch bei vielen anderen Atomen aufgefunden worden. Sind die Spektraltermine eines Atoms bereits bekannt, so können etwaige metastabile Zustände bei unserer heutigen Kenntnis der Auswahlregeln theoretisch sofort aus der Lage der verschiedenen Energiestufen abgelesen werden. Wir kommen übrigens später noch ausführlicher auf die Eigenschaften der metastabilen Atome zurück (Ziff. 28).

LYMAN¹⁾ hat das ultraviolette Heliumspektrum der unmittelbaren spektroskopischen Untersuchung zugänglich gemacht. Seine Ergebnisse haben zu der schon oben erwähnten Korrektur der Absolutwerte der kritischen Potentiale geführt; im übrigen bestätigten sie die aus den Elektronenstoßuntersuchungen gewonnenen Voraussagen für das ultraviolette Spektrum und legten die Größe des Grundterms genauer fest.

Tabelle 4 gibt die von FRANCK und KNIPPING gemessenen Potentiale (mit der erwähnten Korrektur) und die aus den spektroskopischen Daten errechneten.

Tabelle 4. Vergleich der gemessenen mit den aus spektroskopischen Daten berechneten Anregungspotentiale.

Linie	λ (Å)	Volt	
		spektroskopisch	Elektronenstoß
$1^1S - 2^3S$	—	19,77	19,75
$1^1S - 2^1S$	600,5	20,55	20,55
$1^1S - 2^1P$	584,4	21,12	21,2
$1^1S - 3^1P$	537,1	22,97	22,9
$1^1S - 4^1P$	522,3	23,62	—
$1^1S - 5^1P$	515,7	23,92	—
1^1S	502	24,5	24,6

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung sehr befriedigend. HERTZ²⁾ hat später nach der in Ziffer 10 geschilderten Methode gezeigt, daß auch die Heliumlinien im sichtbaren Gebiet mit Elektronenstoß schrittweise bei den theoretisch zu erwartenden Spannungen angeregt werden können; natürlich müssen dabei wegen der metastabilen Zustände besonders geringe Stromdichten angewandt werden. Im Ultraviolett tritt außer der Hauptserie, von der LYMAN sieben Glieder gemessen

hat, auch eine schwache und sehr diffuse Linie bei λ 600 auf, die wahrscheinlich als $1^1S - 2^1S$ anzusehen ist. Dieser Übergang widerspricht der Auswahlregel der azimuthalen Quantenzahl. Aber bekanntlich kommen Verletzungen dieser Auswahlregel durch Starkeffekte oder sonstige geringe Störungen vor; der diffuse — nach LYMAN'S Angabe übrigens etwas bandenartige — Charakter der Linie spricht sehr dafür, daß der Übergang in der Tat infolge von Störungen, wie Starkeffekte oder auch gelegentliche Zusammenlagerungen mehrerer Atome zu lockeren Molekülbildungen, zustande kommt. Bei Abwesenheit von Störungen muß der Term 2^1S , da er nächst 1^1S der tiefste im Parheliumspektrum ist, ebenso wie 2^3S metastabil sein. Diese Metastabilität erklärt nicht nur die oben geschilderten Erfahrungen beim Elektronenstoß, sondern auch die erwähnte Beobachtung von PASCHEN, daß bei schwacher elektrischer Anregung das Heliumgas von 2^1S und 2^3S aus absorbiert; diese Absorption würde keine merkliche Stärke erreichen können, wenn die durch Elektronenstöße in diese Zustände überführten Atome mit Lichtemission schnell wieder in den Grundzustand zurücksinken könnten.

¹⁾ T. LYMAN, Science Bd. 56, S. 167. 1922; Nature Bd. 110, S. 278. 1922; Bd. 111, S. 278. 1922; Astrophys. Journ. Bd. 60, S. 1. 1924.

²⁾ G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 18. 1924.

Endlich ist im ultravioletten Heliumspektrum noch eine schwache Linie $1^1S - 2^3P$ vorhanden. Dieses Auftreten einer Interkombination zwischen Ortho- und Parheliumtermen kann theoretisch nicht als erstaunlich angesehen werden. Die Elemente in der zweiten Spalte des periodischen Systems, die gleich dem Helium als äußerste Elektronen zwei beim Grundzustand in S-Bahnen gebundene Elektronen besitzen, zeigen sämtlich in ihren Spektren Interkombinationen zwischen dem Singulett- und dem Triplettssystem. Dabei ist die Intensität dieser Interkombinationen um so größer, je größer die Kernladung des Elementes ist. Das Helium schließt sich dieser Reihe an mit der kleinsten Kernladungszahl und mit der kleinsten Übergangswahrscheinlichkeit für die Interkombinationslinien, die jedoch für die naturgemäß stärkste Interkombinationslinie $1^1S - 2^3P$ noch merklich von Null verschieden ist. Daß im Termsystem des Orthoheliums kein S-Term der Hauptquantenzahl 1 vorkommt, ist übrigens eine notwendige Folge einer allgemeinen, von PAULI¹⁾ aufgedeckten Gesetzmäßigkeit der Atomstruktur.

Die Spektralterme des He^+ sind wiederum gleich denen des H-Atoms theoretisch exakt zu berechnen, und man kann daher unter Benutzung des bekannten Wertes für die Ionisierungsspannung des He-Atoms die Energien der He^+ -Zustände relativ zum Normalzustand des neutralen Atoms berechnen. Insbesondere erhält man die für die Abreißung beider Elektronen in einem Elementarakt nötige Energie als 78,5 Volt. Ein solches Potential ist in der Tat in den Beobachtungen von FRANCK und KNIPPING²⁾ und HORTON³⁾ aufgefunden⁴⁾.

14. Erste Spalte des periodischen Systems. Die Alkalispektren sind seit langem als Dublettspektren bekannt. Grundterm ist in allen Fällen $1S$ mit $j = \frac{1}{2}$. Ihm zunächst liegen $2P_1$ ($j = \frac{1}{2}$) und $2P_2$ ($j = \frac{3}{2}$). Als Absorptionsspektren sind demnach die Hauptserien $1S - mP_{1,2}$ zu erwarten. Das ist in der Tat bei sämtlichen Alkalien festgestellt. WOOD und Mitarbeiter⁵⁾, BEVAN⁶⁾ und DATTA⁷⁾ haben bei Na bis Cs die Absorption der Hauptserien in je mehr als zwanzig Gliedern, bei K sogar bis $m = 43$, bei Na bis $m = 58$ gemessen. Die Beobachtungen der Emissionslinien reichen entfernt nicht so weit. Die Stärke der Na-Absorptionen ist von HARRISON⁸⁾ und HARRISON und SLATER⁹⁾ untersucht worden. Bei höheren Temperaturen, wo sich bereits dauernd ein merklicher Bruchteil der Atome in angeregtem Zustande befindet, ist auch in den Nebenserien Absorption zu bemerken¹⁰⁾. Nach DATTA treten dann bei K weitere Absorptionslinien auf, deren Bedeutung zum Teil noch ungewiß ist. Vielleicht hängen sie zum Teil mit den noch zu besprechenden Absorptionsbanden zusammen, die sich bei allen Alkalien mit höherem Dampfdruck einstellen.

¹⁾ Vgl. die Darstellung von W. PAULI JR. in Kapitel 1 dieses Bandes.

²⁾ J. FRANCK u. P. KNIPPING, Phys. ZS. Bd. 20, S. 481. 1919.

³⁾ F. HORTON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 95, S. 408. 1919.

⁴⁾ Weitere Literatur zu Ziffer 13: C. G. FOUND, Phys. Rev. Bd. 16, S. 41. 1920; G. STEAD u. B. S. GOSSLING, Phil. Mag. Bd. 40, S. 413. 1920; F. HORTON u. D. BAILEY, ebenda Bd. 40, S. 440. 1920; F. HORTON u. A. C. DAVIES, ebenda Bd. 42, S. 746. 1921; A. C. DAVIES, ebenda Bd. 45, S. 786. 1923; K. T. COMPTON u. Y. T. YAO, Phys. Rev. Bd. 20, S. 105. 1922; C. A. MACKAY, ebenda Bd. 24, S. 319. 1924.

⁵⁾ R. W. WOOD, Astrophys. Journ. Bd. 29, S. 97. 1909; R. W. WOOD u. R. FORTRAT, ebenda Bd. 43, S. 73. 1916.

⁶⁾ P. V. BEVAN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 83, S. 421. 1910.

⁷⁾ S. DATTA, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 101, S. 539. 1922.

⁸⁾ G. R. HARRISON, Phys. Rev. Bd. 25, S. 768. 1925.

⁹⁾ G. R. HARRISON u. J. C. SLATER, Phys. Rev. Bd. 26, S. 176. 1925; vgl. auch J. C. SLATER, Phys. Rev. Bd. 25, S. 783. 1925.

¹⁰⁾ Vgl. insbesondere A. L. NARAYAN u. D. GUNNAYYA, Phil. Mag. Bd. 45, S. 831. 1923; Phys. Rev. Bd. 23, S. 46. 1924; K. N. SUR u. R. N. GOSH, Phil. Mag. Bd. 49, S. 60. 1925 und die dort genannten Arbeiten.

DATTA konnte auch einige der nach der Auswahlregel $\Delta k = \pm 1$ verbotenen Übergänge in Absorption beobachten, und zwar unter Bedingungen, bei welchen die gewöhnlichen Ursachen für Verletzungen dieser Auswahlregel (Starkeffekt, wechselseitige Störungen der Atome) zum mindesten nur sehr schwach in Wirksamkeit waren. Es ist jedoch zu bedenken, daß man durch Absorptionsversuche auch solche Linien finden kann, die im Vergleich zu den normalen nur äußerst geringe Intensität besitzen. Diejenigen verbotenen Übergänge, welche durch schwache Störungen des Atoms zu erlaubten gemacht werden können, sind stets solche, die das ungestörte Atom durch die Aufeinanderfolge von zwei erlaubten Übergängen ausführen kann. Es wird sich also bei solchen Übergängen stets k um 0 oder 2 ändern. Eben solche „verbotene“ Übergänge vermag, mit allerdings geringer Wahrscheinlichkeit, aber auch das ungestörte Atom auszuführen: Bei der Ableitung der gewöhnlichen Auswahlregeln wird nämlich nur diejenige Strahlung betrachtet, welche von dem schwingenden Dipolmoment des Atoms emittiert und absorbiert wird. Daneben ergibt jedoch auch das schwingende Quadrupolmoment des Atoms eine (schwächere) Strahlung, und mit dieser sind wiederum Übergänge der erläuterten Art verknüpft, welche durch die Dipolstrahlung nur in zwei Schritten ermöglicht werden. Die Übergangswahrscheinlichkeiten für die Quadrupolstrahlung sind im optischen Gebiet größenordnungsweise 10^{-6} mal so groß wie für die Dipolstrahlung¹⁾.

Jenseits der kurzwelligen Grenze der Hauptserie zeigt sich ein kontinuierliches Absorptionsspektrum²⁾. Bei der Absorption dieser Frequenzen im kontinuierlichen Spektrum muß eine Ionisierung des Atoms eintreten. Ein lichtelektrischer Effekt, dessen langwellige Grenze in die Gegend der Grenze der Hauptserie fällt, ist bei den Dämpfen von K und Cs nachgewiesen worden³⁾. Eine genaue Festlegung der Grenze ist jedoch schwierig wegen mannigfacher Möglichkeiten sekundärer Effekte (z. B. lichtelektrischer Effekte an den Aufangelektroden; sekundäre Wirkungen der ausgelösten Elektronen). WILLIAMSON und SAMUEL⁴⁾ konnten durch Belichtung von Kaliumatomstrahlen eine schärfere Bestimmung der Grenze erreichen. FOOTE und MOHLER⁵⁾ haben eine ähnliche Anordnung, wie sie von HERTZ zur Untersuchung der Ionisierung durch Elektronenstöße gebraucht wurden (Zusammenbrechen der Raumladung; vgl. Ziff. 7, Abb. 30), auf die lichtelektrische Ionisierung angewandt. Sie finden Ionisierung sowohl bei kleineren als auch bei größeren Wellenlängen als derjenigen, die der Seriengrenze entspricht mit einem Maximum an der Seriengrenze. Die Ionisierung durch die längeren Wellen deuten sie durch die Annahme, daß die durch Absorptionen entstandenen hochangeregten Atome bei Zusammenstößen leicht vollständig ionisiert werden.

Diese Arbeit wird ganz neuerdings ergänzt durch eine Untersuchung von MOHLER, FOOTE und CHENAULT⁶⁾, in der es den Autoren mit der gleichen Anordnung gelingt, zu zeigen, daß die Ionisation vor der Seriengrenze wirklich nur durch Anregung mit Licht der Linien, die der Absorptionsserie angehören, erzeugt wird, wobei der zur Ionisation noch notwendige Restbetrag

¹⁾ Vgl. PLACINTEANU, Göttinger Dissert. 1926.

²⁾ R. W. WOOD, a. a. O. (Fußnote 5, S. 701); G. R. HARRISON, a. a. O. (Fußnote 8, S. 701) u. Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 8, S. 260. 1922; J. HOLTSMARK, Phys. ZS. Bd. 20, S. 88. 1919; vgl. auch die Aufnahmen von P. V. BEVAN, a. a. O. (Fußnote 6, S. 701).

³⁾ Vgl. J. KUNZ u. E. H. WILLIAMS, Phys. Rev. Bd. 15, S. 550. 1920; Bd. 21, S. 715. 1923; Bd. 22, S. 456. 1923.

⁴⁾ R. C. WILLIAMSON, Phys. Rev. Bd. 21, S. 107. 1923; R. SAMUEL, ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 209. 1924.

⁵⁾ P. D. FOOTE u. F. L. MOHLER, Phys. Rev. Bd. 26, S. 195. 1925.

⁶⁾ F. L. MOHLER, P. D. FOOTE u. R. L. CHENAULT, Phys. Rev. Bd. 24, S. 40. 1926.

durch Stöße geliefert wird. Im Anstieg der Ionisation bis zur Seriegrenze machen sich durch sehr deutliche Maxima die Absorptionslinien von $1S - 5P$ bis zu $1S - 10P$ bemerkbar, während für die noch höheren Serienglieder die Auflösung nicht mehr genügt. Daß die Ionisation zwischen den Absorptionslinien nicht bis zu Null absinkt, ist ebenfalls durch mangelnde Auflösung des Monochromators, der zur Belichtung dient, hervorgerufen. Wichtig ist ferner, daß die Autoren den Abfall der Stärke des kontinuierlichen Spektrums hinter der Seriegrenze aus der Stärke des lichtelektrischen Effektes messend verfolgen können. Bisher sind allerdings diese Resultate nur qualitativ verwertbar, da keine genaueren Energiemessungen der absorbierten Strahlung durchgeführt werden konnten. Ein Ausbau dieser Untersuchung würde es ermöglichen, in Gasen das Quantenäquivalentgesetz genau zu prüfen.

LAWRENCE¹⁾ findet eine Grenze des lichtelektrischen Effektes in K, deren Frequenz oberhalb der Seriegrenze liegt, wobei die lichtelektrische Wirkung mit wachsender Frequenz stärker wird. Die Bedeutung dieser Beobachtungen ist sehr ungewiß. (LAWRENCE selbst vermutet, daß es sich um einen Effekt an K_2 -Molekülen handelt.)

Von den Zuständen $2P_{1,2}$ kann das Alkaliatom durch spontane Emission offenbar nur nach $1S$ zurückkehren, so daß also die Linien $1S - 2P_{1,2}$ (beim Na die D -Linien) Resonanzlinien sind. Allerdings erscheinen unter geeigneten Bedingungen beide D -Linien in Emission, wenn nur eine von ihnen eingestrahlt wird. Das beruht jedoch auf sekundären Effekten, die wir erst später erörtern werden (Ziff. 28).

Durch die Elektronenstoßmethoden sind zwei kritische Potentiale besonders leicht zu fassen: Erstens das kleinste Potential unelastischer Zusammenstöße der Elektronen mit dem unangeregten Atom, die Resonanzspannung $1S - 2P_{1,2}$ (die meist nicht in 2 Maxima aufzulösen ist); und zweitens die Ionisierungsspannung $1S$. Tabelle 5 enthält die spektroskopischen Daten und ihre Umrechnung in Volt sowie die experimentell bestimmten kritischen Potentiale.

Tabelle 5. Resonanz- und Ionisierungsspannungen der Elemente in der ersten Spalte des periodischen Systems.

	Z	Spektrallinie	ν	λ (Å)	Volt	
					Spektroskopisch	Elektrisch
Li	3	$1S$	43 484,45		5,368	
		$1S - 2P_1$	14 903,09	6708,2	1,840	
		$1S - 2P_2$				
Na	11	$1S$	41 448,59		5,116	5,13 ²⁾ , 5,18 ³⁾
		$1S - 2P_1$	16 955,88	5895,9	2,093	2,12 ²⁾ , 2,13 ³⁾
		$1S - 2P_2$	16 973,52	5889,9		
K	19	$1S$	35 005,88		4,321	4,1 ²⁾ , 4,41 ³⁾
		$1S - 2P_1$	12 985,05	7699,1	1,603	1,55 ²⁾ , ⁴⁾
		$1S - 2P_2$	13 042,95	7664,9	1,610	1,63 ³⁾
Rb	37	$1S$	33 684,80		4,159	4,1 ⁴⁾
		$1S - 2P_1$	12 579,01	7947,6	1,553	1,6 ⁴⁾
		$1S - 2P_2$	12 816,72	7800,2	1,582	
Cs	55	$1S$	31 406,70		3,877	3,9 ⁴⁾
		$1S - 2P_1$	11 178,4	8943,6	1,380	1,48 ⁴⁾
		$1S - 2P_2$	11 732,5	8521,2	1,448	

¹⁾ E. O. LAWRENCE, Phil. Mag. Bd. 50, S. 345. 1925.

²⁾ J. T. TATE u. P. D. FOOTE, Phil. Mag. Bd. 36, S. 64. 1918.

³⁾ A. CAMPETTI, Atti Acad. Lincei Bd. 29, II, S. 385. 1920.

⁴⁾ P. D. FOOTE, O. ROGNLEY u. F. L. MOHLER, Phys. Rev. Bd. 13, S. 59. 1919.

⁵⁾ R. C. WILLIAMSON, Phys. Rev. Bd. 24, S. 134. 1924.

Tabelle 5. (Fortsetzung.)

	Z	Spektrallinie	ν	λ (Å)	Volt	
					Spektroskopisch	Elektrisch
Cu	29	1 S	62 305,86		7,691	
		1 S - 2 P ₁	30 534,63	3274,1	3,769	7,8 ¹⁾
		1 S - 2 P ₂	30 782,76	3247,6	3,800	
Ag	47	1 S	61 093,48		7,542	(6,0) ¹⁾
		1 S - 2 P ₁	29 551,27	3383,0	3,648	} 3,1 ¹⁾
		1 S - 2 P ₂	30 471,83	3280,8	3,762	
Au	79	1 S			9,25	
		1 S - 2 P ₁	37 368,5	2675,95	4,613	
		1 S - 2 P ₂	41 185,2	2427,98	5,084	

Spektroskopisch untersuchten FOOTE und MEGGERS²⁾ die Anregung des Cs-Spektrums bei variierender Spannung in einer Entladungsröhre mit zwei Elektroden, wobei die Kathode als Äquipotentialfläche (von innen geheizter Zylinder) ausgebildet war. Die Resonanzlinien 1S - 2P_{1,2} treten zuerst auf. Nach den mitgeteilten Intensitätskurven und Zahlen sind einige Linien, z. B. λ 6973 (2P₂ - 5D₃) und λ 4555 (1S - 3P₂), schon bei 3,2 Volt (korrigiert) festzustellen; die Verfasser zogen jedoch damals den Schluß, daß unterhalb der Ionisierung (bei 3,9 Volt) keine unelastischen Stöße außer der Anregung 1S - 2P_{1,2} vorkämen. Daß die meisten Bogenlinien erst bei der Ionisierungsspannung stark werden, ist nach dem früher Gesagten auf Raumladungswirkungen zurückzuführen. Zwischen 3,2 und 3,6 Volt zeigt sich ein Abfall in der Intensität des Dubletts 1S - 2P_{1,2} mit wachsender Spannung. Dieser Abfall hängt anscheinend damit zusammen, daß die Elektronen bei diesen Geschwindigkeiten in wachsendem Maße die Möglichkeit anderweitiger Anregungen gewinnen. Diese erfolgen anscheinend zunächst auf Kosten der Anregung 1S - 2P_{1,2}.

HUGHES und HAGENOW³⁾ erreichten bei Cs durch hinreichende Größe der Elektroden in einer Dreielektrodenröhre Stromstärken bis 1 Milliampere bei geringer Stromdichte und folglich nur geringen Störungen durch Raumladungen. Das Auftreten der Linien 1S - 3P_{1,2} bis 1S - 7P der Hauptserie (das erste Glied 1S - 2P_{1,2} liegt ungünstig im Ultrarot) konnte der Reihe nach beobachtet werden bei Spannungen, die bis auf 0,1 Volt mit den theoretischen übereinstimmen. Tabelle 6 zeigt die photographisch beobachteten Intensitäten.

Tabelle 6. Schrittweise Anregung des Cs-Spektrums.

Spektrallinie	1S - 3P _{1,2}	1S - 4P _{1,2}	1S - 5P _{1,2}	1S - 6P	1S - 7P
Theor. Voltzahl	2,41 2,68	3,18 3,17	3,42 3,41	3,55	3,63
Elektronengeschwindigkeit					
3,3	10	Spur	—	—	—
3,5	9	8	Spur (?)	—	—
3,7	7	9	8	Spur	—
3,8	9	12	10	6	Spur

Zu vergleichen sind dabei nur die Angaben in je einer der wagerechten Zeilen, nicht aber in den senkrechten Spalten, da die Aufnahmen bei den ver-

¹⁾ A. G. SHENSTONE, Nature Bd. 112, S. 100. 1923.

²⁾ P. D. FOOTE u. W. F. MEGGERS, Phil. Mag. Bd. 40, S. 80. 1920; Phys. Rev. Bd. 15, S. 322. 1920.

³⁾ A. L. HUGHES u. C. F. HAGENOW, Phys. Rev. Bd. 24, S. 229. 1924.

schiedenen Potentialen mit verschiedenen Platten und Expositionsdauern ausgeführt wurden. Auch Linien der Nebenserien von Cs sind nach HUGHES und HAGENOW mit Sicherheit unterhalb der Ionisierungsspannung festzustellen. Im einzelnen sind die Ergebnisse hier jedoch weniger scharf.

NEWMAN¹⁾ konnte auch in Na, K und Rb eine schrittweise Anregung des Bogenspektrums entsprechend den theoretischen Erwartungen beobachten.

Auch in den Spektren der Elemente Cu, Ag, Au ist der Grundterm ein Dublett-S-Term; sein magnetisches Moment, das der Theorie gemäß gleich einem BOHRschen Magneton ist, wurde für alle drei Elemente nach der bekannten Methode von STERN und GERLACH empirisch sichergestellt²⁾. Die Spektren zeigen ein Dublettsystem, bei dessen Erzeugung das einzelne, beim Grundzustand in einer S-Bahn gebundene Elektron die Rolle des Leuchtelektrons spielt. Daneben treten jedoch noch weitere Linien auf, die wahrscheinlich mit Anregungen von Elektronen aus den äußeren, 4 + 6 Elektronen enthaltenden Schalen zusammen hängen. Daß ähnliche Anregungen bei den Alkaliien keine Rolle spielen, ist darin begründet, daß die Elektronenschalen der edelgasförmigen Alkaliionen eine sehr große Festigkeit besitzen, also hoher Energien zu ihrer Anregung bedürfen.

Bei Cu ist das Resonanzdublett $1S - 2P_{1,2}$ (vgl. Tabelle 5) von GROTRIAN³⁾, SHENSTONE⁴⁾, GERLACH⁵⁾, ZUMSTEIN⁶⁾ und STÜCKLEN⁷⁾ in Absorption erhalten. SHENSTONE, GERLACH, ZUMSTEIN und STÜCKLEN geben noch weitere Absorptionslinien, die zum Teil noch nicht gedeutet sind⁸⁾. SHENSTONE⁹⁾ hat in den Spektren von Cu und Ag eine Anzahl von neuen Termen, STÜCKLEN einige Multipletts zu bestimmen versucht. Bei Ag ist $1S - 2P_{1,2}$ (vgl. Tabelle 5) gleichfalls von GROTRIAN, GERLACH und ZUMSTEIN in Absorption gefunden. Die Ergebnisse von ZUMSTEIN scheinen ferner auch die Linien λ 2061, $1S - 3P_2$ und λ 2070, $1S - 3P_1$ (Deutung nach RANDALL; vgl. PASCHEN-GÖTZE) zu bestätigen. Für Au hat THORSEN¹⁰⁾ Serien angegeben; die von ihm als $1S - 2P_{1,2}$ gedeuteten Linien (vgl. Tabelle 5) werden nach GERLACH und ZUMSTEIN in der Tat absorbiert. McLENNAN und McLAY¹¹⁾ haben kürzlich neue Terme im Au-Spektrum angegeben.

SHENSTONE¹²⁾ hat in Cu- und Ag-Dampf Niederspannungsbogen erhalten und die Ionisierungsspannungen zu bestimmen versucht, sowie bei Ag eine Andeutung des Resonanzpotentials gefunden. Der für Cu erhaltene Wert stimmt befriedigend mit den spektroskopischen Daten überein.

Von den Funkenspektren der Alkaliien ist nur wenig bekannt. Entsprechend den Spektren der Edelgase, von denen sich die Alkaliionen nur durch die um 1 größere Kernladung unterscheiden, werden diese Funkenspektren (abgesehen von Li^+) sehr linienreich und unübersichtlich sein. REINHEIMMER¹³⁾ hat beim

1) F. H. NEWMAN, Phil. Mag. Bd. 50, S. 165, 796, 1276. 1925.

2) Vgl. W. GERLACH, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 163. 1925.

3) W. GROTRIAN, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 169. 1923.

4) A. G. SHENSTONE, Nature Bd. 114, S. 934. 1924.

5) W. GERLACH, Festschr. z. Jahrhundertf. Phys. Ver. Frankfurt 1924, S. 45.

6) R. V. ZUMSTEIN, Phys. Rev. Bd. 25, S. 238, 523. 1925.

7) H. STÜCKLEN, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 562. 1925.

8) Vgl. auch F. SIMEON u. E. S. DREBLOW, Nature Bd. 117, S. 17. 1926.

9) A. G. SHENSTONE, Nature Bd. 114, S. 501. 1924; Bd. 116, S. 467. 1925; Phil. Mag. Bd. 49, S. 951. 1925; Phys. Rev. Bd. 25, S. 582. 1925.

10) V. THORSEN, Naturwissensch. Bd. 11, S. 500. 1923.

11) J. C. McLENNAN u. A. B. McLAY, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 108, S. 571. 1925.

12) A. G. SHENSTONE, Nature Bd. 112, S. 100. 1923.

13) H. REINHEIMMER, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 162. 1923.

Rb⁺, SOMMER¹⁾ beim Cs⁺, DAHMEN²⁾ beim K⁺ Termgruppen festzulegen gesucht. Auf das Spektrum des Li⁺ gehen wir weiter unten ein.

Die Anregung der Spektren von Na und K mit variierten Elektronengeschwindigkeiten wurde von FOOTE, MEGGERS und MOHLER³⁾ untersucht. Im Na-Dampf wurden bei 3,5 Volt, also zwischen Resonanz- und Ionisierungsspannung, die D-Linien beobachtet. Die übrigen Linien des Bogenspektrums setzten erst mit der Ionisierung ein, was natürlich als Raumladungswirkung zu deuten ist. Die ersten Funkenlinien sind bei etwa 30 Volt festzustellen; von etwa 40 Volt an ist das Funkenspektrum vollständig entwickelt. In K ist bei 3,5 Volt (zwischen Resonanz- und Ionisierungsspannung) nur das Resonanzdublett des Bogenspektrums festzustellen. Bei 7 Volt ist das Bogenspektrum vollständig entwickelt. Von etwa 20 Volt an beginnen die Funkenlinien zu überwiegen.

FOOTE und MOHLER⁴⁾ haben höhere kritische Potentiale nach den in Ziff. 7 und 9 erläuterten Methoden bestimmt. Sie erhielten in Na- und K-Dampf:

	Na	K
Ionisierung und Strahlung	35 ± 1,4	23,3 ± 1
Strahlung	17 ± 1,5	19,3 ± 0,7

Übrigens ist auch bei den tieferen Potentialen der Tabelle Ionisierung experimentell nicht ausgeschlossen. Das höhere Na-Potential ist wahr-

scheinlich das Ionisierungspotential der L_{21} , L_{22} -Schale. FOOTE und MOHLER haben darauf hingewiesen, daß man dieses Potential theoretisch bestimmen kann, wenn man annimmt, daß zwei Na-Linien von MILLIKAN und BOWEN⁵⁾ λ 372,3 und λ 376,6 Übergängen des in der L-Schale ionisierten Atoms in den Normalzustand des Ions entsprechen. Die so berechneten Werte von etwa 37,90 bzw. 38,28 Volt stimmen mit dem experimentellen Ergebnis hinreichend überein. Theoretisch ist zu schließen, daß das Na-Ion vier verschiedener Zustände mit ionisierter L_{21} - oder L_{22} -Schale fähig ist, welche den Zuständen $1s_2$, $1s_3$, $1s_4$, $1s_5$ des Ne-Atoms entsprechen (Ziff. 21). Zwei von diesen Neoterminen sind metastabil; dasselbe muß für die Na⁺-Terme gelten, und die erwähnten Linien werden, wenn diese Deutung richtig ist, den Resonanzlinien des Ne entsprechen. Das Ionisierungspotential der L_{21} -, L_{22} -Schale ist also vierfach; bei der Größe der Aufspaltung, die man nach der Frequenzdifferenz der vermutlichen Resonanzlinien zu erwarten hat, dürfte seine Auflösung mit den inzwischen verfeinerten Elektronenstoßmethoden nicht ausgeschlossen sein.

MOHLER⁶⁾ hat neuerdings den kritischen Potentialen der Alkalifunkenspektren eine ausführliche Untersuchung gewidmet. Er stellt die Ergebnisse wie folgt zusammen:

Tabelle 7. Kritische Potentiale der Alkalifunkenspektren.

Li	Na	K	Rb	Cs	Beobachtete Effekte
54 ± 2	35 ± 2	19 ± 1	16,0 ± 0,5	14 ± 2	Strahlung (lichtelektrisch festgestellt); Zunahme der Ionisierung; Funkenlinien bei starkem Strom
		23 ± 1	21,6 ± 0,5		Zunahme der Strahlung; Verstärkung der Funkenlinien bei starkem Strom
	44 ± 2	28 ± 1	25,2 ± 1	21,5 ± 1	Funkenlinien bei schwachem Strom

¹⁾ L. A. SOMMER, Ann. d. Phys. Bd. 75, S. 163. 1924.

²⁾ W. DAHMEN, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 528. 1926. Ein Teil dieser Arbeit beschäftigt sich damit, das K⁺-Spektrum mit der verfehlten Darstellung des A-Spektrums von NISSEN in Verbindung zu bringen.

³⁾ P. D. FOOTE, W. F. MEGGERS u. F. L. MOHLER, Astrophys. Journ. Bd. 55, S. 145. 1924.

⁴⁾ P. D. FOOTE u. F. L. MOHLER, Bur. of Stand. Nr. 425, Dezember 1921.

⁵⁾ R. A. MILLIKAN u. J. S. BOWEN, Phys. Rev. Bd. 23, S. 1. 1924.

⁶⁾ F. L. MOHLER, Bur. of Stand. Bd. 20, S. 167. 1925.

In Rb scheinen weitere Anregungen mit 18 bzw. 68 Volt Energie vorzukommen. Ob die Abweichung des kleineren Na-Potentials von dem aus den MILLIKANSchen Linien berechneten sicher genug ist, um entweder diese Deutung des Potentials oder die Deutung der MILLIKANSchen Linien in Frage zu stellen, muß abgewartet werden. Bezüglich der Einzelheiten in den experimentellen Anordnungen und Beobachtungen sowie der theoretischen Erörterung der Ergebnisse muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Es scheint uns, daß die Bedeutung dieser Potentiale zur Zeit noch nicht sicher anzugeben ist.

Die große Abtrennungsarbeit, die für das zweite Elektron des Li gemäß den vom He bekannten Verhältnissen zu erwarten ist, bedingt eine große Schwierigkeit für die Erzeugung des Lithiumfunkspektrums. SCHÜLER¹⁾ hat jedoch dieses Spektrum in hinreichender Intensität zu erzeugen vermocht und die beobachteten Linien durch zwei Termsysteme entsprechend den Termsystemen des He dargestellt; freilich ist diese Darstellung nach einer späteren Mitteilung von SCHÜLER noch nicht in allen Punkten als endgültig anzusehen. WERNER²⁾ hat die Ergebnisse von SCHÜLER ergänzt und erweitert. Übrigens zeigen einige der Linien unerwartet mannigfaltige Feinstrukturen³⁾, deren Bedeutung noch unbekannt ist. Der Grundterm des Li⁺, dessen Kombinationen im fernsten Ultraviolett liegen müssen, konnte spektroskopisch noch nicht festgestellt werden; die Linie λ 2934,15, deren serienmäßige Bedeutung noch unklar ist, tritt nach MOHLER⁴⁾ bei elektrischer Anregung von etwa 50 Volt an auf. (Äußerst schwach schon bei 45 Volt, stark erst oberhalb 60 Volt.)

MORAND⁵⁾ hat das Spektrum untersucht, das von schnellen positiven Lithiumstrahlen beim Aufprall auf eine feste Platte ausgesandt wird. Er fand verschiedene Linien, die er dem Li⁺ zuschreibt, sowie eine Linie λ 4501, die er als

$$\nu = 9R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{5^2} \right)$$

des Li⁺⁺ deutet, und außerdem ein neues Bogenspektrum des Li, von dem er annahm, daß es einem Lithiumatom zugehöre, dessen zwei innere Elektronen eine dem Orthohelium gleichende Konfiguration bilden. Man wird abwarten müssen, ob diese Schlüsse zu bestätigen sind. Verschiedene seiner Annahmen bezüglich des Funkspektrums können nach den Ergebnissen von SCHÜLER nicht aufrechterhalten werden.

15. Zweite Spalte des periodischen Systems. Die Elemente in der zweiten Spalte des periodischen Systems besitzen ein Singulett-Triplettspektrum.

Der Grundzustand ist 1^1S . Wie beim He kann es nur einen Term geben, bei dem beide Valenzelektronen sich in der S-Schale mit der kleinstmöglichen Hauptquantenzahl befinden; es gibt deshalb keinen Tripletterm 1^3S . Im Gegensatz zum Heliumspektrum liegen jedoch 2^1S und 2^3S oberhalb von $2^3P_{0,1,2}$ und 2^1P_2 ; infolgedessen sind 2^3P_0 und 2^3P_2 metastabil, 2^1S und 2^3S dagegen nicht; $1^1S - 2^3P_1$ und $1^1S - 2^1P$ sind Resonanzlinien.

Die Absorptionslinien der Erdalkalidämpfe verbreitern sich schnell mit wachsendem Dampfdruck und arten zum Teil in umfangreiche Banden aus, die teils ungefähr symmetrisch zu der Linie liegen, teils sich nur nach längeren Wellenlängen von der Linie aus erstrecken. McLENNAN und YOUNG⁶⁾ erhielten

¹⁾ H. SCHÜLER, Naturwissensch. Bd. 12, S. 579. 1924.

²⁾ S. WERNER, Nature Bd. 115, S. 191. 1925; Bd. 116, S. 574. 1925.

³⁾ H. SCHÜLER, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 292. 1925.

⁴⁾ F. L. MOHLER, Science Bd. 58, S. 468. 1923.

⁵⁾ M. MORAND, C. R. Bd. 178, S. 1528, 1701, 1897. 1924.

⁶⁾ J. C. McLENNAN u. J. F. T. YOUNG, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 95, S. 273. 1919.

von der Serie $1^1S - m^1P$ bei Ca und Sr die ersten zehn Glieder in Absorption. Bei Ba erhielten sie neun Linien, die sie gleichfalls als den Anfang der Serie $1^1S - m^1P$ betrachteten (zur Zeit dieser Untersuchung war nur die erste Linie $1^1S - 2^1P$ bekannt). Die später von SAUNDERS¹⁾ gegebene Serienordnung des Ba-Spektrums stimmt jedoch nur zum Teil mit dieser Deutung überein. Bei Mg fand McLENNAN²⁾ Absorptionsbanden im Anschluß an die Linien $1^1S - 2^1P$, $1^1S - 3^1P$. NARAYAN und RAO³⁾ konnten die Linie $1^1S - 2^3P_1$ in Absorption erhalten.

Die Spektren von Zn, Cd, Hg zeigen gleichfalls starke Neigung zur Bandenbildung⁴⁾. WOOD und GUTHRIE⁵⁾ haben bei Cd die Absorptionen $1^1S - 2^1P$, $1^1S - 2^3P_1$ festgestellt. H. STÜCKLEN⁶⁾ hat die Absorption des Cd im Unterwasserfunken ausführlich untersucht. Auch bei Zn und Hg zeigt sich Absorption in den Resonanzlinien bzw. in daran anschließenden Banden⁷⁾.

Bei energetisch schwacher Anregung treten in Emission naturgemäß zunächst die Resonanzlinien auf. Eine von ihnen („Einlinienspektrum“) oder beide sind vielfach bei elektrischer Anregung unterhalb der Ionisierungsspannung⁸⁾ oder in der Bunsenflamme⁹⁾ beobachtet worden. Ähnliche Feststellungen sind bei Zn, Cd, Hg gemacht¹⁰⁾.

Die Resonanzstrahlung $1^1S - 2^3P_1$ ist bei Hg seit langem bekannt; Resonanz mit $1^1S - 2^1P$ hat RUMP¹¹⁾ beobachten können. Bei Cd haben v. D. LINGEN¹²⁾ $1^1S - 2^1S$, POWER¹³⁾ und TERENCEIN¹⁴⁾ außerdem auch $1^1S - 2^3P_1$ in Resonanz erhalten.

Wird Hg-Dampf mit sehr starkem Quecksilberlicht bestrahlt, so erscheinen nicht nur die Resonanzlinien, sondern auch höhere Serienglieder in Emission. Das ist von FÜCHTBAUER¹⁵⁾ in einer lehrreichen Untersuchung gezeigt worden. Der Hg-Dampf absorbiert zunächst nur das eingestrahlte Licht von $1^1S - 2^3P_1$, λ 2537. Die andere, gleichfalls im Lichte der Lampe enthaltene Resonanzlinie λ 1849 kommt nicht in merklicher Menge durch die Quarzwände der verwandten Gefäße hindurch zu dem absorbierenden Dampf, und Abfilterung von λ 2537 aus dem eingestrahnten Licht läßt alle Effekte verschwinden. Die angeregten Atome in 2^3P_1 können durch weitere Absorption in noch höhere Zustände, z. B. 2^1S oder 2^3S , gelangen, von wo aus sie nach $2P$ bzw. $2^3P_{0,1,2}$ unter Emission zurückfallen. Später hat WOOD¹⁶⁾ durch Untersuchung der Ver-

1) F. A. SAUNDERS, *Astrophys. Journ.* Bd. 51, S. 23. 1920.

2) J. C. McLENNAN, *Proc. Roy. Soc. London (A)* Bd. 92, S. 305, 574. 1916.

3) A. L. NARAYAN u. K. R. RAO, *Phil. Mag.* Bd. 50, S. 645. 1925.

4) Vgl. z. B. J. J. DOBBIE u. J. J. FOX, *Proc. Roy. Soc. London (A)* Bd. 98, S. 147. 1921.

5) R. W. WOOD u. D. V. GUTHRIE, *Astrophys. Journ.* Bd. 29, S. 211. 1909; vgl. ferner J. ST. v. D. LINGEN, *ZS. f. Phys.* Bd. 6, S. 403. 1921.

6) H. STÜCKLEN, *ZS. f. Phys.* Bd. 30, S. 173. 1924.

7) Vgl. J. C. McLENNAN u. E. EDWARDS, *Phil. Mag.* Bd. 30, S. 695. 1915; J. C. McLENNAN, ebenda Bd. 28, S. 360. 1914.

8) J. C. McLENNAN, a. a. O. Anm. 2 und Anm. 10; F. L. MOHLER, P. D. FOOTE u. W. F. MEGGERS, *Bur. of Stand.* 1920, Nr. 403.

9) Z. B. DE WATTEVILLE, *Phil. Trans.* Bd. 204, S. 139. 1904; C. R. Bd. 142. 1906; RAMAGE, *Proc. Roy. Soc. London* Bd. 30, S. 1. 1901 (zitiert nach J. C. McLENNAN, a. a. O.).

10) J. C. McLENNAN u. J. P. HENDERSON, *Proc. Roy. Soc. London (A)* Bd. 91, S. 485. 1915; J. C. McLENNAN u. H. J. C. IRETON, *Phil. Mag.* Bd. 36, S. 461. 1918; J. C. McLENNAN u. D. A. KEYS, *Proc. Roy. Soc. London (A)* Bd. 92, S. 591. 1916; J. C. McLENNAN u. A. THOMSON, *Proc. Roy. Soc. London (A)* Bd. 92, S. 584. 1916.

11) W. RUMP, *ZS. f. Phys.* Bd. 29, S. 196. 1924.

12) J. ST. v. D. LINGEN, *ZS. f. Phys.* Bd. 6, S. 403. 1921.

13) A. D. POWER, *Phys. Rev.* Bd. 23, S. 293. 1924; Bd. 26, S. 761. 1925.

14) A. TERENCEIN, *ZS. f. Phys.* Bd. 31, S. 26. 1925.

15) C. FÜCHTBAUER, *ZS. f. Phys.* Bd. 21, S. 635. 1920.

16) R. W. WOOD, *Proc. Roy. Soc. London (A)* Bd. 106, S. 679. 1924; *Phil. Mag.* Bd. 50, S. 774. 1925.

stärkung und Veränderung der Fluoreszenzstrahlung bei Zusatz von Fremdgasen genauere Schlüsse über die vorkommenden Übergänge zu begründen versucht. Näheres siehe Kap. 5, Beitrag PRINGSHEIM. Die von STEUBING¹⁾ und ROUSE und GIDDINGS²⁾ beobachtete Ionisation von Hg-Dampf bei Bestrahlung mit dem Licht der Quecksilberlampe dürfte sich gleichfalls durch stufenweise Anregung und schließliche Abtrennung des Leuchtelektrons erklären. (Unter Mitwirkung metastabiler Zustände.) Natürlich können auch die durch Elektronenstöße angeregten Atome Absorption höherer Serienglieder veranlassen, wie von verschiedenen Verfassern³⁾ experimentell festgestellt wurde.

Die Elektronenstoßuntersuchungen sind bei den Erdalkalien bislang nur auf Mg und Ca angewandt worden. Festgestellt wurden (vgl. Tabelle 8) die Ionisierungsspannungen 1^1S und die Resonanzpotentiale $1^1S - 2^3P_{0,1,2}$; $1^1S - 2^1P$. (Die ersten drei sind wegen der Kleinheit ihrer Differenzen nicht zu trennen.) Entsprechende Messungen sind auch am Zn und Cd gemacht worden, wie aus Tabelle 8 zu ersehen. Das Quecksilber ist Gegenstand sehr vieler Untersuchungen

Tabelle 8. Resonanz- und Ionisierungsspannungen der Elemente in der zweiten Spalte des periodischen Systems.

	Z	Serienbezeichnung	ν	λ	Volt	
					ber.	beob.
Be	4	1^1S				
		$1^1S - 2^3P_1$				
		$1^1S - 2^1P_1$				
Mg	12	1^1S	61 663,0		7,61	7,75 ⁴⁾ 8,0 ⁵⁾
		$1^1S - 2^3P_1$	21 869,5	4571,33	2,70	2,65 ⁴⁾ 2,65 ⁵⁾
		$1^1S - 2^1P_1$	35 050,3	2852,2	4,32	— 4,42 ⁵⁾
Ca	20	1^1S	49 304,8		6,08	6,01 ⁶⁾
		$1^1S - 2^3P_1$	15 210,1	6572,8	1,88	1,90 ⁶⁾
		$1^1S - 2^1P_1$	23 652,4	4226,7	2,92	2,85 ⁶⁾
Sr	38	1^1S	45 924,31		5,67	
		$1^1S - 2^3F_1$	14 502,9	6892,8	1,79	
		$1^1S - 2^1P_1$	21 697,66	4607,5	2,68	
Ba	56	1^1S	42 029,4		5,19	
		$1^1S - 2^3P_1$	12 636,6	7911	1,56	
		$1^1S - 2^1P_1$	18 060,2	5535,5	2,23	
Zn	30	1^1S	75 758,6		9,35	9,5 ⁷⁾ 9,3 ⁵⁾
		$1^1S - 2^3P_1$	32 500,7	3076,0	4,02	4,1 ⁷⁾ 4,18 ⁵⁾
		$1^1S - 2^1P_1$	46 743,6	2139,3	5,77	— 5,65 ⁵⁾
Cd	48	1^1S	72 532,8		8,95	9,0 ⁵⁾ 8,92 ⁸⁾
		$1^1S - 2^3P_1$	30 655,2	3261,2	3,78	3,95 ⁵⁾ 3,88 ⁸⁾
		$1^1S - 2^1P_1$	43 691,2	2288,8	5,39	5,35 ⁵⁾
Hg	80	1^1S	84 181,5		10,39	10,2 ⁵⁾ 10 ⁹⁾ 10 ¹²⁾ ; 10,1 ¹⁰⁾ ; 10,8 ¹¹⁾ ; 4,9 ⁵⁾ 10,3 ¹²⁾ ; 10,4 ¹³⁾ .
		$1^1S - 2^3P_1$	39 412,6	2356,5	4,68	
		$1^1S - 2^1P_1$	54 068,7	1849,5	6,67	6,7 ⁵⁾

¹⁾ W. STEUBING, Phys. ZS. Bd. 10, S. 787. 1909.

²⁾ G. F. ROUSE u. G. W. GIDDINGS, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 514. 1925.

³⁾ Z. B.: E. H. KURTH, Phys. Rev. Bd. 22, S. 202. 1923; E. P. METCALFE u. B. VENKATESACHAR, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 105, S. 520. 1924.

⁴⁾ P. D. FOOTE u. F. L. MOHLER, Phil. Mag. Bd. 37, S. 33. 1919.

⁵⁾ F. L. MOHLER, P. D. FOOTE u. W. F. MEGGERS, Scient. Pap. Bureau of Stand. Nr. 403. 1920.

⁶⁾ F. L. MOHLER, P. D. FOOTE u. H. F. STIMSON, Phys. Rev. Bd. 14, S. 534. 1919.

⁷⁾ J. T. TATE u. P. D. FOOTE, Phil. Mag. Bd. 36, S. 64. 1918.

⁸⁾ J. T. TATE u. P. D. FOOTE, Scient. Pap. Bureau of Stand. Nr. 317. 1918.

⁹⁾ F. M. BISHOP, Phys. Rev. Bd. 10, S. 244. 1917.

¹⁰⁾ C. G. FOUND, Phys. Rev. Bd. 16, S. 41. 1920.

¹¹⁾ G. STEAD u. B. S. GOSSLING, Phil. Mag. Bd. 40, S. 413. 1920.

¹²⁾ J. T. TATE, Phys. Rev. Bd. 7, S. 686. 1916; Bd. 10, S. 81. 1917.

¹³⁾ B. DAVIS u. F. S. GOUCHER, Phys. Rev. Bd. 10, S. 101. 1917.

gewesen. Außer einer Reihe von Bestimmungen der Ionisierungs- und Resonanzspannungen liegen die ausführlichen Feststellungen kritischer Potentiale nach der lichtelektrischen Methode von FRANCK und EINSPOHN vor. Die Methode

Tabelle 9. Kritische Potentiale des Hg-Atoms.

Beobachtete Voltzahl	Spektroskopische Voltzahl	Serienbezeichnung
4,68	4,66	$1^1S - 2^3P_0$
4,9	4,86	$1^1S - 2^3P_1$
5,47	5,43	$1^1S - 2^3P_2$
6,73	6,67	$1^1S - 2^1P$
7,73	7,69	$1^1S - 2^3S$
8,86	$\left\{ \begin{array}{l} 8,79 \\ 8,81 \end{array} \right.$	$1^1S - 3^1P$
		$1^1S - 3^3D$
10,38	10,39	1^1S (Ionisierung)

ist früher besprochen worden (Ziff. 8). Tabelle 9 gibt einige Potentiale, die mit Sicherheit festgestellt werden konnten, und deren Zuordnung zu den angegebenen Übergängen wohl außer Zweifel steht. Einige weitere schwache Knicke könnten auf Übergänge $1^1S - 3^3P_1$, $1^1S - 4^3P_1$, $1^1S - 4^1P$ oder auf Nach-

einanderfolge zweier kleinerer Energieverluste zurückgeführt werden. Außerdem ergaben sich einige starke Knicke, deren Deutung unsicher ist. Ein Knick bei 5,76 Volt bedeutet wahrscheinlich Ionisierung vom metastabilen 3^3P_0 -Zustand aus (theoretisch 5,73 Volt); ein schwacher bei 5,32 Volt hängt vielleicht mit einer zwischen 2313 und 2338 Å (5,34 und 5,28 Volt) liegenden Absorption zusammen, die von McLENNAN und EDWARDS (a. a. O.) aufgefunden ist und zu Molekülbanden zu gehören scheint. Kritische Potentiale bei 7,12 und 7,41 Volt konnten bislang nicht gedeutet werden.

ELDRIDGE¹⁾ beobachtete unterhalb der Ionisierung Geschwindigkeitsverluste von 4,9, 5,3, 5,9 und 6,7 Volt. Der 5,9-Voltverlust könnte vielleicht mit einer von WOOD und GUTHRIE²⁾ beobachteten, allerdings bislang nicht anderweitig bestätigten Absorption bei etwa 2140 Å zusammenhängen. Die drei übrigen Potentiale sind schon oben besprochen worden.

Die Anregung der verschiedenen Quecksilberlinien mit schrittweise gesteigerter Beschleunigungsspannung unterhalb der Ionisierungsgrenze ist von HERTZ (a. a. O.) und ELDRIDGE (a. a. O.) spektroskopisch beobachtet worden³⁾. Die benutzten Methoden sind schon früher erläutert worden. (Vgl. Ziff. 10.) Die Ergebnisse von ELDRIDGE bestätigen ebenso wie die von HERTZ die gemäß der Theorie zu hegenden Erwartungen. RUARK und CHENAULT⁴⁾ haben bei Cd ähnliche Ergebnisse erzielt.

Die Funkenspektren der Elemente der zweiten Spalte entsprechen denen der vorangehenden Elemente der ersten Spalte. Die spektroskopischen Daten für die Erdalkalien sind bei PASCHEN-GÖTZE und FOWLER zusammengestellt. Die Spektren von Zn^+ und Cd^+ hat v. SALIS⁵⁾ analysiert. TURNER und COMPTON⁶⁾ halten auf Grund einer Absorptionsbeobachtung die Linie λ 1942,5 für die eine Resonanzlinie $1^2S - 2^2P_1$ des Hg^+ . Elektrische Messungen der Ionisierungsspannungen von Zn^+ , Cd^+ und Hg^+ sind von SMYTH⁷⁾ nach der in Ziff. 11 geschilderten Methode (e/m -Bestimmung der Ionen) ausgeführt. Er erhielt für Zn^+ 18,2 Volt (theoretisch 17,89), für Cd^+ 17,3 Volt (theoretisch 16,84) und für Hg^+ 19 ± 2 Volt.

¹⁾ J. A. ELDRIDGE, Phys. Rev. Bd. 20, S. 456. 1922.

²⁾ R. W. WOOD u. D. V. GUTHRIE, Astrophys. Journ. Bd. 29, S. 211. 1909.

³⁾ Eine Arbeit von V. J. PAVLOV, Petrogad. Bull. Acad. Sc. Bd. 127, S. 1931; 1918 war uns unzugänglich.

⁴⁾ A. E. RUARK u. R. L. CHENAULT, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 10, S. 653. 1925; A. E. RUARK, ebenda Bd. 11, S. 199. 1925.

⁵⁾ G. v. SALIS, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 145. 1925.

⁶⁾ L. A. TURNER u. K. T. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 25, S. 238, 613. 1925.

⁷⁾ H. D. SMYTH, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 102, S. 283. 1922.

FOOTE, MEGGERS und MOHLER¹⁾ untersuchten spektroskopisch die Entwicklung des Bogen- und des Funkenspektrums bei elektrischer Anregung mit wachsenden Beschleunigungsspannungen. Bei 3,2 Volt zeigte sich die Resonanzlinie $1^1S - 2^3P_1$, bei 5,5 Volt auch $1^1S - 2^1P$ sowie (schwach) $2^3P_1 - 3^3D$, zu denen bei 7 Volt noch einige weitere Linien hinzugekommen sind. Infolge von Raumladungswirkungen treten die meisten Linien des Bogenspektrums erst oberhalb der Ionisierung merklich in Erscheinung. Die Verfasser geben eine Tabelle über die bei einigen höheren, oberhalb der Ionisierung liegenden Voltwerten auftretenden Intensitäten im Bogen- und Funkenspektrum.

RUARK und CHENAULT (a. a. O.) haben die Entwicklung des Cd-Spektrums mit variiertter Spannung mit Angabe der Stromdichten untersucht. Die für die Funkenlinien erhaltenen Ergebnisse sind gleichfalls im Einklang mit den aus der Serienordnung von v. SALIS zu ziehenden Folgerungen. Auch eine Reihe bislang nicht gedeuteter Linien wurde untersucht. RUARK (a. a. O.) erhielt die stärkeren Linien von Mg^+ mit schwacher Stromdichte bei Spannungen, die gleich ihrer Anregungsenergie vom Grundzustand des Mg^+ aus vermehrt um die Ionisierungsspannung des Mg waren; es wurde also je durch einen einzigen Elektronenstoß das eine Valenzelektron fortgerissen und das andere angeregt.

16. Dritte Spalte des periodischen Systems. Denken wir bei den Elementen Be, Mg und Zn, Cd, Hg die Kernladung um 1 erhöht und ein neues Elektron ohne Änderung in der Anordnung der übrigen angelagert, so erhalten wir die Elemente der Borgruppe

$$B(Z = 5), \quad Al(13), \quad Ga(31), \quad Zn(49), \quad Tl(81).$$

Die übrigen Elemente der dritten Spalte dagegen besitzen eine abweichende Elektronenordnung, und die Grundzustände ihrer Ionen haben keine Ähnlichkeit mit den Grundzuständen der vorangehenden Atome.

In den Spektren der Borgruppe herrschen diejenigen Linien vor, bei deren Emission das zuletzt angelagerte Elektron die Rolle des Leuchtelektrons spielt, während die übrigen Elektronen in ihrer dem vorangehenden Element der zweiten Spalte entsprechenden Anordnung unangeregt bleiben. Da dieser Atomrest abgeschlossene Schalen besitzt, müssen die fraglichen Spektren Dublett-spektren sein, wie es empirisch in der Tat der Fall ist. Die Grundterme in der Borgruppe sind 2P_1 -Terme; der nächst höhere Term ist der zugehörige 2P_2 -Term; für Al z. B. sind die Elektronenanordnungen der beiden Terme gegeben durch das nebenstehende Schema.

Tabelle 10.

		K $1S$	L_{11} $2S$	L_{21} $2P_1$	L_{22} $2P_2$	M_{11} $3S$	M_{21} $3P_1$	M_{22} $3P_2$...
$(Z = 13) Al$	2P_1	2	2	2	4	2	1	—	
	2P_2	2	2	2	4	2	—	1	

Der tiefe 2P_2 -Zustand ist metastabil. Die stärksten

Linien in den Spektren entstehen durch Übergänge von den Anfangsgliedern in der Reihe der S - und D -Terme zu den beiden tiefsten P -Termen. Werden die Hauptquantenzahlen wie bei PASCHEN-GÖTZE gewählt, so heißen die Linien

$$2P_1 - 2S, \quad 2P_2 - 2S$$

und

$$2P_1 - 3D_2, \quad 3P_2 - 3D_2, \quad 2P_2 - 3D_3.$$

Bei Tl erscheint das Dublett $2P_{1,2} - 2S$ z. B. in der Bunsenflamme²⁾.

¹⁾ P. D. FOOTE, W. F. MEGGERS u. F. L. MOHLER, Phil. Mag. Bd. 42, S. 1002. 1921.

²⁾ Vgl. J. C. MCLENNAN u. A. THOMSON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 92, S. 584. 1916.

GROTRIAN¹⁾ konnte bei Ga, In und Tl von jeder der von $2P_1$ und $2P_2$ ausgehenden Absorptionsserien eine Anzahl von Gliedern erhalten. Die Absorption von $2P_2$ aus wird natürlich erst bei höherer Temperatur merklich, wenn sich ein hinreichender Bruchteil der Atome in diesem energetisch höheren Zustand befindet. Übrigens arten auch in diesen Spektren die Absorptionslinien bei größerem Dampfdruck in Banden aus. Beobachtungen über die Fluoreszenz von Tl und In sind von TERENCE²⁾ und POWER³⁾ gemacht. Auf die Untersuchungen über sensibilisierte Fluoreszenz des Tl und In können wir nun hinweisen (näheres siehe Kap. 5, Beitrag PRINGSHEIM). Vom Grunddublett ausgehende Absorptionendes Al sind von L. und E. BLOCH⁴⁾, QUARRIE⁵⁾ und FRAYNE und SMITH⁶⁾ festgestellt.

Elektrische Messungen kritischer Potentiale sind bislang nur für Tl ausgeführt. Nach einer älteren Untersuchung von FOOTE und MOHLER⁷⁾ haben MOHLER und RUARK⁸⁾ genauere Werte bestimmt, die in Tabelle 11 angegeben sind. Auch spektroskopische Beobachtungen wurden von ihnen angestellt. Sie schließen, daß bei etwa 12 Volt ein weiteres kritisches Potential liege,

Tabelle 11. Anregungs- und Ionisierungsspannungen der Elemente der Bor-Gruppe.

	Z	Terme	ν	λ	Volt	
					Spektroskopisch	Elektrisch
B	5	$2P_1 - 2S$	40 040	2497	4,94	
		$2P_1 - 3D$	47 858	2089	5,90	
		$2P_1 - 2P_2$	15		0,001	
Al	13	$2P_1 - 2S$	25 347	3944	3,13	
		$2P_1 - 3D_2$	32 434	3082	4,01	
		$2P_1$	48 280		5,96	
		$2P_2$	48 167		5,95	
		$2P_1 - 2P_2$	112		0,01	
Ga	31	$2P_1 - 2S$	24 787	4033	3,06	
		$2P_1 - 3D_2$	34 780	2874	4,29	
		$2P_1$	48 378		5,97	
		$2P_2$	47 552		5,87	
		$2P_1 - 2P_2$	826		0,10	
In	49	$2P_1 - 2S$	24 372	4102	3,01	
		$2P_1 - 3D_2$	32 891	3039	4,06	
		$2P_1$	46 667		5,76	
		$2P_2$	44 455		5,49	
		$2P_1 - 2P_2$	2 213		0,27	
Tl	81	$2P_1 - 2S$	26 477	3776	3,27	
		$2P_1 - 3D_2$	36 117	2768	4,47	6,04
		$2P_1$	49 263		6,08	
		$2P_2$	41 470		5,12	
		$2P_1 - 2P_2$	7 792		0,96	0,9

¹⁾ W. GROTRIAN, ZS. f. Phys. Bd. 12, S. 218. 1922; Bd. 18, S. 169. 1923. Vgl. auch J. A. CAROLL, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 103, S. 334. 1923; A. L. NARAYAN, D. GUNNAIYA und K. R. RAO, ebenda Bd. 106, S. 596. 1924; K. R. RAO, ebenda Bd. 107, S. 762. 1925; J. G. FRAYNE u. A. W. SMITH, Phys. Rev. Bd. 27, S. 23. 1926.

²⁾ A. TERENCE, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 26. 1925.

³⁾ A. D. POWER, Phys. Rev. Bd. 26, S. 761. 1925.

⁴⁾ L. u. E. BLOCH, Journ. de phys. et le Radium (6) Bd. 3, S. 309. 1922.

⁵⁾ W. C. QUARRIE, Phil. Mag. Bd. 50, S. 819. 1925.

⁶⁾ A. a. O. Anmerkung 1.

⁷⁾ P. D. FOOTE u. F. L. MOHLER, Phil. Mag. Bd. 37, S. 33. 1919. Vgl. dazu ferner: F. L. MOHLER, P. D. FOOTE u. A. E. RUARK, Science Bd. 57, S. 455. 1923.

⁸⁾ F. L. MOHLER u. A. E. RUARK, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 7, S. 819. 1923; Phys. Rev. Bd. 21, S. 718. 1923.

welches mit der Anregung eines zweiten Bogenspektrums zusammenhängt; dieses zweite Bogenspektrum sollte entstehen, in dem auch eines von den in S-Bahnen gebundenen Valenzelektronen des Tl angeregt wird¹⁾.

17. Kohlenstoffgruppe. Der Grundzustand des Kohlenstoffatoms besitzt die im nebenstehenden Schema angegebene Elektronenanordnung. Als tiefste Terme sind diejenigen zu erwarten, bei denen die Elektronenschalen K und L_{11} abgeschlossen bleiben, während die zwei noch übrigen Elektronen irgendwie in den Schalen L_{21} , L_{22} untergebracht sind. Das ergibt gemäß der Theorie fünf Terme

	K	L_{11}	L_{21}	L_{22}
	$1S$	$2S$	$2P_1$	$2P_2$
$C(Z=6)$	2	2	2	

$${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2, {}^1S, {}^1D;$$

$$j = 0, 1, 2, 0, 2.$$

Der Grundterm ist 3P_0 ; daß seine innere Quantenzahl gleich Null ist, ersieht man sofort aus der oben angegebenen Elektronenanordnung, bei der die Schalen K , L_{11} , L_{21} alle drei abgeschlossen sind. Entsprechendes gilt allgemein für die Grundzustände der Atome der Kohlenstoffgruppe (C, Si, Ge, Sn, Pb).

Tabelle 12. Tiefe Terme der C-Gruppe.

		3P_0	3P_1	3P_2	D	1S
Si	r	64 275	64 198	64 051	57 975	48 880
	MCLENNAN u. SHAVER	V_5	V_4	V_3	V_2	V_1
Sn	Ar	1692	1735	5186	8549	
	SPONER	p_0	p_1	p_2	P_2	P_0
Pb	r	59 821	52 004	49 173	38 365	30 355
	SPONER	p_0	p_1	p_2	P_2	P_0
	THORSEN u. GROTRIAN	p_4	p_3	p_2	p_1	

Die Erfahrung bestätigt die Voraussagen der Theorie. Nach GERLACH und CILLIERS²⁾ sind die Grundzustände von Sn und Pb in der Tat unmagnetisch. In Tabelle 12 sind jeweils die fünf tiefsten Terme von Si, Sn, Pb zusammengestellt; die Angaben stützen sich auf Untersuchungen von MCLENNAN und Mitarbeitern³⁾, THORSEN⁴⁾, GROTRIAN⁵⁾, SPONER⁶⁾, HUND⁷⁾, ZUMSTEIN⁸⁾, GIESELER und GROTRIAN⁹⁾. Am sichersten sind die Terme von Pb, dessen Spektrum jetzt zum großen Teil gut bekannt ist, wenn auch andererseits noch viele Linien ungedeutet sind. Für Sn sind nur die Differenzen der fünf tiefen Terme anzugeben; vielleicht sind auch bei Si nur diese Differenzen einigermaßen sicher.

¹⁾ Weitere Literatur: R. W. WOOD u. D. V. GUTHRIE, *Astrophys. Journ.* Bd. 29, S. 211. 1909; J. C. MCLENNAN, *Proc. Roy. Soc. London (A)* Bd. 92, S. 574. 1916.

²⁾ W. GERLACH u. A. C. CILLIERS, *ZS. f. Phys.* Bd. 26, S. 106. 1924.

³⁾ J. C. MCLENNAN, J. F. T. YOUNG u. A. B. MCLAY, *Trans. Roy. Soc. Can.* Bd. 18 (1), S. 57 u. 77. 1924; J. C. MCLENNAN u. W. W. SHAVER, ebenda Bd. 18, S. 1. 1924. Vgl. ferner A. FOWLER, *Phil. Trans. Roy. Soc. (A)* Bd. 225, S. 1. 1925; W. C. QUARRIE, *Phil. Mag.* Bd. 50, S. 819. 1925. Absorptionen des Si untersucht von W. GERLACH, *Festschr. zur Jahrhundertf. Phys. Ver. Frankfurt* 1924, S. 45.

⁴⁾ V. THORSEN, *Naturwissensch.* Bd. 11, S. 78. 1923; Bd. 12, S. 705. 1924.

⁵⁾ W. GROTRIAN, *Naturwissensch.* Bd. 11, S. 255. 1923; *ZS. f. Phys.* Bd. 18, S. 169. 1923.

⁶⁾ H. SPONER, *ZS. f. Phys.* Bd. 32, S. 19. 1925.

⁷⁾ F. HUND, *ZS. f. Phys.* Bd. 33, S. 345. 1925.

⁸⁾ R. V. ZUMSTEIN, *Phys. Rev.* Bd. 26, S. 189. 1925. (Vgl. auch J. C. MCLENNAN u. R. V. ZUMSTEIN, *Trans. Roy. Soc. Can. Sec. III*, S. 9. 1920.)

⁹⁾ H. GIESELER u. W. GROTRIAN, *ZS. f. Phys.* Bd. 34, S. 374. 1925.

Bei den höher angeregten Termen des C wird das eine der beiden äußersten Elektronen größere Hauptquantenzahlen besitzen, während das andere in den Schalen L_{21} , L_{22} verbleibt. Gehen wir zu immer höher angeregten Zuständen und schließlich zur Ionisierung über, so kann dieses zweite Elektron entweder in L_{21} oder in L_{22} zurückbleiben; es muß also zwei verschiedene Seriegrenzen für die Terme des C-Spektrums geben. Entsprechendes gilt allgemein für die Spektren der C-Gruppe. Die Differenzen der Seriegrenzen sind jeweils gleich den Differenzen zwischen den Termen 2P_1 und 2P_2 des zugehörigen Funkenspektrums. Man erhält für diese Differenz bei C den Wert 58 cm^{-1} und bei Si den Wert 287 cm^{-1} (gleich $0,035 \text{ Volt}$). Auf welche der beiden Seriegrenzen sich die in Tabelle 12 angegebenen Absolutwerte der Terme von Si und Pb beziehen, ist noch unentschieden.

Bei hinreichend tiefer Temperatur zeigen nur die vom Grundzustand ausgehenden Bleilinen Absorption; bei höherer Erhitzung werden auch die von den — offenbar metastabilen — Zuständen 3P_1 , 3P_2 ausgehenden Linien im Bleidampf absorbiert¹⁾. Beobachtungen von TERENIN²⁾ über die Fluoreszenz und von KOPFERMANN³⁾ über sensibilisierte Fluoreszenz von Pb-Dampf bestätigen im wesentlichen die THORSEN-GROTRIANsche Festlegung der tieferen, mit den drei tiefsten 3P -Termen kombinierenden Terme, wenngleich einige Einzelheiten noch unklar bleiben.

Bislang liegt nur eine einzige, zudem ältere, auf Pb bezügliche Elektronenstoßmessung vor. MOHLER, FOOTE und STIMSON⁴⁾ haben eine Anregungsspannung von $1,26$ und eine Ionisierungsspannung von $7,93 \text{ Volt}$ bestimmt. Was dies erstere Potential betrifft, so scheint eine genauere Betrachtung der von den Verfassern mitgeteilten Kurven zu zeigen, daß es sich hier um zwei etwas verschiedene Spannungen handelt, die den Übergängen vom Grundzustand 3P_0 zu den metastabilen Termen 3P_1 , 3P_2 entsprechen müssen. Die gemessene Ionisierungsspannung scheint diejenige Ionisierungsspannung des Atoms zu sein, auf welche die in Tabelle 12 angegebenen Terme zu beziehen sind. Eine Klärung der Verhältnisse durch weitere Untersuchungen muß abgewartet werden.

18. Stickstoffgruppe. Unsere Kenntnisse von den Spektren der Atome der Stickstoffgruppe (N, P, As, Sb, Bi) sind gering. Die Funkenspektren müssen den Bogenspektren der C-Gruppe gleichen. FOWLER⁵⁾ hat kürzlich eine Analyse des N^+ -Spektrums durchgeführt. KIESS⁶⁾ hat im Bogenspektrum des N Dublett- und Quartetterme festgestellt, die von HUND⁷⁾ theoretisch diskutiert sind; die Grundterme scheinen im Bogen- wie im Funkenspektrum noch unbekannt zu sein. SUR⁸⁾ sucht im Bogenspektrum des P, das von SALTMARSH⁹⁾ untersucht wurde, eine Termserie zu bestimmen. Bei Sb haben RUARK, MOHLER, FOOTE und CHENAULT¹⁰⁾ einige Terme festzulegen versucht. Nach SPONER (mitgeteilt bei HUND a. a. O.) werden dadurch fünf Grundterme mit den inneren Quantenzahlen $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ wahrscheinlich gemacht, wie sie theoretisch zu erwarten sind.

¹⁾ W. GROTRIAN, a. a. O. (Fußnote 5 und 9 S. 713); R. V. ZUMSTEIN, a. a. O. (Fußnote 8 S. 713); A. L. NARAYAN u. K. R. RAO, Phil. Mag. Bd. 50, S. 645. 1925.

²⁾ A. TERENIN, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 26. 1925.

³⁾ H. KOPFERMANN, ZS. f. Phys. Bd. 21, S. 316. 1924.

⁴⁾ F. L. MOHLER, P. D. FOOTE u. H. F. STIMSON, Phys. Rev. Bd. 14, S. 534. 1919; Phil. Mag. Bd. 40, S. 73. 1920.

⁵⁾ A. FOWLER, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 107, S. 31. 1925.

⁶⁾ C. C. KIESS, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 11, S. 1. 1925.

⁷⁾ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 296. 1925.

⁸⁾ N. K. SUR, Nature Bd. 116, S. 542. 1925.

⁹⁾ M. O. SALTMARSH, Phil. Mag. Bd. 47, S. 874. 1924.

¹⁰⁾ A. E. RUARK, F. L. MOHLER, P. D. FOOTE, R. L. CHENAULT, Scient. Pap. Bureau of Stand. Bd. 19, S. 463. 1924.

Zwei Absorptionslinien des Sb sind von NARAYAN und RAO¹⁾ angegeben. GROTRIAN hat bei Bi Absorption der Linie λ 3067 festgestellt; RUARK, MOHLER, FOOTE und CHENAULT sowie NARAYAN und RAO haben außerdem λ 2277 und einige weitere Linien in Absorption erhalten. Nach TEREININ²⁾ wird das Licht der Linie λ 3067 vom Bi-Dampf stark reemittiert; von gleichem Anregungszustande aus scheint λ 4723 schwach emittiert zu werden. Auch λ 2277 zeigt schwache Reemission. KOPFERMANN³⁾ hat in sensibilisierter Fluoreszenz gleichfalls λ 3067 und λ 4723 erhalten; er hat ferner versucht, einige Terme im Bi-Spektrum zu bestimmen. Eine größere Anzahl von Termen sind von RUARK, MOHLER, FOOTE und CHENAULT angegeben; einige davon stimmen mit den Termen von KOPFERMANN annähernd überein. Auch für As haben sie Terme festzulegen versucht.

Elektrische Messungen. Nach älteren Bestimmungen kritischer Potentiale durch FOOTE, ROGNLEY und MOHLER⁴⁾ haben RUARK, MOHLER, FOOTE und CHENAULT (a. a. O.) folgende Potentiale angegeben:

Auch durch spektroskopische Beobachtungen bei variiertem elektrischer und thermischer (vgl. Ziff. 10) Anregung wurde diese Potentiale zu prüfen und mit den spektroskopischen Termen in Verbindung zu bringen gesucht. Die Anregungsspannungen entsprechen wahrscheinlich je einer Gruppe energetisch benachbarter Terme. Übrigens sind theoretisch auch bei den Elementen der N-Gruppe jeweils

Tabelle 13. Kritische Potentiale der N-Gruppe.

	Anregungen	Ionisierung
As	$4,69 \pm 0,1$	$11,54 \pm 0,5$
Sb	$1,7 \pm 0,5$	$8,5 \pm 1,0$
	$5,7 \pm 0,5$	
Bi	$1,9 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,5$
	3,9	
	5,7	

mehrere Ionisierungsspannungen zu erwarten, die bei den schwereren durch Elektronenstoßversuche sehr wohl unterscheidbar sein sollten. Eine erneute Untersuchung mit den inzwischen verbesserten Methoden dürfte lohnend sein.

DUFFENDACK und HUTHSTEINER⁵⁾ haben für atomaren Phosphor eine Ionisierungsspannung von $10,3$ Volt bestimmt. Eine ältere Untersuchung von MOHLER und FOOTE⁶⁾ ergab $13,5 \pm 0,5$ Volt, allerdings mit der großen Korrektur von $2,7$ Volt für die gemessenen Spannungen (Kontaktpotential); ohne diese Korrektur würde ihr Ergebnis mit dem von DUFFENDACK und HUTHSTEINER nahezu übereinstimmen. Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, daß diese Übereinstimmung nur zufällig ist; MOHLER und FOOTE nehmen an (der Versuchstemperatur nach), daß ihr Potential nicht dem Atom, sondern einem Molekül (wahrscheinlich P_4) zugehöre. Dasselbe nehmen sie an für eine von ihnen zu $5,8 \pm 0,1$ Volt bestimmte Anregungsspannung. Auf die kritischen Potentiale des Stickstoffs gehen wir erst bei der Besprechung der Moleküle ein (vgl. Ziff. 31).

19. Sauerstoffgruppe. (O, S, Se, Te, Po.) Für die tiefsten Zustände des C-Atoms waren zwei Elektronen auf die Schalen L_{21} , L_{22} zu verteilen. Bei den tiefsten Zuständen des O-Atoms sind statt dessen $4 = 6 - 2$ Elektronen zu verteilen, also gerade zwei weniger, als zur Ausfüllung dieser beiden Elektronenschalen L_{21} , L_{22} nötig wären. Nach einer von PAULI abgeleiteten Reziprozitätsregel ergeben sich dabei ebenso viele Terme mit ebensolchen j -Werten, wie früher beim C-Atom, also wieder fünf Terme mit $j = 0, 0, 1, 2, 2$.

¹⁾ A. L. NARAYAN u. K. R. RAO, a. a. O. (Fußnote 1 S. 714).

²⁾ A. TEREININ, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 26. 1925.

³⁾ H. KOPFERMANN, ZS. f. Phys. Bd. 21, S. 316. 1924.

⁴⁾ P. D. FOOTE, O. ROGNLEY, F. L. MOHLER, Phys. Rev. Bd. 13, S. 59. 1919.

⁵⁾ O. S. DUFFENDACK u. H. HUTHSTEINER, Phys. Rev. Bd. 25, S. 501. 1925.

⁶⁾ F. L. MOHLER u. P. D. FOOTE, Scient. Pap. Bureau of Stand. 1920, S. 669, Nr. 400.

Drei von ihnen sind spektroskopisch bekannt; sie wurden von HOPFIELD¹⁾ durch eine Untersuchung des äußersten ultravioletten Sauerstoffspektrums gefunden und als *P*-Terme erkannt. Nach LAPORTE²⁾ sind es Tripletterme mit $j = 0, 1, 2$. Während jedoch in der *C*-Gruppe der Term 3P_0 der tiefste ist, liegt hier 3P_2 zu unterst; das Grundtriplett ist verkehrt.

Tabelle 14. Spektroskopische Daten für O und S.

	Terme	λ	ν	Volt
O	3P_2		109 833	13,56
	3P_1		109 674	13,54
	3P_0		109 607	13,53
	$^3P_2 - 1^3S$	1302,25	76 788	9,48
	$^3P_2 - 1^5S$	1355,73	73 760	9,11
S	3P_2		83 554	10,31
	3P_1		83,156	10,26
	3P_0		82 982	10,24
	$^3P_2 - 1^3S$	1807,42	55 328	6,82
	$^3P_2 - 1^5S$	1900,47	52 618	6,50

einige Multipletts aufgefunden. HOPFIELD gibt nach einer vorläufigen Rechnung die Ionisierungsspannungen des Cl^+ zu 18,32 Volt an.

Der Grundterm jedes Halogenspektrums muß ein (verkehrtes) *P*-Dublett

	K 1 <i>S</i>	L_{11} 2 <i>S</i>	L_{21} 2 <i>P</i> ₁	L_{22} 2 <i>P</i> ₂	
$F(Z = 9)$	2	2	2	3	2P_2 -Term
	2	2	1	4	2P_1 -Term

Ähnliche Feststellungen wurden von HOPFIELD auch im Spektrum des S gemacht. Tabelle 14 stellt die auf die Grundterme und kleinsten Anregungsspannungen bezüglichen Ergebnisse zusammen.

20. Halogene. Versuche, Termbeziehungen in den Bogenspektren der Halogene aufzufinden, scheinen bislang nicht gemacht zu sein³⁾. Im Cl^+ -Spektrum sind von PASCHEN⁴⁾ und HOPFIELD⁵⁾

einige Multipletts aufgefunden. HOPFIELD gibt nach einer vorläufigen Rechnung die Ionisierungsspannungen des Cl^+ zu 18,32 Volt an. Der Grundterm jedes Halogenspektrums muß ein (verkehrtes) *P*-Dublett sein; die Elektronenanordnungen z. B. für Fluor sind aus dem nebenstehenden Schema zu ersehen.

Man kann eine (allerdings sehr rohe) Abschätzung der Frequenzdifferenz dieses Grunddubletts der Halogene derart durchführen, daß man aus der bekannten Differenz des entsprechenden Grunddubletts beim Neonion (vgl. Ziff. 21) die Differenz $\Delta\nu$ des Fluor durch Division mit 4 schätzt und sodann die der übrigen Halogene proportional den Quadraten der Kernladungen berechnet. Man erhält

$$\Delta\nu = 0,025 \begin{matrix} F & Cl & Br & J \\ & 0,1 & 0,4 & 0,9 \end{matrix} \text{ Volt.}$$

Diese Berechnungsweise entspricht einigermaßen den bekannten Gesetzmäßigkeiten der Frequenzdifferenzen optischer Dubletts⁶⁾.

SMYTH und COMPTON⁷⁾ haben in Joddampf drei Ionisierungsspannungen gefunden, die sie zu 6,8; 8,0; 9,4 Volt bestimmten. Die unterste wurde nur dann gefunden, wenn der Joddampf unter dem Einfluß der Strahlung der Quecksilberlampe zur starken Fluoreszenz angeregt wurde. Die zweite Stufe war in ihrer Stärke proportional dem Dissoziationsgrad des Jods, so daß sie als Ionisierungsspannung des Jodatoms bezeichnet wird, während die dritte dem Molekül zugeschrieben wird. SMYTH und COMPTON bringen das Auftreten der niedrigsten Ionisierungsspannung damit in Zusammenhang, daß das durch die grüne Queck-

¹⁾ J. J. HOPFIELD, Phys. Rev. Bd. 21, S. 710. 1923; Bd. 22, S. 523. 1923; Bd. 26, S. 282. 1925; Astrophys. Journ. Bd. 59, S. 114. 1924; Nature Bd. 112, S. 437. 1923.

²⁾ O. LAPORTE, Naturwissensch. Bd. 12, S. 598. 1924.

³⁾ Vgl. jedoch die während der Druchlegung erschienenen Arbeiten von L. A. TURNER, Phys. Rev. Bd. 27, S. 397. 1926 und G. H. CARRAGAN, Astrophys. Journ. Bd. 63, S. 145. 1926.

⁴⁾ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 538. 1923.

⁵⁾ J. J. HOPFIELD, Phys. Rev. Bd. 23, S. 766. 1924; Bd. 26, S. 283. 1925.

⁶⁾ Vgl. A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 46. 1924.

⁷⁾ H. D. SMYTH u. K. T. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 16, S. 501. 1920.

silberlinie angeregte Jodmolekül eine kleinere Ionisierungsspannung habe als das normale Jodmolekül. Es ist jedoch äußerst unwahrscheinlich, daß bei der kurzen Lebensdauer des so angeregten Moleküls eine so große Anzahl angeregter Moleküle gleichzeitig vorhanden ist, daß ihre Ionisierungsstufe in den Kurven sich bemerkbar macht. Im Zusammenhang mit inzwischen anderweitig gemachten Feststellungen über die Jodfluoreszenzen ist folgende Deutung der kleinsten Ionisierungsspannung wahrscheinlicher¹⁾: Für das Erscheinen des 6,8-Volt-Knickes wird nicht die grüne (λ 5461 Å), sondern die blaue (λ 4358 Å) Quecksilberlinie verantwortlich sein; bei Absorption dieser Linie durch J_2 -Moleküle ergibt sich sehr wahrscheinlich eine Dissoziation der Moleküle in je ein im 2P_2 - und ein im metastabilen 2P_1 -Zustand befindliches Atom (vgl. Ziff. 33). Diese metastabilen Atome haben gemäß dieser Deutung nach Ausweis der Experimente eine um 1,2 Volt geringere Ionisierungsspannung als die normalen — in guter Übereinstimmung mit der obigen theoretischen Abschätzung des Grunddoublets des Jod.

FOUND²⁾ bestimmte ein Ionisierungspotential des Joddampfes zu 8,5 Volt; nach SMYTH und COMPTON läßt jedoch eine genauere Durchrechnung dieser Ergebnisse auch hier zwei Potentiale, nämlich 8,3 und 9,8 Volt, erkennen, deren Differenz bis auf 0,1 Volt mit der Differenz der ohne Fluoreszenzerregung von SMYTH und COMPTON gefundenen Spannungen übereinstimmt.

21. Schwere Edelgase. Die schweren Edelgase (Ne, A, Kr, Xe, Em) besitzen im Grundzustand nur abgeschlossene Elektronenschalen; die innere Quantenzahl des Grundzustandes muß also in allen Fällen Null sein. Damit gibt die Theorie Rechenschaft von der Tatsache, daß die Edelgase diamagnetisch sind.

Die Spektren der schweren Edelgase sind durch großen Linienreichtum ausgezeichnet. Nur beim Ne ist bis jetzt eine vollständige Entwirrung des Spektrums gelungen³⁾. Verschiedentlich unternommene Versuche, auch bei A Terme und Serien zu bestimmen, haben nicht zu sicheren Erfolgen geführt. Im Spektrum des Xe hat SOMMER⁴⁾ Liniengruppen zu ordnen gesucht.

Die Elektronenanordnung für den Grundzustand des Ne ist in Tabelle 15 angegeben. Das Spektrum des Ne kommt zustande durch Sprünge zwischen angeregten Zuständen, welche durch die Heraushebung eines der 2 P-Elektronen aus den abgeschlossenen L_{21} -, L_{22} -Schalen entstehen. Je nachdem, ob dieses Elektron aus der L_{21} - oder der L_{22} -Schale entnommen wird, erhält der Atomrumpf die innere Quantenzahl $j = \frac{1}{2}$ oder $j = \frac{3}{2}$. Gemäß der allgemeinen Theorie entsteht nun durch Anlagerung eines Leuchtelektrons an den Atomrumpf im Falle $j = \frac{1}{2}$ ein System von Termen, das hinsichtlich der zugehörigen Quantenzahlen beschrieben werden kann als ein Singulett-Triplettsystem, und im Falle $j = \frac{3}{2}$ als ein Tripletts-Quintett-System. Die Konvergenzgrenzen der beiden Seriensysteme müssen also gegeneinander „verschoben“ sein um die Energiedifferenz der zwei verschiedenen Zustände des Ne^+ -Ions mit ionisierter L_{21} - oder L_{22} -Schale. In der Tat konnte GROTRIAN⁵⁾ zeigen, daß die sich aus PASCHENS Serienanalyse ergebende Differenz der beiden Konvergenzgrenzen übereinstimmt mit dem Werte des Röntgendoublets L_{21} , L_{22} , wie er für $Z = 10$ aus den Werten

Tabelle 15. Elektronenanordnung im Grundzustand des Ne.

	K	L_{11}	L_{21}	L_{22}
	1S	2S	2P ₁	2P ₂
Ne (Z = 10)	2	2	2	4

¹⁾ Vgl. E. G. DYMOND, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 553. 1925.

²⁾ C. G. FOUND, Phys. Rev. Bd. 15, S. 132. 1920; Bd. 16, S. 41. 1920.

³⁾ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 60, S. 405. 1919; Bd. 63, S. 201. 1920. Vgl. die Darstellung bei PASCHEN-GÖTZE.

⁴⁾ A. L. SOMMER, ZS. f. Phys. Bd. 13, S. 85. 1923.

⁵⁾ W. GROTRIAN, ZS. f. Phys. Bd. 8, S. 116. 1922.

für größere Z zu extrapolieren ist. Tabelle 16 gibt nach LANDÉ¹⁾ die Deutung der nach PASCHEN bezeichneten Termserien.

Tabelle 16. Deutung der Ne-Terme nach LANDÉ.

$j =$	L_{21} (Singulett-Triplettsystem)				L_{22} (Tripletts-Quintettsystem)					
	0	1	2	3	0	1	2	3	4	
s -Terme										
p -Terme										
d -Terme										

Der Grundzustand des Ne-Spektrums findet in diesem Singulett-Triplett-Triplett-Quintett-System keinen Platz; da in ihm das Leuchtelektron in einer p -Bahn läuft und das Atom, wie oben bemerkt, impulslos wird, ist er als p -Term mit $j = 0$ anzusehen. Dem Grundterm zunächst liegen die vier Terme $1s_2$, $1s_3$, $1s_4$, $1s_5$. Aus Tabelle 16 ist zu entnehmen, daß von ihnen nur $1s_2$ und $1s_4$ mit dem Grundterm P kombinieren können; $1s_3$ und $1s_5$ sind metastabil. Die im kurzwelligen Ultraviolett liegenden Resonanzlinien $P - 1s_2$, $\lambda 735,7$; $P - 1s_4$, $\lambda 743,5$ hat HERTZ²⁾ aufgefunden und damit den schon früher aus theoretischen Überlegungen und aus den Elektronenstoßuntersuchungen sowie Versuchen von MEISSNER³⁾ und DORGELLO⁴⁾ gezogenen Schluß⁵⁾ bestätigt, daß der Grundterm des Ne als p -Term mit $j = 0$ kombinieren müsse. LYMAN und SAUNDERS⁶⁾ haben weitere der theoretisch vorauszusehenden Linien gefunden.

DORGELLO kam durch eine Untersuchung der Lichtausbeute und Intensitätsverteilung in der Neonsäule zu dem Schluß, daß die p -Terme des Ne mit dem Grundzustand nicht kombinierten und dieser dadurch selbst als p -Term anzusehen sei. MEISSNER untersuchte die Absorption der Linien $1s - 2p$ (von MEISSNER nach HERTZ $2s - 2p$ genannt) durch angeregtes Ne in einer Entladungsröhre, die mit Gleichstrom betrieben wurde. Er erhielt starke Absorption für die von den Zuständen $1s_3$ und $1s_5$ aus absorbierten Linien, schwache dagegen von $1s_2$, $1s_4$ aus und schloß daraus auf eine größere Verweilzeit des Ne-Atoms in den Zuständen $1s_3$, $1s_5$ gegenüber $1s_2$, $1s_4$. Diese Anhäufung von Atomen in den Zuständen $1s_3$, $1s_5$ wird verständlich durch die oben begründete Metastabilität. MEISSNER und DORGELLO haben später die Lebensdauern dieser metastabilen Zustände unter verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen näher untersucht (vgl. Ziff. 28). LYMAN und SAUNDERS⁷⁾ teilen mit, daß die kurzwelligere Resonanzlinie $\lambda 735$, welche normalerweise stärker ist als $\lambda 743$, schwächer als diese zweite Resonanzlinie erscheint, wenn das Neon in geringer Menge als Verunreinigung in Helium enthalten ist. Die Deutung dieser Tatsache kann leicht gegeben werden; wir kommen in Ziff. 28 darauf zurück. Die durch Absorption von einem der $1s$ -Zustände in einen der $2p$ -Zustände gebrachten Atome können durch Ausstrahlung nur nach den $1s$ -Zuständen zurückkehren. Die damit verbundene Resonanzstrahlung ist von DE GROOT⁸⁾ untersucht worden.

1) A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 417. 1921; ZS. f. Phys. Bd. 17, S. 292. 1923.

2) G. HERTZ, Naturwissensch. Bd. 13, S. 489. 1925; ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 933. 1925.

3) K. W. MEISSNER, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 124. 1925.

4) H. B. DORGELLO, Physica Bd. 5, S. 90. 1925.

5) P. JORDAN, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 877. 1925; S. GOUDSMITH, ebenda Bd. 32, S. 111. 1925.

6) T. LYMAN u. F. A. SAUNDERS, Phys. Rev. Bd. 25, S. 886. 1925.

7) T. LYMAN u. F. A. SAUNDERS, Nature Bd. 116, S. 358. 1925.

8) W. DE GROOT, Naturwissensch. Bd. 14, S. 104. 1926.

Für die übrigen schweren Edelgase muß hinsichtlich der normalen und metastabilen Zustände dasselbe gelten wie beim Ne. LYMAN und SAUNDERS¹⁾ haben beim A, HERTZ²⁾ bei A, Kr und Xe die Resonanzlinien aufgefunden. MEISSNER³⁾ hat im A ähnlich wie im Ne durch Absorptionsversuche Linien festgestellt, deren tieferer Term metastabil zu sein scheint.

Die LANDÉSche Zuordnung azimuthaler Quantenzahlen zu den Neontermen (Tabelle 16), gibt jedem Term als azimuthale Quantenzahl die azimuthale Quantenzahl des Leuchtelektrons. Für die höheren Terme ist das in der Tat die sachgemäßeste Zuordnungsweise. Für die tiefen Terme jedoch kann auch eine andere Zuordnung von azimuthalen Quantenzahlen durchgeführt werden, die hier in mancher Hinsicht den physikalischen Verhältnissen enger angepaßt ist⁴⁾.

Tabelle 17. Kritische Potentiale der schweren Edelgase.

	Resonanzlinien (optisch) nach HERTZ	Anregung (elektrisch)	Ionisierung (elektrisch)
Ne	λ 743,8 Å 736,0 Volt: 16,58 16,77	16,6 ⁵⁾ 18,5 ⁵⁾	21,5 ⁵⁾
A	λ 1066,1 1048,6 Volt: 11,57 11,77	11,5 ⁵⁾ ; 11,5 ⁶⁾ ; 11,5 ⁷⁾ 13,0 ⁵⁾ 13,9 ⁸⁾	15,4 ⁵⁾ ; 15,1 ⁶⁾ 15,2 ⁷⁾ ; 15,6 ⁸⁾
Kr	λ 1235,9 1164,8 Volt: 9,985 10,60	9,9 ⁵⁾ ; 9,8 ⁷⁾ 10,5 ⁵⁾ 11,5 ⁵⁾ 12,1 ⁵⁾	13,3 ⁵⁾ ; 12,7 ⁷⁾
Xe	λ 1469,9 1295,8 Volt: 8,394 9,525	8,3 ⁵⁾ 9,9 ⁵⁾ 11,0 ⁵⁾	11,5 ⁵⁾

Elektrische Messungen der kritischen Spannungen der schweren Edelgase sind verschiedentlich gemacht worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengefaßt. Ausgelassen sind einige Angaben, welche als endgültig widerlegt bzw. überholt angesehen werden können oder die von vornherein nur als vorläufige gegeben waren. Übrigens sind diese Bestimmungen durchweg vor der Auffindung und Messung der ultravioletten Resonanzlinien durchgeführt. Die von HERTZ bestimmten Werte dürften in allen Fällen die genauesten sein; soweit sie bislang durch die optischen Untersuchungen geprüft werden konnten, sind sie überall bis auf 0,1 Volt bestätigt worden. Zu den von DÉJARDIN gefundenen Werten für die Anregungsspannungen von A und Kr ist zu bemerken, daß dieser Verfasser selbst die von ihm gefundenen Potentiale anders gedeutet hat, als hier geschehen ist. Die Anregungsspannungen 16,6 und 18,5 des Ne sind nach HERTZ zu deuten durch Übergänge vom Grundzustand zu den Termgruppen $1s$ und $2p$ (vgl. Tabelle 16), die zu eng sind, um durch die Elektronenstoßversuche getrennt zu werden. Wie man sieht, ist der Wert von 16,6 in Übereinstimmung mit den spektroskopisch zu berechnenden Größen; auch 18,5 entspricht den theoretischen

¹⁾ T. LYMAN u. F. A. SAUNDERS, Nature Bd. 116, S. 358. 1925.

²⁾ G. HERTZ, noch nicht erschienen.

³⁾ K. W. MEISSNER, Phys. ZS. Bd. 26, S. 687. 1925.

⁴⁾ S. GOUDSMIT, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 794. 1925; F. HUND, ebenda Bd. 33, S. 345. 1925.

⁵⁾ G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 307. 1923; G. HERTZ u. R. K. KLOPPERS, ebenda Bd. 31, S. 463. 1925; G. HERTZ, Naturwissensch. Bd. 12, S. 1211. 1924.

⁶⁾ F. HORTON u. A. C. DAVIES, Proc. Roy. Soc. (A) Bd. 97, S. 1. 1920.

⁷⁾ G. DÉJARDIN, C. R. Bd. 176, S. 894. 1923.

⁸⁾ C. G. FOUND, Phys. Rev. Bd. 16, S. 41. 1920.

Forderungen. Entsprechend wird man auch bei den gemessenen Anregungsspannungen von A, Kr, Xe Gruppen mehrerer nicht auflösbarer Übergänge anzunehmen haben. Die L_{21} - und L_{22} -Ionisierungsspannung des Ne berechnet sich aus den spektroskopischen Daten zu 21,57 bzw. 21,47 Volt in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem von HERTZ schon vor der Auffindung der Resonanzlinien gemessenen Werte 21,5. HERTZ und SCHARP DE VISSER¹⁾ haben ferner, bevor die Resonanzlinien spektroskopisch bekannt waren, die Anregungsspannungen der Linien λ 6402 ($1s_5 - 2p_9$), 6143 ($1s_5 - 2p_6$), 5852 ($1s_2 - 2p_1$) und 5331 ($1s_2 - 2p_1$; nicht getrennt von 5341 = $2p_{10} - 4d_3$) bestimmt. Auch die so erhaltenen Werte stimmen gut mit den spektroskopisch zu berechnenden überein.

Natürlich ist anzunehmen, daß bei den kleinsten Anregungsspannungen von A, Kr, Xe (11,5; 9,9; 8,3 Volt) gleichfalls metastabile Atome gebildet werden. Von A, Kr, Xe sind je zwei Spektren, ein „rotes“ und ein „blaues“, bekannt. Die roten Spektren gehören zu den in Tabelle 17 angegebenen Ionisierungsspannungen und sind dem Ne-Spektrum analog. Ein den blauen Spektren entsprechendes Ne-Spektrum dürfte weiter im Ultraviolett vorhanden sein. Nach LYMAN und SAUNDERS (a. a. O.) sind mit „kapazitiver Entladung“ in Ne und A Spektren zu erhalten, die sich bis auf mindestens λ 350 bzw. λ 380 erstrecken. Intensitäten von Linien der roten und blauen Spektren von A, Kr, Xe bei Anregung durch Elektronen verschiedener Geschwindigkeiten sowie höhere Ionisierungsspannungen sind von DÉJARDIN²⁾, HORTON und DAVIES³⁾ LOVE und ROSE⁴⁾ untersucht⁵⁾. Die gefundenen Potentiale sind

	A	Kr	Xe
DÉJARDIN . . .	$34,0 \pm 0,5$	$28,25 \pm 0,5$	24,2
HORTON-DAVIES	34		

Der Wert für A paßt angenähert zu der oben angegebenen Grenze des Spektrums bei etwa 380 Å.

Diese Potentiale sind von

diesen Forschern angesehen als die zur zweifachen Ionisierung in einem Elementarakt erforderlichen Elektronenenergien und die blauen Spektren als Funkenspektren der betreffenden Gase. Diese Deutung wurde noch durch andere Beobachtungen gestützt. Unter geeigneten Bedingungen, z. B. bei größerer Stromdichte, kann man Linien des blauen Spektrums nach HORTON und DAVIES bei A bereits von 19 Volt an, nach DÉJARDIN bei Kr von 15,5 und bei Xe von 13,0 Volt an beobachten. Diese Potentiale sind gerade die Differenzen zwischen obigen und den zu den roten Spektren gehörigen Ionisierungsspannungen, und es ist angenommen worden, daß sie die Elektronengeschwindigkeit bezeichnen, welche zur Überführung des einfach positiven Ions in das zweifach positive Ion nötig sind. Es muß jedoch betont werden, daß diese Potentiale 19; 15,5; 13,0 nur sehr unscharf definiert sind. Es liegt ferner der erwähnten Deutung dieser Potentiale die Vorstellung zugrunde, daß (von etwaigen Resonanzlinien abgesehen) ein Spektrum nicht vor Eintreten der zugehörigen Ionisierung sichtbar werden könne. Wir haben jedoch schon früher gesehen, daß ein solches, den allgemeinen Vorstellungen der Atomtheorie widersprechendes Verhalten nur vorgetäuscht wird durch Raumladungswirkungen; da im vorliegenden Falle sicherlich bereits einfach positive Ionen gebildet sind, ist zu erwarten, daß das blaue Spektrum ohne Schwierigkeit schon unterhalb der zugehörigen Ionisierungsspannung schrittweise angeregt werden kann.

¹⁾ G. HERTZ u. J. C. SCHARP DE VISSER, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 470. 1925.

²⁾ G. DÉJARDIN, C. R. Bd. 172, S. 1347. 1921; Bd. 176, S. 894. 1923.

³⁾ F. HORTON u. A. C. DAVIES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 102, S. 131. 1922.

⁴⁾ P. LOWE u. D. C. ROSE, Phys. Rev. Bd. 23, S. 770. 1924.

⁵⁾ Eine Untersuchung von W. W. SHAVER, Trans. Roy. Soc. Canada, Bd. 16, III, S. 135. 1922, war uns nicht zugänglich.

BARTON¹⁾ hat nach der Methode von SMYTH durch e/m -Bestimmung der Ionen für das Auftreten doppelt positiv geladener A^{++} ein kleinstes Potential von $45,3 \pm 1,5$ Volt erhalten; man darf wohl überzeugt sein, daß bei dieser Spannung die A^{++} durch einen Elementarakt aus den A-Atomen gebildet werden. Man könnte danach annehmen, daß das von DÉJARDIN und von HORTON und DAVIES beobachtete Potential einer zweifachen Ionisierung nicht vom Grundzustand des Atoms, sondern von den um 11,5 Volt höher gelegenen metastabilen Zuständen aus zugehört. Andererseits besteht auch durchaus die Möglichkeit, daß das 34-Volt-Potential nicht einer zweifachen, sondern einer einfachen Ionisierung (etwa Lostrennung eines Elektrons aus M_{11} statt aus M_{21} , M_{22}) entspricht. Hierüber werden erst weitere Untersuchungen entscheiden können. Erwähnt sei noch, daß in einer Untersuchung von RIBBECK²⁾, in der das erste Ionisierungspotential und auch das von DÉJARDIN-HORTON-DAVIES untersuchte festgestellt wurden (das letztere sogar besonders stark hervortretend), ferner noch bei etwa 60 Volt eine Ionisierungsspannung wahrscheinlich gemacht wurde.

IV. Ausbeute an Quantensprüngen bei Elektronenstößen.

Die in den vorangehenden Abschnitten besprochenen Versuchsergebnisse haben den quantenhaften Austausch zwischen kinetischer und innerer Energie zusammenstoßender atomarer Gebilde zunächst für die Elektronenstöße bewiesen. Nächstem ergibt sich die Frage, wie groß die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Quantensprunges bei einem Zusammenstoß ist. Die Beantwortung dieser Frage wird einen genaueren Einblick in die Wechselwirkung des stoßenden Elektrons und des getroffenen atomaren Gebildes ermöglichen.

22. Theoretische Vorbemerkungen über die Anregungswahrscheinlichkeit. Einige allgemeine Bemerkungen theoretischer Natur mögen vorausgeschickt werden. Man wird versuchen, die Wahrscheinlichkeiten der Quantensprünge bei Zusammenstößen ähnlich wie die Wahrscheinlichkeiten der mit der Strahlung verknüpften Sprünge durch korrespondenzmäßige Betrachtungen abzuschätzen; doch werden derartige Überlegungen sich in wesentlich höherem Grade auf die qualitativen Verhältnisse beschränken müssen und geringere Sicherheit besitzen als die auf die Strahlung bezüglichen Schlüsse. Nur dann, wenn die kinetische Energie des Elektrons groß ist gegen den bei einem etwaigen Quantensprung der betrachteten Art eintretenden Verlust, kann eine solche Korrespondenzbetrachtung in einfacher und zuverlässiger Weise durchzuführen sein. In diesem Falle nämlich kann der Einfluß des vorbeifliegenden Elektrons auf das Atom unter Vernachlässigung der Rückwirkung auf das Elektron berechnet werden. Das Atom wird von einem aperiodischen elektrischen Felde überstrichen; aus der Berechnung der Energieänderung, welche das Atom dabei nach den klassischen Gesetzen erfahren würde, sind die Wahrscheinlichkeiten der quantenmäßigen Energieänderungen durch eine ähnliche korrespondenzmäßige Umdeutung zu erhalten, wie sie zur Gewinnung der Gesetze für die Energieabsorption aus einem Strahlungsfelde durchzuführen ist. Sobald aber die relative Geschwindigkeitsänderung des Elektrons nicht mehr vernachlässigt werden kann, wird sich eine sehr verwickelte und schwer zu übersehende Wechselwirkung mit dem Atom ergeben. Immerhin bleibt die Tatsache bestehen, daß das Elektron mit elektrischen Kräften das Atom beeinflusst, und man wird darauf rechnen dürfen,

¹⁾ H. A. BARTON, Phys. Rev. Bd. 25, S. 469. 1925.

²⁾ G. RIBBECK, Berliner Dissertation 1921.

daß wenigstens qualitativ ein korrespondenzmäßiges Verständnis der Erscheinungen zu erreichen sein wird durch eine Erörterung der quasimechanischen Einwirkungsmöglichkeiten elektrischer Kräfte auf ein Atom.

Die gewöhnlichen für die Wechselwirkung der Atome mit Strahlung geltenden Gesetze werden jedoch in zweifacher Hinsicht unzureichend für die Anwendung auf die Elektronenstöße sein: Erstlich muß erwartet werden, daß wegen der starken räumlichen Inhomogenität des Kraftfeldes eines freien Elektrons, das an ein Atom herankommt, die Wechselwirkung mit dem elektrischen Quadrupolmoment des Atoms hier wesentlich mehr in Betracht kommt als bei der Strahlung. Wie schon früher erläutert (Ziff. 14), gelten für die mit den Schwingungen des Quadrupols zusammenhängenden Quantensprünge nicht mehr die gewöhnlichen Auswahlregeln; wenn noch höhere Momente des Atoms in Betracht kommen, werden sich noch stärkere Verletzungen der gewöhnlichen Auswahlregeln ergeben. Zweitens sind die Momentanfeldstärken, mit denen das freie Elektron das Atom verzerrt, ungeheuer groß gegen die unter normalen Umständen im Lichtfelde auftretenden Kräfte; man wird daher schon bei Berücksichtigung des Dipolmomentes allein Verletzungen der Auswahlregeln deshalb erwarten können, weil es nötig ist, in der Berechnung der am Atom hervorgebrachten Störungen höhere Näherungen anzuwenden als bei der Betrachtung des Lichtes. Wenn das stoßende Elektron in das Atom völlig eindringt und in intensivste Wechselwirkung mit den Atomelektronen tritt, wird schließlich die auf die Strahlung anwendbare Betrachtungsweise ganz versagen. In dem extremen Falle, daß ein Elektron durch ein Atom hindurchschießt mit einer Geschwindigkeit, die sehr groß ist gegen die Umlaufgeschwindigkeiten der Atomelektronen, wird man statt dessen so rechnen können, daß man die Atomelektronen in erster Näherung als freie Elektronen betrachtet und die Impulse bestimmt, die ihnen von dem vorbeifliegenden Teilchen während der kurzen Zeit der Beeinflussung erteilt werden. BOHR¹⁾ hat die Bremsung von α -Teilchen in Gasen mit Erfolg theoretisch behandelt, indem er für die ein Atom durchdringenden oder in großer Nähe streifenden α -Teilchen den soeben erläuterten Gedanken anwandte und die Beeinflussung bei weiter Entfernung aus dem Dipolmoment allein gemäß der klassischen Theorie berechnete.

Bei den uns hier beschäftigenden langsameren Elektronen scheint im allgemeinen der Hauptanteil ihrer Wirkungen mit den Wirkungen des Lichtes größere Ähnlichkeit zu haben. Das zeigt sich in einer Anzahl von Tatsachen, die schon in Abschnitt II u. III besprochen sind und die wir dahin zusammenfassen können, daß, soweit bisher ersichtlich, an den getroffenen Molekülen und Atomen vor allem solche Quantensprünge angeregt werden, bei denen das elektrische Dipolmoment der atomaren Gebilde sich ändert. Die Frage, ob als seltener Prozeß auch Quantenübergänge angeregt werden können, bei denen das elektrische Moment sich nicht ändert, wie z. B. eine Vergrößerung der Schwingungs- oder Rotationsenergie eines nichtpolaren Moleküls ohne gleichzeitigen Elektronenquantensprung, muß, wie in Ziff. 4 ausgeführt, nach dem bisherigen Stand der Experimente noch als unentschieden bezeichnet werden. Die Möglichkeit solcher Prozesse kann nach dem oben Erläuterten theoretisch nicht ausgeschlossen werden. Über die Häufigkeit und Größe der Änderung der Rotations- und Schwingungsenergie, die an Molekülen durch Elektronenstöße hervorgerufen wird, wenn gleichzeitig ein Übergang des Elektronensystems in einen höheren Quantenzustand auftritt, wird später bei der Besprechung der Resultate der Molekülanregung noch einiges zu sagen sein.

¹⁾ N. BOHR, Phil. Mag. Bd. 25, S. 10. 1913

Die qualitative Ähnlichkeit des Elektronenstoßes mit der Einwirkung der Strahlung macht es ferner auch verständlich, daß, wie z. B. in Ziff. 7 für Hg-Dampf ausgeführt ist, die Anregung von Übergängen, die durch Einstrahlung erzielt werden können, auch für langsame Elektronen wesentlich häufiger ist als von solchen, die durch Einstrahlung nicht erzwingbar sind. Desgleichen paßt in dieses Bild, daß die Wahrscheinlichkeit der Anregung der letztgenannten Übergänge, wie die Abhängigkeit der Ausbeute an metastabilem Hg sowie an metastabilem He von der Elektronengeschwindigkeit zeigt, mit wachsender Elektronengeschwindigkeit schnell wieder abnimmt (Ziff. 7 u. 8).

Die einzige quantitative Aussage, die sich aus theoretischen Gründen über die Ausbeute an Quantensprüngen mit kleinen Elektronengeschwindigkeiten machen läßt, ist diejenige, daß die Ausbeute nicht nur Null sein muß bei allen den Stößen, bei denen die Relativenergie des stoßenden Elektrons kleiner ist als die zur Anregung benötigte, sondern daß sie auch Null ist, wenn diese Energie mit der in innere Energie zu überführenden gerade übereinstimmt. Dies folgt aus thermodynamischen Überlegungen, die bei Besprechung der Stöße zweiter Art ausgeführt werden sollen.

23. Schlüsse aus experimentellen Ergebnissen über die Anregungswahrscheinlichkeit. Aus den Kurven, die zur Festlegung der kritischen Potentiale aufgenommen sind, läßt sich entnehmen, daß im allgemeinen die Ausbeute an Quantensprüngen bei Überschreitung der kritischen Voltwerte von Null an schnell und zum mindesten über einige zehntel Volt stetig ansteigen muß, sonst wäre es unverständlich, daß der Abstand der Singularitäten der Kurven bei den verschiedenen Methoden der gleiche und überdies derjenige ist, der nach der Frequenzgleichung zu erwarten ist. Dabei ist zu bedenken, daß die Singularitäten je nach der Methode sich als plötzlichen Anstieg oder als Maxima äußern oder gar das Auftreten von Elektronen mit der Geschwindigkeit Null anzeigen. Auf die Schlüsse, die sich aus der Variation der Stärke der Singularitäten der Kurven bei Veränderung des Verhältnisses von Druck zu Feldstärke ziehen lassen, ist schon bei Besprechung der Methoden hingewiesen. Es bleibt nachzutragen, daß das gleiche Resultat — schnelle Abnahme der Ausbeute mit zunehmender Elektronengeschwindigkeit nach Erreichung eines scharfen Maximums bei Anregung metastabiler Übergänge — langsame Abnahme und anscheinend flacheres Maximum mit größerer Gesamtausbeute bei Anregung von normalen Übergängen — auch aus spektroskopischen Beobachtungen in Entladungsröhren sich ergibt. Als Beispiel mag die alte Beobachtung von RUNGE und PASCHEN¹⁾ über die relative Stärke des Ortho- und Parheliumspektrums dienen. Bei hohem Druck, also kleinem Verhältnis Feldstärke zu Druck, überwiegt das Orthoheliumspektrum stark, da die Anregungsspannungen des metastabilen Zustandes des Orthoheliums etwas kleiner ist als die Anregungsspannungen des Parheliums. Bei niedrigem Druck überwiegt das Parheliumspektrum bedeutend, da jetzt die Elektronen die größere Geschwindigkeit zur Anregung dieses Spektrums erreichen und dann dank der viel größeren Anregungshäufigkeit der Parheliumterme sein Spektrum überwiegen muß. Eine spektroskopische Untersuchung bei reiner Kathodenstrahlanregung (ohne selbständige Entladung) dürfte lehrreich sein. Zur Untersuchung der Ausbeute an Quantensprüngen dürfte überhaupt die spektroskopische Untersuchung etwa nach dem Verfahren von HERTZ oder GEHRCKE und SEELIGER (vgl. Ziff. 10) noch von vielem Nutzen sich erweisen. Die bisherigen photometrischen Untersuchungen dienten hauptsächlich zur Festlegung der Anregungsspannung. Da

¹⁾ C. RUNGE u. F. PASCHEN, Mathem. u. Naturwissensch. Mitteilungen der k. preuß. Akad. d. Wiss. zu Berlin S. 323, 377. 1895.

es hierbei darauf ankommt, die kleinste Elektronengeschwindigkeit zu bestimmen, bei der noch ein Leuchten in der betreffenden Spektrallinie auftritt, so wählt man die Bedingungen (Druck, Feldstärke, Zusatzgas) so, daß eine möglichst große Lichtstärke entsteht. Übergänge von höheren Niveaus auf tiefere bei Zusammenstößen der angeregten Atome mit anderen oder andere Wirkungen der Stöße zweiter Art, die bei der Untersuchung der Anregungswahrscheinlichkeit vermieden werden müssen, stören hier nicht. Da man ferner bei diesen Versuchen, um größere Lichtstärke zu erhalten, die Bedingungen so wählt, daß möglichst alle Elektronen Quantensprünge anregen, so erhält man Kurven, die bei den Voltwerten eine Abnahme zeigen, bei denen höhere häufiger vorkommende Quantensprünge angeregt werden können. Derjenige Teil der Elektronen, der den höheren Quantensprung anregt, scheidet für die Anregung des niedrigen aus. Dieser Effekt läßt sich nur dann vermeiden, wenn lediglich ein kleiner Bruchteil der Elektronen zur Anregung benutzt wird oder wenn man sich darauf beschränkt, die Anregungsfunktion des ersten starken Quantensprunges bis zu den Voltwerten hin zu verfolgen, bei denen der nächst höhere starke Quantensprung angeregt werden kann. Diese letztere Möglichkeit hat man in den wenigen Arbeiten benutzt, die sich zum Ziele setzen, zum mindesten die Größenordnung der Ausbeute an Quantensprüngen über einen kleinen Geschwindigkeitsbereich hin festzulegen. Als Untersuchungsmethode ist hierbei bisher nicht die spektroskopische benutzt, sondern entsprechende Modifikationen der elektrischen Verfahren zur Messung der Anregungsspannung. Im Prinzip sind hierzu alle in Ziff. 7 beschriebenen Verfahren tauglich, sobald man die Zahl der Zusammenstöße der Primärelektronen mit den Gasatomen in den verschiedenen Geschwindigkeitsintervallen kennt.

Hierzu gehört neben einer genauen Kenntnis der freien Weglänge der Elektronen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit bei den meisten Schaltungen auch die genaue Kenntnis der Fortschrittggeschwindigkeit der Elektronen im elektrischen Feld in Anwesenheit des Gases. Wie in Abschnitt I ausgeführt, wird diese Vorbedingung nur angenähert und nur für einfache Fälle erfüllt sein. Am besten wird man sich vorläufig auf die Untersuchung solcher Gase beschränken, bei denen eine Abhängigkeit der freien Weglänge von der Spannung nicht oder nur schwach ausgesprochen vorliegt, wie z. B. Quecksilber, Helium oder Alkalidämpfe. In der Tat beziehen sich die vorliegenden Messungen auf diese Gase. H. SPONER¹⁾ untersucht die Anregungshäufigkeit des Überganges 1^1S bis 2^3P_1 (λ 2537) beim Quecksilber zwischen 4,9 und etwa 8 Volt unter Bedingungen, bei denen dieser Übergang die anderen möglichen Übergänge bei weitem überwiegt. Das benutzte Verfahren besteht im Prinzip in der Messung der Geschwindigkeitsverteilung von Elektronen, die durch ein Netz aus einem Raum austreten, der mit Hg-Dampf erfüllt ist; in diesem Raum haben die Elektronen auch ihre Beschleunigung erfahren. Die Anordnung gleicht der in Ziff. 7, Abb. 23, beschriebenen. Bezeichnen wir die Anregungsspannung mit A und nehmen wir an, daß die Beschleunigungsspannung $A + \Delta A$ betrüge, so treten durch das Netz eine Zahl von Elektronen mit der Voltgeschwindigkeit $A + \Delta A$, während der Prozentsatz, der einen Quantensprung durch einen Stoß im Beschleunigungsraum angeregt hat, mit der kinetischen Energie ΔA durch das Netz hindurchgeht. Die Anregungswahrscheinlichkeit für Elektronen mit einer Energie zwischen A und $A + \Delta A$ berechnet sich dann zu $\frac{N_{\Delta A}}{N} \cdot n$, wobei $\frac{N_{\Delta A}}{N}$ das Verhältnis der Zahl der Elektronen mit der kinetischen Energie ΔA zur Gesamtzahl der durch

¹⁾ H. SPONER, ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 185. 1921.

das Netz tretenden Elektronen bedeutet und n gleich der Zahl der Zusammenstöße ist, die ein Elektron im Mittel erfährt, während seine kinetische Energie von A bis $A + \Delta A$ vergrößert wird. Die Zahl n läßt sich nach HERTZ (s. Ziff. 5)

berechnen; $\frac{N_{\Delta A}}{N}$ wird gemessen. Durch schrittweise Erhöhung der Spannung er-

hält man dann den Gang der Ausbeute als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen. Eine große Zahl von Korrekturen, die zum Teil nur abgeschätzt werden können, bringt es mit sich, daß nur die Größenordnung der Ausbeute bestimmt werden konnte. Für etwa 6-Volt-Strahlen ergab sich die Ausbeute zu etwa 3% (korrigiert nach der erst später erschienenen Berechnungsmethode der Stoßzahl von G. HERTZ). Von 6 Volt an zu höheren Voltwerten sinkt die Ausbeute; der Verlauf unter 6 Volt ist wegen der Unsicherheit der Korrekturen nicht anzugeben. Eine hauptsächlichste Fehlerquelle bei diesem Verfahren ist darin gelegen, daß die Geschwindigkeitsmessung der Elektronen durch Gegenfelder in einem Raum erfolgt, in dem zum mindesten ein Teil der Elektronen noch Zusammenstöße macht.

ELDRIDGE¹⁾ hat die Methode daher so umzuarbeiten gesucht, daß dieser Fehler fortfällt. Er erreichte das, indem er den mit Hg-Dampf gefüllten, auf hoher Temperatur befindlichen Stoßraum mit dem Raum, in dem die Geschwindigkeitsverteilung untersucht wurde, nur durch enge Schlitze kommunizieren ließ und diesen letzteren Raum durch flüssige Luft so stark kühlte, daß der Hg-Druck zu vernachlässigen war. Er erhielt Resultate, aus denen er zuerst folgerte, daß der Übergang $4^1S - 2^1P$ ($\lambda = 1849$) im Hg-Dampf erst dann mit einer merklichen Häufigkeit angeregt würde, wenn die Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen die Voltgeschwindigkeit bei der Anregungsspannung um etwa 2,5 Volt überschreitet. Dieses Resultat steht im Widerspruch zu den Erfahrungen über den Nachweis dieses Quantensprungs durch die lichtelektrische Methode. Später erkannte ELDRIDGE, daß das Ergebnis durch eine Feldverzerrung vorgetäuscht sei. Er mußte, um durch die engen Schlitze meßbare Elektronenströme hindurchzubekommen, starke Primärströme verwenden; diese aber ergeben starke Raumladungsverzerrungen des Potentialgradienten und damit die in Ziff. 6 und 10 beschriebenen Effekte. Ein Zusatz von Substanzen mit kleiner Ionisierungsarbeit (s. Ziff. 10) könnte vielleicht seine Anordnung zur quantitativen Bestimmung von Anregungshäufigkeiten brauchbar machen. Bisher hat man also für den Quecksilberdampf nur die SPONERSchen Resultate für den Übergang $1^1S - 2^3P_1$. Da für diese relativ schwache Kombinationslinie sich eine Ausbeute von mehreren Prozent ergibt, wird man für Übergänge, die geschlossen aus der Stärke der Emissionslinien wesentlich häufiger stattfinden sollten, eine Ausbeute von annähernd 1 erwarten. In der Tat scheint nach einer Untersuchung von WILLIAMSON²⁾ für den Übergang $1S - 2P_{1,2}$ an Kalium die Ausbeute in der Nähe der Anregungsspannung etwa 1 zu betragen. (Die Linie $1S - 2P_{1,2}$ wird von Kalium nach FÜCHTBAUER³⁾ etwa 40mal stärker absorbiert als die Linie 2537 vom Hg-Dampf.) Man kann das schließen aus der großen Zahl der sehr ausgesprochenen Maxima, die WILLIAMSON nach der Methode von FRANCK und HERTZ (Ziff. 7, Abb. 22 a) für die Resonanzspannung erhält. Darüber hinaus hat WILLIAMSON eine Rechnung angestellt, durch die er auf eine Ausbeute, die scheinbar größer ist als 1, geführt wird. Die Vernachlässigungen, die zur Durchführung der Rechnung nötig waren, sowie einige Annahmen, die der Wirklichkeit bestimmt nicht entsprechen, dürften für dieses Ergebnis verantwortlich sein.

¹⁾ J. A. ELDRIDGE, Phys. Rev. Bd. 20, S. 456. 1922; Bd. 23, S. 685. 1924.

²⁾ R. C. WILLIAMSON, Phys. Rev. Bd. 24, S. 134. 1924.

³⁾ C. FÜCHTBAUER, vgl. C. FÜCHTBAUER, G. JOOS u. O. DINKELACKER, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 204. 1923 und die dort genannten Arbeiten.

Auch sehr viel ältere Kurven, die ÅKESSON¹⁾ in mehratomigen Gasen aufgenommen und die MAYER²⁾ später teilweise bestätigt hat, lassen, wenn sie richtig gedeutet sind, auf eine Ausbeute von annähernd 1 schließen. ÅKESSONS Methode besteht in der Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilung von Elektronen, die einen mit sehr verdünntem Gas erfüllten Raum passiert haben. Aus der angenähert bekannten freien Weglänge ergibt sich, daß nur ein Teil der Elektronen Zusammenstöße erlitten haben. Seine Kurven sehen so aus, als ob dieser Teil der Elektronen definierte Geschwindigkeitsverluste bzw. ganzzahlige Multipla dieser Größe erlitten haben und mit dem Rest der Geschwindigkeit in alter Richtung weiterlaufen. Die sich ergebenden Energieverluste lassen sich, soweit die Gase nach anderen Methoden untersucht sind, durchaus nicht mit den sich hierbei ergebenden Anregungsstufen in Einklang bringen, auch kann man bisher nicht verstehen, daß die Moleküle ganzzahlige Vielfache einer Anregungsenergie mit großer Häufigkeit aufnehmen sollten. Insofern muß man wohl ÅKESSONS und MAYERS Resultate als bisher noch nicht deutbar bezeichnen.

Wiederum in Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen sind die Resultate der Ausbeuteuntersuchungen in Edelgasen. Alle Untersuchungen über Anregungsspannungen zeigen, daß die Ausbeute bei ihnen, insbesondere bei Neon, äußerst klein ist. Elektronen, die im Neon selbst bei einem kleinen Verhältnis von Feldstärke zu Druck beschleunigt werden, gewinnen Geschwindigkeiten, die bis zur Ionisierungsspannung ansteigen, wie von HOLST und OOSTERHUIS³⁾ bei Untersuchung der Entladung in Neon gezeigt wurde.

Einen Versuch, quantitativ die Ausbeute und den Gang mit der Geschwindigkeit über einige zehntel Volt hin in Helium für den Übergang zu bestimmen, verdanken wir DYMOND⁴⁾. Er benutzte dazu eine Modifikation des Verfahrens von G. HERTZ zur Messung der ersten Anregungsstufe (s. Ziff. 7, Abb. 26). Während dort die Zahl der Elektronen als Funktion der beschleunigenden Spannung der Primärelektronen gemessen wird, deren Voltgeschwindigkeit zwischen 0 und δ liegt (wobei δ eine sehr kleine Voltgeschwindigkeit darstellt), mißt DYMOND in einer Reihe von Kurven die Zahl der Elektronen, deren Geschwindigkeit zwischen 0 und δ , 0 und 2δ , 0 und 3δ . . . liegt. Auf diese Weise erhält man die Zahl der wirksamen Elektronenstöße, deren Energie die Anregungsspannung um die Beträge δ , 2δ , 3δ , . . . übersteigen. Kennt man ferner (wie bei

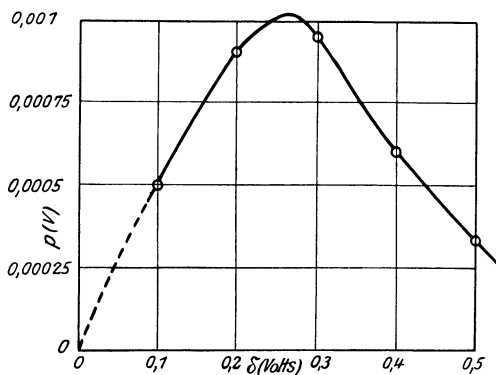


Abb. 45. Gang der Anregungswahrscheinlichkeit für $1^1S - 2^3S$ des He.

den obigen Verfahren) die Gesamtzahl der Zusammenstöße, die ein Elektron gegebener Geschwindigkeit bei seinem Durchgang durch das Gas erfährt, so erhält man die Ausbeute. DYMOND hat diese Kurve nur 0,5 Volt über die Anregungsspannung verfolgt, um frei von Störungen zu sein, die durch den 0,8 Volt über der ersten Anregungsstufe liegenden zweiten Quantensprung entstehen müssen. Er erhielt die in der Abb. 45 abgedruckte Kurve. Als Ordinate ist die Anregungswahrscheinlich-

1) N. ÅKESSON, Lunds Univ. Arsskrift, Bd. 12, Nr. 11. 1916.

2) H. F. MAYER, Heidelberger Dissertation. 1920.

3) G. HOLST u. E. OOSTERHUIS, Physica Bd. 1, S. 78. 1921.

4) E. G. DYMOND, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 107, S. 291. 1925.

keit, als Abszisse der Voltbetrag aufgetragen, um den die Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen die Anregungsspannung übersteigt. Man hat keinen Grund, anzunehmen, daß der Verlauf der Kurve und die Größenordnung der Ausbeute von der Wirklichkeit stark abweicht. Man sieht, wie klein bei der Anregung metastabilen Zustandes des Edelgases He die Ausbeute ist und wie schnell die Ausbeute mit wachsender Elektronengeschwindigkeit nach dem Maximum wieder absinkt.

Weitere quantitative Untersuchungen über Anregung von Quantensprüngen durch Elektronen, deren kinetische Energie die zur Anregung nötige nicht wesentlich übersteigt, liegen bisher nicht vor. Dagegen gibt es eine Zahl von Untersuchungen, die für die Anregung durch schnellere Elektronen die relative Übergangswahrscheinlichkeit, also den Gang der Ausbeute mit der Geschwindigkeit, abzulesen gestatten. Insbesondere sind hier die Arbeiten von SEELIGER und Mitarbeitern¹⁾ zu nennen, der für die Abhängigkeit der Ausbeute von der Geschwindigkeit den Namen Anregungsfunktion vorgeschlagen hat. Seine Arbeiten schließen an die indirekteren Untersuchungsmethoden an, wie sie insbesondere von LENARD und von STARK und ihren Mitarbeitern schon sehr frühzeitig entwickelt worden sind, sowie an die in Ziff. 10 zitierten Arbeiten von GEHRCKE und SEELIGER über die Lichtemission gebremster Kathodenstrahlen. Letztere Untersuchungsmethode ergab bisher, wie oben erwähnt und auch von SEELIGER erkannt wurde, wegen der Feldverzerrungen keine genauere Festlegung der Voltgeschwindigkeit, die zu einer bestimmten Spektralemission gehört, aber ermöglicht, auf sehr einfache Weise zu zeigen, daß die Ausbeute an Licht für jede einzelne Spektrallinie mit abnehmender Voltgeschwindigkeit über ein Optimum geht, ehe sie allmählich abnimmt. Zu dem gleichen Resultat kam insbesondere für die zweite Nebenserie des Orthoheliums auch schon RAU²⁾ (der auch aus seinen ebenfalls durch Raumladung entstellten Resultaten schließt, daß das Maximum nicht sehr weit über der Anregungsspannung liegen könne). In den meisten übrigen Arbeiten untersuchen SEELIGER und seine Mitarbeiter die Intensitätsverteilung der einzelnen Spektrallinien im Kathodenglimmsaum einer Glimmentladung in Vakuumröhren. Sie gehen dabei von der wohl gut begründeten Auffassung aus, daß die durch den Kathodenfall stark beschleunigten Elektronen auf ihrem Wege durch das Gas allmählich abgebremst werden. Läßt sich also eine Linie in größerer Nähe von der Kathode beobachten als eine andere, so wird die erstere durch schnellere Elektronen angeregt als die letztere. Da alle Spektrallinien, wie die Untersuchung ihrer Intensitätsverteilung im Glimmsaum lehrte, von der Kathode aus gerechnet erst schwach, in einer etwas größeren Entfernung stark und in noch größerer wieder schwach emittiert werden, so schließt SEELIGER, daß bei einer mittleren Geschwindigkeit der anregenden Elektronen ein Maximum der Ausbeute vorliegen müsse. Die Lage des Maximums und auch Anfang und Beginn der Emission liegen bei den verschiedenen Spektrallinien an verschiedenen Stellen, und zwar scheint im allgemeinen (nach SEELIGER) das Maximum bei um so höheren Voltwerten zu liegen, je höher die Anregungsspannung ist. (Daß es dabei auch wesentlich auf die Art des Überganges und nicht nur auf die Anregungsspannung ankommt, ist oben ausgeführt.) Die Voltwerte, bei denen die maximale Ausbeute liegt, lassen sich nur abschätzen, es ergeben sich Werte in der Größenordnung von 100 Volt. Auffällig scheint, daß einige Spektrallinien, die vom gleichen Anfangsniveau ausgehen, ihr Maximum der Emission nicht an der gleichen Stelle

¹⁾ R. SEELIGER, Ann. d. Phys. Bd. 59, S. 613. 1919; ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 405. 1920; Bd. 4, S. 424. 1921; Bd. 11, S. 197. 1922; Bd. 15, S. 27. 1923; Phys. ZS. Bd. 22, S. 610. 1921; ZS. f. Phys. Bd. 15, S. 27. 1923; R. SEELIGER u. G. MIERDEL, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 355. 1920; Bd. 5, S. 182. 1921; R. SEELIGER u. E. SCHRAMM, ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 93. 1921.

²⁾ H. RAU, Sitzber. Phys. Med. Ges. Nr. 2, S. 20. Würzburg 1919.

haben. Dieses Resultat läßt vermuten, daß die Übergangswahrscheinlichkeit in SEELIGERS Anordnung durch sekundären Effekt (z. B. Starkeffekt) wesentlich verändert sein kann. Zu erwähnen ist, daß SEELIGER¹⁾ selbst an der geschilderten Deutung seiner Resultate neuerdings zweifelhaft geworden ist und meint, daß die Intensitätsverhältnisse der spektralen Emission im Kathodendunkelraum nur unter Hinzunahme von Wiedervereinigungsleuchten sich erklären lassen. Er nähert sich damit einer Ansicht, die von HOLM²⁾ in einer Zahl von Arbeiten vertreten ist. Aus den in Ziff. 10 angeführten Gründen möchten wir ein Wiedervereinigungsleuchten unter diesen Bedingungen für unwahrscheinlich halten und eher uns der älteren Auffassung von SEELIGER anschließen. Ein näheres Eingehen auf die komplizierten Vorgänge bei der Gasentladung müssen wir, wie verschiedentlich erwähnt, uns versagen.

24. Wahrscheinlichkeiten der Ionisierung. Endlich wenden wir uns zu den Wahrscheinlichkeiten der Ionisierung durch Elektronenstoß. Theoretisch wird man auch für diese Elementarprozesse die Anwendbarkeit der oben für Anregungen ausgeführten Korrespondenzbetrachtungen erwarten. Zwar ergibt sich ein Unterschied gegenüber den Anregungen dadurch, daß hier das Elektron beliebige oberhalb einer gewissen Grenze liegende Energiebeträge auf das getroffene Atom bzw. das losgerissene Elektron übertragen kann. Fragt man jedoch zunächst nicht nach der Wahrscheinlichkeit einer Ionisierung überhaupt, sondern nach der Wahrscheinlichkeit einer Ionisierung mit einem bestimmten Energieverlust des stoßenden Elektrons, so wird man im wesentlichen die gleichen Verhältnisse zu erwarten haben wie bei den Anregungsstößen. Die gesamte Ionisierungswahrscheinlichkeit ist dann zu erhalten durch Integration der Wahrscheinlichkeiten über alle möglichen Energieverluste. Für einen bestimmten Energieverlust sollte entsprechend dem von den Anregungen bekannten Verhalten ein Maximum in der Nähe der kritischen Spannung eintreten. Damit steht der empirische Befund im Einklang, daß die ausgelösten Sekundärelektronen zum überwiegenden Teile nur kleine Geschwindigkeiten bekommen. Berücksichtigt man, daß die Intensität im Absorptionsspektrum nach Überschreitung der Seriengrenze schnell gegen Null abnimmt, so wird man für die gesamte Ionisierungswahrscheinlichkeit gleichfalls ein Maximum bei kleineren Elektronengeschwindigkeiten (etwa bis höchstens zum Doppelten der Ionisierungsspannung) erwarten. Beobachtet ist in den bislang untersuchten Fällen ein Maximum bei größeren Elektronengeschwindigkeiten, welches dem Maximum der Anregungswahrscheinlichkeiten bei größeren Geschwindigkeiten entsprechen könnte. Ob ein von diesem abgetrenntes Maximum der vermuteten Art bei kleineren Geschwindigkeiten wirklich vorhanden ist, kann nach den vorliegenden experimentellen Untersuchungen wohl noch nicht als entschieden angesehen werden; weitere Untersuchungen scheinen daher erwünscht.

Natürlich darf die obengemachte Annahme, daß die Integration der Übergangswahrscheinlichkeiten gemäß den Intensitäten im kontinuierlichen Absorptionsspektrum zu geschehen habe, nicht ganz wörtlich genommen werden, da das Absorptionsspektrum nur die Anregbarkeit des Dipolmomentes des Atomes wiedergibt. Man wird jedoch auch für die Anregbarkeit der höheren elektrischen Momente ein schnelles Abfallen jenseits der Seriengrenze und somit eine Trennung der beiden Maxima erwarten dürfen. Andererseits könnte freilich diese Trennung ausgefüllt werden, wenn in dem Zwischengebiet die kritischen Potentiale anderer Ionisierungen des Atoms liegen, bei denen dem Atom ein festeres Elektron entrissen wird. In den Beobachtungskurven von HUGHES

¹⁾ R. SEELIGER, Phys. ZS. Bd. 25, S. 56. 1924; ebenda Bd. 26, S. 393. 1925.

²⁾ R. HOLM; vgl. z. B. den zusammenfassenden Bericht Phys. ZS. Bd. 26, S. 412. 1925.

und KLEIN¹⁾ sind einige derartige höhere Ionisierungen deutlich zu erkennen. Immerhin scheint es, daß die Wahrscheinlichkeiten für die Abtrennung der lockeren Elektronen wesentlich größer sind. Natürlich muß man erwarten, daß genauere Messungen einen weniger glatten Verlauf der Kurven nachweisen würden, als bis jetzt sichergestellt werden konnte; man kann erwarten, daß die Kurven der Ionisierungswahrscheinlichkeiten außer den Hauptmaximis noch eine Reihe schwächerer Maxima oder mindestens Knicke bzw. Wendepunkte besitzen, die höheren Ionisierungen oder gleichwertigen Ionisierungs- und Anregungsprozessen entsprechen. Für Elektronen, deren Geschwindigkeit so groß ist, daß ihre Einwirkung auf die Atome derjenigen von sehr kurzwelligem Licht entspricht, wird man wie bei diesem zu erwarten haben, daß die Elektronen der Atome in erster Näherung wie freie Elektronen reagieren. In der Tat hat schon LENARD²⁾ für die Absorption der Kathodenstrahlen und auf seine Anregung W. KOSSEL³⁾ für die Zahl der pro Wegstrecke ausgelösten Elektronen gezeigt, daß für leichte Gase schon von 1000 Volt an eine vollkommene Proportionalität mit Druck und dem Molekulargewicht des durchstrahlten Gases besteht. Man findet also schon von diesen Geschwindigkeiten wie bei den Untersuchungen über Streuung von Röntgenstrahlen eine Proportionalität zwischen der Zahl der losgelösten Elektronen und der Zahl der Elektronen, die der Einwirkung des Kathodenstrahles ausgesetzt sind; die Bindung der Elektronen kann dabei vernachlässigt werden. Nur Wasserstoff und Wasserstoffverbindungen fallen aus der Proportionalität heraus (jedes H-Atom wirkt nach LENARD und KOSSEL 4mal stärker, als nach der Proportionalitätsbeziehung zu erwarten ist).

Auch die Resultate über die Ionisierungshäufigkeit der langsameren Elektronen und ihren Gang mit der Geschwindigkeit sind schon in den älteren Arbeiten LENARDS und seiner Schüler ausführlich enthalten. LENARD selbst wies mit Hilfe der Phosphoreszenz das Vorhandensein eines Maximums in der Ionisationskurve 1903 nach und konnte 1904 die ungefähre Lage des Maximums in Luft und Kohlensäure bei etwa 300 bis 500 Volt festlegen. Genauere Resultate erhielt KOSSEL, der die Lage des Maximums in Luft als nahe bei 200 Volt befindlich angibt und als erster Absolutwerte der Ausbeute erhält. Nach ihm führen von 100 Zusammenstößen, die 200-Voltstrahlen mit Luftmolekülen erleiden, 40 zur Ionisation. Das Prinzip ist bei den älteren und den neuen Untersuchungen praktisch das gleiche. Man erzeugt Elektronen bekannter Geschwindigkeit und bekannter Zahl, läßt sie durch eine Schicht von so verdünntem Gas hindurchgehen, daß nur ein sehr kleiner Teil der Elektronen Zusammenstöße macht, und untersucht die Zahl der in dieser Schicht gebildeten positiven Ionen. Die letztere Aufgabe ist schwierig zu erfüllen, ohne durch elektrische Felder die Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen überhaupt oder zum mindesten nur wenig zu verändern. Die Verschiedenheit der vorliegenden Untersuchungen besteht vor allem in der Art, wie dieses Problem zu lösen gesucht wird. Keiner der bisherigen Lösungsversuche ist vollkommen, und daher sind vor allem die Resultate für kleinere Elektronengeschwindigkeiten noch nicht als sicher anzusehen. — Aus dem gemessenen Strom positiver Ionen wird die Absolutausbeute berechnet, indem die Zahl der Zusammenstöße der Elektronen mit den Atomen oder Molekülen (bzw. die Zahl der Durchquerungen) nach Daten der kinetischen Gastheorie berechnet wird. Wegen der Einzelheiten muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden. In der folgenden Tabelle sind Resultate der neueren Arbeiten von MAYER, HUGHES und KLEIN, JESSE und COMPTON und VOORHUIS zusammen-

¹⁾ A. L. HUGHES u. E. KLEIN, Phys. Rev. Bd. 23, S. 450. 1924.

²⁾ P. LENARD, Ann. d. Phys. Bd. 12, S. 474. 1903; Bd. 15, S. 485. 1904.

³⁾ W. KOSSEL, Ann. d. Phys. Bd. 37, S. 409. 1912.

gestellt. Unseres Ermessens kommen die Ergebnisse von MAYER und von COMPTON und VOORHUIS der Wahrheit wohl am nächsten; ihre Zahlen stimmen auch am besten überein, insoweit sie die gleichen Gase untersucht haben.

Tabelle 18. Ausbeuten der Ionisierung.

Gasart	He	Ne	A	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	Luft	HCl	Hg
Voltwert der maximalen Ionisation	—	—	—	125	150	132	125	140	130	—	— ¹⁾
	147	157	80	74	101	80	—	—	—	—	— ²⁾
	140	220	100	—	100	—	120	—	—	—	— ³⁾
	210	340	140	145	175	—	—	—	—	130	135 ⁴⁾
Maximale Ausbeute in Prozenten	—	—	—	25	28	29	29	45	33	—	— ¹⁾
	11	14	35	21	32	28	—	—	—	—	— ²⁾
	11	14,5	37	—	35	—	—	—	—	—	— ³⁾
	21	25	47	29	42	—	—	—	—	56	28 ⁴⁾

Wenn auch im einzelnen noch Unstimmigkeiten vorliegen, so ersieht man doch aus der Tabelle, daß die Ionisation bei allen Gasen eine beträchtliche maximale Ausbeute hat, und daß bei allen Gasen ein Maximum zwischen 100 bis 300 Volt vorliegt. Ob bei kleinen Voltwerten ein weiteres Maximum der Ausbeute, wie wir es nach obigem vermuten können, sich befindet, läßt sich, wie erwähnt, aus dem vorliegenden Material noch nicht ersehen. Man könnte einen deutlichen Wendepunkt der Kurve, den COMPTON und VOORHUIS bei etwa der doppelten Ionisierungsspannung gefunden haben, als durch ein solches Maximum verursacht ansehen, aber die Autoren selbst glauben, daß er durch eine Unvollkommenheit der Methode bedingt ist.

Ein einfacher Zusammenhang mit anderen Atom- oder Molekülkonstanten läßt sich bisher nicht entnehmen. Für einige Gase gilt noch in der Gegend von 200 Volt die obenerwähnte Proportionalität zwischen Ionisation und Atomnummer, die FOUND und DUSHMAN⁵⁾ auch bei den kleineren Geschwindigkeiten für allgemein gültig angesehen hatten.

Über die Ausbeute von Elektronenstößen, die zu doppelt geladenen Ionen bzw. zu angeregten Ionen führen, läßt sich quantitativ bisher noch nichts aussagen; über einige qualitative Beobachtungen ist bei der Besprechung der spektroskopischen Messung von Anregungsspannungen gesprochen worden. Auf Zusammenstöße von Elektronen mit Molekülen, die zur Dissoziation unter gleichzeitiger Anregung oder Ionisierung der Zerfallsprodukte führen, und auf die Ausbeute solcher Stöße wird später bei Besprechung der Anregung und Ionisierung von Molekülen einzugehen sein.

V. Umsatz von kinetischer Energie und Wärmeenergie atomarer Gebilde in Anregungsenergie.

In gleicher Weise, wie man durch Lichteinstrahlung oder durch den Stoß von Elektronen, Atomen und Molekülen quantenhaft Energie zuführen kann, ist das auch durch den Stoß von Atomen und Molekülen möglich. Hier handelt es sich dann um den Umsatz von kinetischer Energie der Wärmebewegung bzw.

¹⁾ F. MAYER, Ann. d. Phys. Bd. 45, S. 1. 1914.

²⁾ A. L. HUGHES u. E. KLEIN, Phys. Rev. Bd. 23, S. 450. 1924.

³⁾ W. P. JESSE, Phys. Rev. Bd. 26, S. 208. 1925.

⁴⁾ K. T. COMPTON u. C. C. VON VOORHUIS, Phys. Rev. Bd. 26, S. 436. 1925; vgl. ferner: G. A. ANSLOW, Phys. Rev. Bd. 25, S. 484. 1925.

⁵⁾ C. G. FOUND u. S. DUSHMAN, Phys. Rev. Bd. 23, S. 734. 1924.

potentieller Energie von Molekülen und Atomen und Ionen in Anregungsenergie bei Zusammenstößen.

25. Stoß positiver Ionen. Man könnte vermuten, daß der Stoß positiver Ionen neben dem Elektronenstoß am geeignetsten sei, Anregungs- und Ionisierungsarbeiten zu bestimmen, da den Ionen ja ebenfalls wegen ihrer elektrischen Ladung durch elektrische Felder genau dosierbare Werte an kinetischer Energie gegeben werden können. Das Experiment und elementare theoretische Überlegungen zeigen jedoch, daß für den Ionenstoß recht komplizierte Verhältnisse vorliegen. Wir wollen wiederum von der Wirkung der Ionenstrahlen, deren kinetische Energie sehr groß ist, gegenüber der zur Anregung der Quantensprünge verbrauchten, absehen. Das kann um so eher geschehen, als über die Wirkung von Kanalstrahlen und α -Strahlen in Band XXIV des Handbuches berichtet wird. Ebenso wollen wir die indirekten Schlüsse aus den Gasentladungen nicht besprechen und nur das allgemeine Resultat erwähnen, daß langsame Ionen in Gasen wesentlich schlechtere Ionisationen sind als Elektronen.

Es liegen nur sehr wenige direkte Experimentaluntersuchungen vor, die sich das Ziel gesetzt haben, festzustellen, ob es eine untere Grenze der kinetischen Energie von Ionen gibt, die gerade zur Ionisation bzw. Anregung ausreicht. Zu erwähnen sind Arbeiten von E. v. BAHR und J. FRANCK¹⁾, PAVLOV²⁾, A. C. DAVIES und F. HORTON³⁾, in denen die Frage, nach der Spannung, die positive Ionen durchlaufen haben müssen, um durch Stoß ionisieren zu können, behandelt wird. In den ersten beiden Arbeiten ergibt sich das Resultat, daß die positiven Ionen mit sehr kleiner Ausbeute ionisieren, daß aber eine untere Grenze sich nicht feststellen läßt. Ionisationsprozesse sind noch unterhalb der Ionisierungsspannung der Elektronen für die betreffenden Gase nachzuweisen. Da die Ionenquelle ein salzbedeckter bzw. in einigen Fällen auch blanker Pt-Draht war, der schwach geglüht wurde, ist die Art der positiven Ionen dabei unbestimmt; vermutlich lag ein Gemisch verschiedener positiver Ionen vor. Als Meßmethode wurde die LENARDSche Gegenstromspannungsmethode benutzt (s. Ziff. 8). Bei den Untersuchungen blieb es übrigens ungewiß, ob die beobachteten negativen Aufladungen durch Ionisation freier Moleküle im Gas oder durch Sekundärstrahlung, die an den getroffenen Metallelektroden ausgelöst war, bedingt war. Allerdings zeigte sich ein Einfluß des Gasdruckes, aber dieser kann auch eine Änderung der Gasbeladung der Elektroden ergeben haben. Für die letztere Möglichkeit sprechen die Resultate von DAVIES und HORTON. Diese Autoren finden bei Beschleunigung von positiven Ionen, die vom Glühdraht kommen, im Heliumgas ebenfalls bei kleinen Geschwindigkeiten einen negativen Strom, von dem sie wahrscheinlich machen, daß er von den Elektroden selbst ausgelöst sei, finden aber bei etwa 20 Volt einen Knick, den sie für die Ionisierungsspannung der positiven Ionen halten. Offenbar ist jedoch dieser Knick durch die an der Elektrode ausgelösten Elektronen, die durch das Gegenfeld beschleunigt werden, ausgelöst und ist identisch mit der ersten Anregungsspannung des Heliums durch Elektronenstoß.

Nicht viel größer ist die Ausbeute der Untersuchungen über Lichtanregung durch den Stoß langsamer positiver Ionen. Als wesentlich ist nur zu nennen, daß DEMPSTER⁴⁾ mit 5-Volt-Strahlen noch Anregung von Lichtemission (die nicht spektral untersucht werden konnte) gefunden hat. Ferner hat TATE⁵⁾ neuerdings

1) E. v. BAHR u. J. FRANCK, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 57. 1914.

2) V. J. PAVLOV, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 90, S. 348. 1914.

3) A. C. DAVIES u. F. HORTON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 95, S. 333. 1919.

4) A. J. DEMPSTER, Phys. Rev. Bd. 8, S. 652. 1916.

5) J. T. TATE, Phys. Rev. Bd. 23, S. 293. 1924.

bei etwa 70 Volt das Auftreten von Hg-Linien festgestellt, wenn Quecksilberdampf durch den Stoß positiver Natriumionen getroffen wird; wenn Na-Ionen auf Hg-Atome treffen, sieht man die Bogenlinien beider Elemente von 40 Volt an. In dieser Arbeit liegt insofern ein Fortschritt, als mit einer wohldefinierten Ionenart gearbeitet wurde. Theoretisch haben sich E. v. BAHR und J. FRANCK (a. a. O.), J. FRANCK¹⁾, G. JOOS und H. KULENKAMPPF²⁾ und J. FRANCK³⁾ mit dieser Frage befaßt. In diesen Arbeiten wird darauf hingewiesen, daß man naturgemäß beim Zusammenstoß von Ionen mit Massen gleicher Größenordnung nicht erwarten darf, daß die ganze kinetische Energie zur Ionisation bzw. Anregung verwendet werden kann, wie das beim Elektronenstoß wegen seiner dem Atom gegenüber zu vernachlässigenden Masse ohne weiteres möglich ist. Nimmt man nur auf die Massen (und nicht auf die sonstigen Eigenschaften des Atoms) Rücksicht, so sollte bei zentralem Stoß und Auftreffen des Ions auf ein Atom gleicher Masse die kinetische Mindestenergie doppelt so groß sein als diejenige, die beim Elektron zur Ionisation ausreicht. FRANCK weist ferner darauf hin, daß man annehmen müsse, daß beim Ionisationsakt das abgetrennte Elektron so schnell in sehr große Entfernung gebracht wird, daß die schweren Massen des stoßenden und des neugebildeten Ions während der Sprungzeit des Elektrons ihre Lage zueinander praktisch nicht ändern. Danach sollte es unmöglich sein, den Ionisierungsprozeß beim Ionenstoß so zu führen, daß die beiden Ionen und das Elektron nach dem Stoß in unendlichem Abstand relativ zueinander ruhen, vielmehr sollte das Elektron in bezug auf die Schwerpunktsbewegung der Ionen ruhen, nicht aber die Ionen in bezug aufeinander. Berücksichtigt man die gegenseitige Polarisierung der Ionen, so sollte das stoßende Ion eine kinetische Energie fast gleich dem Dreifachen der Ionisierungsarbeit vor dem Stoß besitzen müssen. Läßt man den unwahrscheinlichen Fall zu, daß ein Ion in einem neutralen Stoß einem vorher ruhenden Atom seine ganze kinetische Energie überträgt, und daß dieses wieder zentral ein Atom gleicher Masse trifft und es ionisiert, so würde $\frac{1}{2} m v^2 = 2 J$ ausreichen, wo J die Ionisierungsspannung ist. Noch unwahrscheinlicher, aber theoretisch denkbar ist es, daß ein Ion ein getroffenes Atom durch zentralen Stoß anregt, und daß dieses nunmehr mit kinetischer Energie und Anregungsenergie ein weiteres Atom ionisiert. In diesem Falle würde man im Optimum mit $\frac{1}{2} m v^2 = 1\frac{3}{4} J$ bzw., wenn man die Stoßkette noch mehr verlängert, in der Grenze mit etwa $1\frac{1}{2} J$ auskommen.

Auch für anregende Stöße lassen sich natürlich diese elementaren Überlegungen ausführen. Für die meisten der obenerwähnten Versuche sind sie jedoch nicht gültig, da dort Ionen nicht mit den Atomen der gleichen Art zusammenstoßen. Daß in diesem Falle außer der kinetischen Energie noch andere Energiequellen in Frage kommen müssen, um die erhaltenen Resultate zu ergeben, haben schon E. v. BAHR und J. FRANCK betont. FRANCK weist in den neueren Arbeiten auf den Fall hin, daß ein Ion, das aus einem schwer ionisierenden Atom entstanden ist, mit einem leicht ionisierbaren Atom zusammenstößt. Dann steht außer der kinetischen Energie auch noch die Differenz der Ionisierungsarbeiten als potentielle Energie zur Verfügung. Z. B. könnte ein Heliumatom, das mit verschwindend kleiner kinetischer Energie ein Zäsiumatom trifft, diesem ein Elektron entreißen und dieses auf einer höheren Quantenbahn binden. Die Strahlung des angeregten Heliums könnte dann ein zweites Zäsiumatom ionisieren, oder das angeregte He-Atom könnte auch durch einen Stoß zweiter Art ein weiteres

¹⁾ J. FRANCK, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 3, S. 29. 1922.

²⁾ G. JOOS u. H. KULENKAMPPF, Phys. ZS. Bd. 25, S. 258. 1924.

³⁾ J. FRANCK, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 312. 1924.

Zäsiumatom ionisieren. Ein solcher Prozeß wäre ganz ähnlich wie der, den HOLST und OOSTERHUIS¹⁾ für das Auslösen von Elektronen beim Auftreffen von positiven Ionen auf die Elektroden vermuten. Analoge Prozesse müssen auch eine Rolle spielen bei Anregung von Atomen durch den Stoß positiver Ionen.

Die Erörterungen mögen genügen, um zu zeigen, daß auch vom Standpunkt der Theorie aus unter den bei den meisten Versuchen vorliegenden Bedingungen keine scharfe Grenzgeschwindigkeit für Ionisation und Anregung durch Stoß positiver Ionen zu erwarten ist. Saubere Verhältnisse sind nur zu erzielen, wenn die positiven Ionen aus den gleichen Atomen entstanden sind, wie diejenigen, die sie stoßen. Unter diesen Bedingungen wird man aber schwer eine so reiche Ionenquelle finden, daß man die äußerst unwahrscheinlichen Fälle der mehrfach zentralen Stöße realisieren kann; besonders wenn man jede störenden Nebeneffekte (Einwirkung von Lichtstrahlung, Raumladungseinflüsse usw.) vermeiden will. Bei dieser Sachlage wird man vorerst sicherere Schlüsse ziehen können aus dem Umsatz von Energie der Temperaturbewegung in diejenige der Quantensprünge, selbst wenn man dabei auf die bequeme Anwendung der Beschleunigung durch elektrische Felder verzichten muß und wegen der MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung keine scharfen Grenzen bestimmen kann.

26. Temperaturanregung und Temperaturionisation. Den theoretisch einfachsten Fall wird man vor sich haben, wenn man Zusammenstöße einatomiger Gase, die nicht miteinander chemisch reagieren, betrachtet, da für diese nur der Umsatz von Translationsenergie in Anregungsenergie in Frage kommt. Vergleicht man die mittlere Energie der Wärmebewegung mit den oben ermittelten Anregungs- und Ionisierungsarbeiten einatomiger Gase und Dämpfe, so ergibt sich, daß nur für eine Anzahl von Metalldämpfen die Temperaturen im Laboratorium gut erreichbar scheinen, bei denen die Relativenergie bei Zusammenstoßen in einer genügenden Zahl von Fällen zur Anregung von lichtemittierenden Quantenübergängen ausreicht. Das mag aus den in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellten Zahlen hervorgehen:

Tabelle 19. Gaskinetische Stoßzahlen.

Temperatur in °C	Mittlere Energie der Translationsbewegung		Zahl der Stöße pro sec, die mit einer Relativ- energie > 3 Volt erfolgen ²⁾
	in Volt	in kcal pro Mol	
15	0,03	0,7	$z \cdot 5 \cdot 10^{-61}$
1000	0,14	3,1	$z \cdot 1,3 \cdot 10^{-13}$
2000	0,24	5,5	$z \cdot 7,4 \cdot 10^{-6}$
3000	0,35	8,0	$z \cdot 1,5 \cdot 10^{-4}$
4000	0,45	10,4	$z \cdot 2 \cdot 10^{-3}$

In der Tat ist, wie wir weiter unten zu besprechen haben, auch nur bei diesen Metalldämpfen unter wirklich sauberen Bedingungen Temperaturleuchten beobachtet. Bei dieser Sachlage scheint es verständlich, daß bis vor wenigen Jahren der Streit darüber, ob man überhaupt ein Temperaturleuchten von Gasen erzeugen könne, nicht zur Ruhe kam. Wir möchten hier keine längere historische Darstellung dieser Kontroverse geben, sondern nur wenige Hauptzüge kurz streifen. Einer der hauptsächlichsten Gegner der Annahme des Temperaturleuchtens der Gase war E. PRINGSHEIM³⁾, der besonders in wertvollen Arbeiten 1892—1894 nachwies, daß bis dahin kein Fall beobachtet war, in dem mit

¹⁾ G. HOLST u. E. OOSTERHUIS, *Physica* Bd. 4, S. 375. 1924.

²⁾ Berechnet nach der Gleichung $n = z \left(\frac{Q}{kT} + 1 \right) e^{-\frac{Q}{kT}}$; z bedeutet in der Gleichung die mittlere Stoßzahl pro sec., Q die Anregungsarbeit. Die Zahl n ist naturgemäß nicht identisch mit der Zahl n' der wirklich stattfindenden Anregungsprozesse, die die Energie Q verbrauchen, vielmehr ist $n' = n \cdot c$, wo c der Ausbeutefaktor ist, der im allgemeinen $\ll 1$ ist.

³⁾ E. PRINGSHEIM, *Ann. d. Phys.* Bd. 45, S. 428. 1892; Bd. 49, S. 347. 1893; Bd. 51, S. 441. 1894.

Sicherheit nur die Temperatur für das Leuchten der Gase verantwortlich zu machen sei. Insbesondere das Leuchten der Flamme erklärte er durch chemische Reaktionen, wie wir jetzt sagen würden, durch Chemilumineszenz. E. PRINGSHEIM hat nur insofern recht behalten, als beim Flammenleuchten in der Tat die Chemilumineszenz (s. Kap. 5 des vorliegenden Bandes) auch eine Rolle spielt. Die alleinige Ursache des Leuchtprozesses stellt sie jedoch nur bei Flammen sehr tiefer Temperatur dar, wie etwa in der PRINGSHEIMSchen sehr kalten Schwefelkohlenstofflamme (wenig Schwefelkohlenstoff mit viel Luft), die bei 150°C brennt und Licht über das ganze sichtbare Spektrum aussendet. Bei Flammen höherer Temperatur ist der Hauptprozeß der Lichtanregung und der Ionisation unzweifelhaft durch die Temperatur bedingt, wobei man jedoch nicht aus dem Auge lassen darf, daß die hier herrschenden Bedingungen (chemische Reaktionen, insbesondere Molekülbildung und -zerfall, stark schwingende und rotierende Moleküle) von den obenerwähnten einfachsten Bedingungen des Temperaturleuchtens einatomiger, nicht reagierender Gase weit entfernt sind¹⁾. Infolgedessen wird man nur unter besonders günstigen Bedingungen erwarten können, eine Übereinstimmung der Intensität einer Spektrallinie mit der Intensität der schwarzen Strahlung für diese Frequenz bei der betreffenden Temperatur zu finden. Nach H. SCHMIDT²⁾ kann z. B. für gewisse ultrarote Kohlen säurebanden in heißen Flammen eine Übereinstimmung bis auf 30° , nach H. KOHN³⁾ für die *D*-Linien in der Bunsenlamme auf $\pm 10^{\circ}$ erreicht werden.

Wir führen aus dem weiteren unabsehbar großen spektroskopischen Material über das Leuchten der Flammen nur einige Untersuchungen an, die sich mit der Abhängigkeit der Anregung der Anfangszustände der Emission von der Temperatur befassen. In der sogenannten nichtleuchtenden Bunsenlamme befinden sich der Hauptsache nach sehr schwer anregbare Gase. Auffällige spektrale Emissionen ergeben daher bekanntermaßen erst Zusätze von leicht anregbaren Metallen, die auch gleichzeitig das relativ schwache Leitvermögen der reinen Flamme ungeheuer verstärken. McLENNAN und THOMSON⁴⁾ sowie McLENNAN und IRETON⁵⁾ haben, wie schon erwähnt, gezeigt, daß in einer normalen Bunsenlamme von den Elementen Hg, Zn, Cd die Resonanzlinie $1^1S - 2^3P_1$ auftritt. Bei Zn, Cd und Mg tritt außerdem auch die Linie $1^1S - 2^1P$, also das erste Glied der Einfachlinienserie auf. Entsprechend beobachten sie bei Zumischung von Thalliumsalz die Linien $2^2P_1 - 1^2S$ und $2^2P_2 - 1^2S$, d. h. wiederum die Grundlinien, die von den niedrigsten Niveaus des Dublettsystems zu erreichen sind. Zusammenfassend sieht man, daß in der normalen Bunsenlamme Quantensprünge bis zu einem Betrage von etwa 5 Volt noch optisch nachzuweisen sind. Daß von den leichter anregbaren Alkalien in der normalen Bunsenlamme eine ganze Zahl von Linien zu erhalten sind, ist lange bekannt und stimmt gut in das Bild. Die bei Alkalien und Erdalkalien in der Flamme bei Variation der Temperatur auftretenden Linien hat systematisch F. H. MÜLLER⁶⁾ untersucht, wobei besonders darauf geachtet wurde, daß die Konzentration des Salzes konstant gehalten, und daß immer im gleichen Teile der Flamme beobachtet wurde. Er erhielt, um ein Beispiel zu geben, in der Bunsenlamme an einer Stelle, die etwa 1550°C besaß, bei Einführung von Alkalien oder ihren Salzen von Li nur

¹⁾ Siehe hierzu die Diskussionsbemerkung von R. LADENBURG und H. SENFTLEBEN, Naturwissensch. Bd. 11, S. 1013. 1923 gegenüber W. GERLACH, ebenda Bd. 11, S. 782. 1923.

²⁾ H. SCHMIDT, Berliner Dissertation 1909. Ann. d. Phys. Bd. 29, S. 1027. 1909.

³⁾ H. KOHN, Ann. d. Phys. Bd. 44, S. 749. 1914. Dasselbst weitere ausführliche Literaturangaben.

⁴⁾ J. C. McLENNAN u. A. THOMSON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 12, S. 584. 1916.

⁵⁾ J. C. McLENNAN u. H. C. J. IRETON, Phil. Mag. Bd. 36, S. 461. 1918.

⁶⁾ F. H. MÜLLER, Göttinger Dissertation 1921.

die Resonanzlinie, bei K die zwei am leichtesten anregbaren Linien, bei Rb vier, bei Cs sechs Linien. Ein Blick auf die Serienschemata der Alkalien zeigt, daß dies Ergebnis nach der Lage der Anregungsstufen der Alkalien zu erwarten ist. Geht man vom Bunsenbrenner zum Leuchtgasluftgebläse mit einer Temperatur von etwa 1900° bzw. zum Leuchtgassauerstoffgebläse mit 2100° über, so kommen entsprechend der Lage im Serienschema immer weitere Spektrallinien hinzu. Bei den Erdalkalimetallen, deren Ionen leicht anregbar sind, beobachtet MÜLLER in den Gebläseflammen und in der Knallgasflamme auch die Resonanzlinien der einwertigen Ionen.

Das Auftreten von Ionen selbst macht sich in den Flammen, wie erwähnt, durch eine um so stärkere Vermehrung der Leitfähigkeit geltend, je kleiner die Ionisierungsspannung des zugesetzten Metalles ist. Die Literatur über Flammenleitung ist wiederum sehr groß, wir weisen wegen ihrer z. B. auf das Kapitel Flammenleitung des MARXSchen Handbuches sowie auf ds. Handb. Bd. XV hin. Hier genügt die Erwähnung einiger Grundtatsachen, deren Kenntnis man besonders ARHENIUS, LENARD, H. A. WILSON, MOREAU, MARX und anderen dankt. In den normalen salzgetränkten Flammen wird der Strom praktisch nur durch freie Elektronen getragen, während die positiven Ionen wegen ihrer geringen Beweglichkeit für den Stromtransport nur eine geringe Rolle spielen. Das Leitvermögen ist nur von der Natur des Kations (und zwar von seiner Ionisierungsspannung), nicht von der Natur des Anions abhängig. Diese Tatsache spricht entweder für völligen Zerfall der Salze in freie Atome oder dafür, daß die Metallatome zum Teil frei sind und zum Teil sich in der Flamme in Oxyde umgesetzt haben (s. z. B. H. A. WILSON, LADENBURG und SENFTLEBEN¹). In sauerstoffreicheren Flammen muß letzterer Vorgang bestimmt vorliegen, da SENFTLEBEN¹) durch Dispersionsuntersuchungen an den *D*-Linien gezeigt hat, daß die Zahl der Na-Atome im Normalzustande mit wachsender Temperatur zunimmt, wenn die Menge des zugeführten Salzes konstant ist. Aus der Messung des Leitvermögens kann man bei Anwendung gewisser Vorsichtsmaßregeln die Zahl der in der Volumeneinheit vorhandenen Elektronen berechnen²).

Es mag im ersten Moment auffällig sein, daß bei Zusatz von Metallen, bei denen unter den herrschenden Bedingungen nur die am leichtesten anregbaren Spektrallinien auftreten, trotzdem eine starke Leitfähigkeit, also Ionisation, vorhanden ist. Das ist einmal daran gelegen, daß die elektrischen Meßmethoden wesentlich empfindlicher sind als die optischen; außerdem sind aber in der Tat bei hinreichend kleinem Partialdruck des Gases, welches zum Teil ionisiert wird, sehr viel mehr ionisierte als angeregte Atome vorhanden. Denn die Anzahl der vorhandenen Ionen kann natürlich nicht wie die der angeregten Atome aus der Formel $n = n_0 e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ berechnet werden. Vielmehr ist sie zu erhalten, indem man nach dem Vorgang von EGGERT³) die thermodynamischen Dissoziationsgleichungen auf den thermischen Ionisationsprozeß anwendet, wobei in die Gleichung statt der chemischen Wärmetönung die Ionisierungsarbeit eingesetzt wird. Die chemische Konstante des Elektronengases wird dabei als ebenso groß angenommen wie die eines gewöhnlichen einatomigen Gases. Diese Annahme ist übrigens nach v. LAUE⁴) mit direkten experimentellen Erfahrungen (Glühelektronenemission) im Einklang.

Wir wollen voraussetzen, daß nur einfache Ionisierung der Atome wesentlich in Frage kommt, und daß nur ein einziges leicht ionisierbares Gas in der

¹) H. SENFTLEBEN, Ann. d. Phys. Bd. 47, S. 949. 1915.

²) H. A. WILSON, Phil. Trans. (A) Bd. 216, S. 63. 1915.

³) J. EGGERT, Phys. ZS. Bd. 20, S. 570. 1919.

⁴) Vgl. M. v. LAUE, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. Bd. 15, S. 257. 1918.

Flamme vorhanden ist. Wenn dann x denjenigen Bruchteil der Atome bezeichnet, welche ionisiert sind, während P die Summe der Partialdrucke der Atome und Ionen des Metaldampfes und der abgespaltenen Elektronen ist, so läßt sich das Ergebnis dieser Anwendung schreiben als

$$\frac{x^2 P}{1 - x^2} = (2\pi m)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

(m Elektronenmasse; k BOLTZMANNsche Konstante; T absolute Temperatur; ϵ Ionisierungsenergie).

Wie man sieht, kann der Bruchteil x für irgendeine Temperatur T auch bei großer Ionisierungsspannung ϵ noch beliebig groß werden, wenn P klein ist, d. h., wenn das Gas sich über einen großen Raum ausbreitet. Diese Anwendung der EGGERTSchen Methode auf die einfache Ionisierung ist von SAHA¹⁾ gemacht worden. EGGERT selbst hat in seiner Arbeit einen Sonderfall vielfacher Ionisierung genauer untersucht, um eine Begründung für einige Annahmen der EDDINGTONSchen Theorie der Sterne zu gewinnen. Übrigens ist in der Ableitung der SAHASchen Formel der Umstand nicht berücksichtigt worden, daß das neutrale Atom und das Ion in verschiedenen Anregungszuständen auftreten können. FOWLER²⁾ hat eine Verallgemeinerung der Formel unter Berücksichtigung der verschiedenen Anregungszustände des Atoms angegeben. Die Mitberücksichtigung der Anregungszustände des Ions ist von MILNE³⁾ durchgeführt. Die Anwendung dieser Formeln wird unter Umständen dadurch erschwert, daß sich bezüglich der statistischen Gewichte der hoch angeregten Zustände gewisse Schwierigkeiten⁴⁾ ergeben.

Durch Anwendung dieser Theorie auf das Leitvermögen von Flammen (offenbar sauerstoffarmen Flammen, da das Resultat für völlige Abdissoziation der Metallatome spricht) ist es NOYES und WILSON⁵⁾ gelungen, die Ionisierungsarbeiten der Alkalimetallatome in sehr guter Übereinstimmung mit den direkt gemessenen Werten zu berechnen, wie folgende Tabelle lehrt.

Tabelle 20. Berechnung von Ionisierungsspannungen aus der thermischen Ionisierung.

Metall	1 S aus der Flammenleitung	1 S spektroskopisch
Cu	4 Volt	3,87 Volt
Rb	4,26 „	4,15 „
K	4,35 „	4,32 „
Na	— „	5,11 „
Li	5,46 „	5,36 „

Man sieht daraus, daß trotz der mancherlei sekundären Prozesse in der Flamme nicht daran zu zweifeln ist, daß Leuchten und Ionisation der Hauptsache nach durch Temperatureinflüsse zu erklären ist.

Unter sauberen Bedingungen ist Temperaturleuchten der Alkalimetalle anscheinend zuerst von E. PRINGSHEIM (a. a. O.) beobachtet (wenn der Verfasser auch selbst an chemische Einflüsse geringer Verunreinigungen denkt).

¹⁾ M. N. SAHA, Phil. Mag. Bd. 40, S. 478. 1920; ZS. f. Phys. Bd. 6, S. 40. 1921.

²⁾ R. H. FOWLER, Phil. Mag. Bd. 45, S. 1. 1923.

³⁾ E. A. MILNE, Phil. Mag. Bd. 50, S. 547. 1925.

⁴⁾ K. F. HERZFELD, Ann. d. Phys. Bd. 51, S. 261. 1916; R. BECKER, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 325. 1923; E. FERMI, ebenda Bd. 26, S. 54. 1924; M. PLANCK, Ann. d. Phys. Bd. 75, S. 673. 1924; H. C. UREY, Astrophys. Journ. Bd. 59, S. 1. 1924.

⁵⁾ A. W. NOYES u. H. A. WILSON, Astrophys. Journ. Bd. 57, S. 20. 1923.

Er beobachtet im elektrischen Ofen unter zum mindesten fast vollständigen Ausschluß von Verunreinigungen das Auftreten der Resonanzlinien der Alkalien bei entsprechenden Temperaturen. Noch sauberer ist von GIBSON¹⁾ das Temperaturleuchten des Thalliumdampfes beobachtet worden. Er wies für die grüne Thalliumlinie nach, daß bei 1350—1450° die Stärke der Linie mit der Intensität der Strahlung gleicher Wellenlänge eines schwarzen Körpers, der sich auf gleicher Temperatur befindet, übereinstimmt. Besonders ausführlich hat dann KING²⁾ das Temperaturleuchten einer großen Reihe von Metallen in seinen bekannten Untersuchungen der Ofenspektren (elektr. Ofen) untersucht. Das allmähliche Auftreten der verschiedenen Spektrallinien mit wachsender Temperatur hat sich als wertvolles Mittel zu ihrer Einordnung in das Serienschema bewährt, nachdem mit Elementen, bei denen das Serienspektrum schon geordnet war, Erfahrungen gesammelt waren. KING hat eine empirische Einteilung in Temperaturklassen gegeben; je niedriger die Klasse ist, der die betreffende Spektrallinie angehört, um so kleiner ist die Anregungsspannung. Die neueren Untersuchungen beziehen sich vor allem auf schwer flüchtige Metalle, deren Untersuchung nach den übrigen Methoden zur Festlegung der Anregungsenergien nicht möglich ist. Da besonders wegen der verschiedenen Dampfdrucke und der verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeit der verschiedenen Atomsorten nur die Reihenfolge der Anregungsniveaus und nicht ihr Betrag selbst abgeschätzt werden kann, so mögen diese allgemeinen Angaben genügen. Ein von HEMSALECH³⁾ gegen die KINGschen Untersuchungen erhobener Einwand, daß das elektrische Potentialgefälle längs der Ofenwand einer Anregung der Quantensprünge durch elektrisch beschleunigte Elektronen ergeben könne, scheint zum mindesten nicht das Wesentliche zu treffen, wenn auch Störungen durch diesen Effekt vorkommen können.

Angaben über Temperaturleuchten von Molekülen liegen bisher praktisch gar nicht vor. Als einziges, aber umstrittenes Beispiel⁴⁾ ist die Emission der Jodmoleküle oberhalb 550°C zu nennen; ob es sich dabei um reines Temperaturleuchten handelt oder ob die Chemilumineszenz dabei eine Rolle spielt, ist schon in einer Reihe älterer Arbeiten (PRINGSHEIM, EBERT, KAYSER, SMITHELS) diskutiert und auch jetzt noch nicht klargestellt⁵⁾. Wir kommen bei Besprechung der Chemilumineszenz auf diese Frage zurück.

Die Hauptentwicklung hat die Untersuchung der Temperaturanregung von Quantensprüngen neuerdings auf astrophysikalischem Gebiete genommen, nachdem, wie schon erläutert wurde, EGGERT die Gesetze der Dissoziation auf die Ionisierungsprozesse angewandt und SAHA sie zu einer Theorie des Leuchtens in den Sternatmosphären benutzt und ausgedehnt hat.

27. Stöße zweiter Art. Beim thermischen Gleichgewicht werden in einem Gase nach dem in der vorhergehenden Ziffer Gesagten neben Atomen stets auch freie Elektronen vorhanden sein, welche durch Zusammenstöße mit den Atomen diese anregen können. Dadurch würde eine Störung des Gleichgewichts eintreten, wenn nicht diesen nach KLEIN und ROSSELAND⁶⁾ als Stößen erster Art bezeichneten als ihre Umkehrung Stöße zweiter Art gegenüberständen, in welchen ein angeregtes Atom in einen tieferen Zustand heruntergeht und die freiwerdende Energie dem stoßenden Elektron als kinetische Energie erteilt. Schon in Kap. 1 ds. Bandes (Beitrag PAULI) wurde im Anschluß an KLEIN und ROSSELAND die zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichts notwendige Beziehung

¹⁾ G. E. GIBSON, Phys. ZS. Bd. 12, S. 1145. 1911; Breslauer Dissertation 1911.

²⁾ A. S. KING, Zahlreiche Arbeiten, insbesondere im Astroph. Journal.

³⁾ G. A. HEMSALECH, Phil. Mag. Bd. 39, S. 241; Bd. 40, S. 296. 1920.

⁴⁾ Siehe z. B. H. KONEN, Ann. d. Phys. Bd. 65, S. 257. 1898.

⁵⁾ Siehe E. G. DYMOND, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 553. 1925.

⁶⁾ O. KLEIN u. S. ROSSELAND, ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 46. 1921.

zwischen den Wahrscheinlichkeiten inverser Stöße abgeleitet. Hier haben wir uns mit den experimentellen Untersuchungen über Stöße zweiter Art zu beschäftigen, soweit sie nicht im Kap. 5 ds. Bandes von P. PRINGSHEIM behandelt worden sind.

Entsprechend der Einteilung der Untersuchungen über Anregung von Quantensprüngen durch Stöße erster Art in Stöße zwischen Elektronen und Atomen und Stöße von atomaren Gebilden untereinander müssen auch die Stöße zweiter Art in solche eingeteilt werden, bei denen angeregte Atome mit Elektronen bzw. solche, bei denen sie mit anderen atomaren Gebilden zusammentreffen. Nur besteht hier gegenüber den anregenden Stößen der Unterschied, daß gerade die Übertragung der Anregungsenergie atomarer Gebilde auf Elektronen bei Zusammenstößen sich viel schwerer beobachten läßt. Direkte Versuche, die eine genaue Umkehr des Anregungsprozesses zu beobachten gestatten, liegen überhaupt nicht vor. Auf die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei den Gasentladungen insbesondere beim Niederspannungsbogen der Wiedergewinn von kinetischer Energie für Elektronen durch Stöße zweiter Art eine Rolle spielt haben HOLST und OOSTERHUIS¹⁾ hingewiesen. In Ziff. 22, 23 ist erwähnt, daß der Gang der Anregungsfunktion für Stöße erster Art eine sehr große Häufigkeit von Stößen zweiter Art für sehr langsame Elektronen erwarten läßt. Einen experimentellen Versuch, den Gewinn kinetischer Energie durch Elektronen direkt zu messen, hat für einen Spezialfall neuerdings SMYTH²⁾ unternommen.

Betrachten wir Zusammenstöße langsamer Elektronen mit Jodatomen, so können (wie in Ziff. 4 erwähnt, näher in Ziff. 34 ausgeführt werden wird) sich negative Jodatomen bilden und die freiwerdende Energie (Elektronenaffinität beim Jod 3 Volt) ausgestrahlt werden. Befinden sich gleichzeitig zwei Elektronen in der Nähe des Jodatoms, so kann der Fall vorkommen, daß statt der Ausstrahlung bei der Anlagerung eines Elektrons das zweite Elektron die Energie als kinetische Energie erhält. In diesem Falle sollten im atomaren Joddampf Elektronengeschwindigkeiten auftreten, die um ca. 3 Volt größer sind, als aus der Wirkung der angelegten Beschleunigungsspannung allein folgen würde. In der Tat zeigen die Geschwindigkeitsverteilungskurven der Elektronen von SMYTH Anhaltspunkte hierfür. Bei der Schwierigkeit, Fehlerquellen zu vermeiden (insbesondere Kontaktpotentialdifferenzen im elektronegativen Jod), hält SMYTH seine Kurven selbst für noch nicht beweisend. In der Tat erweckt wohl auch die anscheinend sehr große Häufigkeit solcher Dreierstöße vorläufig noch Bedenken gegen diese Deutung. Daß jedoch solche Prozesse vorkommen müssen, ist gewiß, wenn man nicht etwa daran zweifeln will, daß die Abtrennung eines Elektrons vom negativen Ion durch einen Stoß erster Art vorkommt.

Ferner könnte man daran denken, die neuen äußerst interessanten Versuche von LANGMUIR³⁾ über die Streuung von Elektronen beim Durchgang durch stark ionisierte Gase durch solche Stöße zweiter Art zu deuten. Die Bedingungen sind nämlich in diesen Versuchen hierfür besonders geeignet, da die Elektronen ein Gas durchlaufen, das bis zu etwa 1% ionisiert ist. LANGMUIR zeigt, daß man mittels eines Kollektors in einem Lichtbogen, der zwischen einer Glühkathode und einer kalten Anode brennt, bei niederen Gasdrücken drei Gruppen von Elektronengeschwindigkeiten nachweisen kann. Erstens die primären Elektronen. Sie besitzen eine Geschwindigkeit, die sie fast ganz in der Nähe der Kathode erhalten haben, wo sich in einer Wolke positiver Ionen der gesamte Potentialfall befindet. Über diese der angelegten Spannung entsprechende Translationsgeschwindigkeit überlagert sich eine allseitige MAXWELLSche Geschwindigkeits-

¹⁾ G. HOLST u. E. OOSTERHUIS, *Physica* Bd. 4, S. 42. 1924.

²⁾ H. D. SMYTH, *Proc. Nat. Acad. Amer.* Bd. 11, S. 679. 1925.

³⁾ Vgl. J. LANGMUIR, *Phys. Rev.* Bd. 26, S. 582. 1925 und die dort genannten Arbeiten.

verteilung, so daß auch (wenn auch nur wenige) Elektronen vorhanden sind, die eine viel größere Geschwindigkeit besitzen, als der angelegten Spannung entspricht. Durch scharfsinnige Experimente, die hier nicht im einzelnen besprochen werden können, zeigt der Verfasser, daß diese überlagerte MAXWELLSche Verteilung im Gas erworben wird. Überlegungen und Versuche über freie Weglängen der Elektronen führen LANGMUIR zum Resultat, daß Stöße zweiter Art bei den herrschenden Drucken zu selten wären, um die beobachteten Effekte zu erklären; er schlägt als vorläufige Arbeitshypothese vor, den Comptoneffekt zur Deutung heranzuziehen. Allerdings müßte sein Einfluß durch kombinierte Einwirkung von Strahlung, Ionen und angeregten Atomen ungeheuer (um den Faktor 10^{14}) vergrößert werden. Man kann demgegenüber mit aller Reserve die Hoffnung aussprechen, daß der Effekt sich trotzdem durch Stöße zweiter Art erklären könne, und die Berechtigung hierzu vielleicht aus der Überlegung ableiten, daß es möglich scheint, die Stoßradien zwischen Elektronen und Ionen äußerst viel größer anzusetzen, als es LANGMUIR tut. Wir denken an die schon oben erwähnten Dreierstöße zwischen einem Ion und zwei Elektronen, welche als Umkehrung der Stoßionisierung auftreten. Damit ein solcher Prozeß stattfinden kann, muß die Entfernung zwischen positivem Ion und Elektronen so klein sein, daß merkliche Kräfte zwischen Ion und Elektronen auftreten; das könnte aber vielleicht schon bei Abständen der Fall sein, die das 1000fache eines normalen Atomdurchmessers ausmachen, da sogar unter bestimmten Bedingungen sich ja auch an Atomen Quantenbahnen nachweisen lassen, die in noch größerer Entfernung vom Ion verlaufen.

In ähnlicher Weise könnte die MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung sekundärer Elektronen, die bei den Ionisierungsprozessen gebildet werden bzw. der von LANGMUIR sog. „ultimate electrons“ (die in der positiven Säule des Lichtbogens auftreten), zustande kommen. Nur scheinen hier nach LANGMUIRS Versuchen besonders Stöße zweiter Art in der Nähe der Kathode bzw. in der Nähe der Wand und des Kollektors in Frage zu kommen, wobei die große Dichte der positiven Ionen an den Oberflächen eine Rolle spielen mag. Weitere wichtige Versuche, deren Durchführung LANGMUIR ankündigt, werden zeigen, ob man mit diesen Vorstellungen auskommen kann. Ihre Erwähnung in diesem Abschnitt des Buches scheint uns gerechtfertigt, da diese Versuche die einzigen darstellen, in denen mit Sicherheit ein Gewinn von kinetischer Energie der Elektronen unter Einwirkung von Ionen, Elektronen und angeregten Atomen nachgewiesen ist.

Nicht völlig hierhergehörig, jedoch dem Gegenstand sehr nahe verwandt, ist der Umsatz der Anregungsenergie eines Atoms in kinetische Energie eines vom gleichen Atom abgespalteten Elektrons. Einen solchen Effekt hat ROSSELAND¹⁾ vorausgesagt, und er ist neulich von AUGER²⁾ unter Benutzung der C. T. R. WILSONschen Methode zur Sichtbarmachung der Bahnen von korpuskularen Strahlungen mit großer Sicherheit nachgewiesen worden. Ein Atom, dem ein K-Elektron entrisen ist, vermag diesen Defekt durch Übergang von Elektronen aus den äußeren Schalen zu schließen, wobei dann in der bekannten (zuerst von KOSSEL geschilderten) Weise die charakteristischen Röntgenlinien emittiert werden; an Stelle der Strahlung kann jedoch auch ein lockerer gebundenes Elektron emittiert werden, das eine kinetische Energie erhält, die sich aus der Energie des Strahlungsquants, das es ersetzt, nach der EINSTEINSchen lichtelektrischen Gleichung $E_{\text{kin}} = h\nu - P$ berechnet (P bedeutet die Abtrennungsarbeit des betreffenden Elektrons). Naturgemäß kommt man zum gleichen Endergebnis, wenn man annimmt, daß die Strahlung ursprünglich auftritt,

¹⁾ S. ROSSELAND, ZS. f. Phys. Bd. 14, S. 173. 1923.

²⁾ P. AUGER, C. R. Bd. 180, S. 65. 1925.

aber im gleichen Atom, das die Strahlung aussendet, wieder absorbiert wird. Dann haben wir eben einen reinen lichtelektrischen Effekt vor uns. Bei dieser letzteren Deutungsweise hätte man den Anschluß an die Auffassung, die MEITNER¹⁾ auf Grund der bekannten Arbeiten von MEITNER und ELLIS²⁾ über die Umsetzung von γ -Strahlungsenergie in β -Strahlenenergie vertritt. Auch hier erfolgt vorzugsweise der Umsatz im Elektronengebäude desselben Atoms, dessen Kern die radioaktive Umwandlung erfährt. Für die letztere Auffassung spricht, daß anscheinend nur solche Umsätze erfolgen, die durch Emission und sofort darauf folgende Absorption von Strahlung zu erzielen sind.

Die meisten und wichtigsten Untersuchungen über Stöße zweiter Art gehören in die zweite Gruppe, in der die Einwirkung von Zusammenstößen angeregter Atome und Moleküle mit anderen Atomen und Molekülen studiert wird. Prinzipiell lassen sich die Untersuchungen durchführen, wenn der Primärprozeß der Anregung ebenfalls durch Stöße, z. B. durch Elektronenstoß, hervorgerufen wird, dabei ist es aber schwierig, die Zahl der Anregungsprozesse konstant zu halten, während die Wahrscheinlichkeit für Zusammenstöße im angeregten Zustand variiert wird. Derartige Beobachtungen sind bisher nur einmal von CARIO³⁾ beschrieben. Da die erhaltenen Resultate wegen der erwähnten Schwierigkeit keinen Anspruch auf Genauigkeit haben, so genügt es, auf das Vorliegen der Untersuchung hinzuweisen.

Wesentlich bequemer ist es, die angeregten Atome durch Lichteinstrahlung herzustellen. Die durch einen Stoß verursachten Umsätze der Energie von angeregten Atomen und Molekülen, die durch Einwirkung von Licht in einen höheren Quantenzustand gebracht sind, sind ausführlich im oben zitierten Beitrag von P. PRINGSHEIM behandelt worden, so daß an dieser Stelle ein Hinweis auf dieses Kapitel und ein Nachtrag genügt, in dem das Verhalten metastabiler Zustände bei Stößen besprochen wird, soweit es nicht durch die Methoden der Fluoreszenzuntersuchung studiert worden ist.

28. Begrenzung der Lebensdauer metastabiler Zustände durch Stöße. Effekte, die die Lebensdauer metastabiler Zustände begrenzen, sind schon in Abschnitt II und III, insbesondere Ziff. 8 und 13 besprochen worden, jedoch lassen sich aus den dort erwähnten Tatsachen keine Zahlenangaben über die Lebensdauer metastabiler Zustände und keine genauen Angaben entnehmen, welche Elementarprozesse in diesen Fällen die Beendigung der Lebensdauer der metastabilen Zustände verursacht haben. Es mag noch einmal erwähnt werden, daß die ungestörten metastabilen Atome eine Lebensdauer⁴⁾ haben, die praktisch nur durch äußere Einwirkungen begrenzt wird. Als solche kann sowohl die Strahlung wirken, die von den metastabilen Atomen absorbiert wird, als auch Zusammenstöße erster und zweiter Art mit beliebigen atomaren Gebilden oder festen Körpern. Schließlich kann auch das Eintreten einer chemischen Bindung eine Rolle spielen. Den Einfluß äußerer elektrischer und magnetischer Felder rechnen wir nicht hierher, da durch ihr Vorhandensein die Auswahlregeln durchbrochen werden. Es treten dann in gewissen Fällen Übergänge unter Lichtemission auf, wie bei instabilen Termen, so daß die betreffenden Terme dann nicht mehr als metastabil zu gelten haben.

¹⁾ L. MEITNER, ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 131. 145. 1922; Bd. 11, S. 35. 1922; Bd. 17, S. 54. 1923.

²⁾ C. D. ELLIS, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 99, S. 261. 1921; ZS. f. Phys. Bd. 10, S. 303. 1922.

³⁾ G. CARIO, ZS. f. Phys. Bd. 10, S. 185. 1922; Göttinger Dissert. 1922.

⁴⁾ Abgesehen von denjenigen, die durch Quadrupolstrahlung nach einer mittleren Lebensdauer von etwa 10^{-2} sec in tiefere Zustände zurückkehren können, wozu nötig ist, daß ein solcher Übergang durch zwei nacheinander erfolgende „erlaubte“ Quantensprünge möglich ist.

Die ersten Arbeiten, in denen über die obenerwähnten Erfahrungen hinaus zahlenmäßige Aussagen über die Lebensdauer metastabiler Zustände gemacht werden, sind von KANNENSTINE¹⁾ und MARSHALL²⁾ ausgeführt. Sie beziehen sich auf die metastabilen Zustände des Heliums und des Quecksilbers. Gemessen wird die maximale Zeitdauer, in der nach Aufhören der Bildung metastabiler Atome sich dieselben nachweisen lassen. Als Indikator für ihr Vorhandensein wird die gegenüber dem Normalzustand wesentlich verkleinerte Ionisierungsspannung benutzt. Auf diese wird aus der Charakteristik von Niederspannungsbögen geschlossen, die zwischen einer glühenden und einer kalten Elektrode, mit Wechselstrom variabler Frequenz betrieben werden. Der Bogen brennt nur in der Phase, in der die heiße Elektrode Kathode ist. Er zündet bei der Ionisierungsspannung (bzw. bei der Resonanzspannung, wenn die Glühkathode sehr viel Elektronen emittiert). Während der Halbphase, in der der Bogen besteht, werden naturgemäß auch viel metastabile Atome gebildet, die bei kleiner Wechselzahl in der stromlosen Phase wieder vollkommen verschwinden. Folgen die Wechsel aber schnell genug, so daß genügende Mengen von metastabilen Atomen die positive Phase überdauern können, so sollte der Lichtbogen bei der Ionisierungsspannung der metastabilen Atome wieder zünden. Die Stromspannungskurven werden in diesen Arbeiten mit einem BRAUNschen Rohr aufgezeichnet, und in der Tat wird der erwartete Verlauf gefunden (im Helium von KANNENSTINE und im Quecksilber von MARSHALL). Aus der Frequenz, bei der das Zünden des Bogens noch bei der niedrigen Spannung erfolgt, entnimmt KANNENSTINE für Helium im 2^3S -Zustand eine Lebensdauer von mindestens $2 \cdot 10^{-3}$ sec und MARSHALL für Hg im 2^3P_2 -Zustand Werte von mindestens $1/_{22}$ sec. MARSHALL ergänzt diese Untersuchungen durch Aufnahme der Charakteristik bei Anwendung von Gleichstrom. Wird hier die Spannung plötzlich verkleinert, so stellt sich der neue Stromwert nicht sofort, sondern allmählich ein. Aus den erhaltenen Kurven schließt er auf eine Lebensdauer des 2^3P_0 -Zustandes von $1/_{170}$ sec. DEMPSTER³⁾ zeigt mit Bezug auf die Arbeiten von KANNENSTINE, daß die Resultate sich nicht durch eine einmal von COMPTON gemachte Annahme deuten lassen, die für die Lebensdauer normale Werte (Größenordnung 10^{-7} sec) annimmt, aber ein Wandern des Anregungszustandes von Atom zu Atom unter Ausstrahlung und Absorption vermutet.

Aber auch gegen die geschilderte Deutung der Messungen kann man Bedenken haben, da sich zeigt, daß die aus ihr sich ergebende Lebensdauer des metastabilen Heliums (nach KANNENSTINE) gegen Verunreinigungen nicht sehr empfindlich ist, und daß das gleiche (nach MARSHALL) für den 2^3P_0 -Zustand des Quecksilbers zutreffen soll. Hier würde ein Widerspruch zu den in Abschn. III und den im PRINGSHEIMschen Beitrag beschriebenen Erfahrungen bestehen. In der Tat ist es nach einer neuen Untersuchung ECKARTS⁴⁾ äußerst zweifelhaft geworden, ob diese Messungen überhaupt mit der Lebensdauer metastabiler Zustände etwas zu tun haben. Nach ECKART erklären sich die Beobachtungen durch einen Strom, der von positiven Ionen getragen wird, die durch ihre Trägheit sich noch eine Zeit nach Aufhören der Ionisationsprozesse zwischen den Elektroden befinden. ECKARTS Wiederholungen und Kontrollmessungen an einer der KANNENSTINESchen Apparatur nachgebauten Anordnung sprechen sehr

1) F. M. KANNENSTINE, *Astrophys. Journ.* Bd. 55, S. 345. 1922; Bd. 59, S. 133. 1924; *Phys. Rev.* Bd. 19, S. 540. 1922; Bd. 20, S. 115. 1922; Bd. 23, S. 108. 1924.

2) M. MARSHALL, *Astrophys. Journ.* Bd. 60, S. 243. 1924.

3) A. J. DEMPSTER, *Astrophys. Journ.* Bd. 59, S. 142. 1924.

4) C. ECKART, *Phys. Rev.* Bd. 26, S. 454. 1925.

für seine Deutung. Ob auch neben den Ionen metastabile Atome für das Auftreten des Stromes eine Rolle spielen, könnte durch gleichzeitige spektroskopische Untersuchung zum mindesten beim Helium ermittelt werden. Wenn der Bogen bei kleiner Spannung nur von metastabilem Orthoheliumatomen unterhalten wird, so sollte dessen Spektrum ganz überwiegend sein, da die Wahrscheinlichkeit des Übergangs zum Parhelium auch unter der Einwirkung der Elektronenstöße klein ist. Unter Benutzung eines Spektroheliographen wird eine solche Untersuchung möglich.

Erfreulicherweise gibt es nun eine andere Methode zur direkten Messung der Lebensdauer metastabiler Atome, die von dieser Unsicherheit frei ist. Sie knüpft an die in Ziff. 13 erwähnten Arbeiten von PASCHEN¹⁾ und insbesondere von MEISSNER²⁾ an, in denen die Metastabilität einiger Terme in stromdurchflossenen Edelgasen durch die besonders starke Absorption von Linien, die von ihnen als Grundzustand ausgehen, nachgewiesen wird. MEISSNER³⁾ und DORGELO⁴⁾ benutzen das allmähliche Verschwinden der Absorption nach Aufhören der Anregung zur Messung der Lebensdauern dieser Terme. Im Prinzip ist danach das Verfahren ganz ähnlich wie das von KANNENSTINE und MARSHALL; der wesentliche Fortschritt beruht darin, daß keine indirekten Schlüsse aus der Stromcharakteristik gemacht werden, sondern das Vorhandensein der Terme so direkt wie möglich festgestellt wird. Untersucht sind bisher die metastabilen Terme s_3 und s_3 des Neons sowie 2^3P_0 und 2^3P_1 des Quecksilbers. In der Anordnung von DORGELO, mit der die ausführlichsten Untersuchungen gemacht sind, diente als Lichtquelle für das Primärlicht ein Entladungsrohr, das mit dem betreffenden Gas gefüllt war und mit konstantem Strom betrieben wurde. Das ausgesandte Licht fällt durch den Schlitz in einer rotierenden Kommutatorscheibe durch das mit dem zu untersuchenden Gas gefüllte Absorptionsrohr auf den Spektrographenspalt. Die Kommutatorscheibe dient ferner als rotierender Stromschlüssel. In einer bestimmten Stellung der Scheibe wird eine Spannung an das Absorptionsrohr gelegt und sofort wieder der Stromkreis unterbrochen. Das Rohr wird also durch Stromstöße angeregt, die eine kurze Zeit, bevor der Lichtblitz vom Primärrohr hindurchgeht, beendet sind. Man stellt fest, wie groß der zeitliche Abstand zwischen Anregung und Lichtblitz sein muß, damit die Schwächung des vom Primärrohr emittierten Lichtes im Absorptionsrohr gerade verschwindet. Naturgemäß werden nur die Linien geschwächt, die von den metastabilen Atomen absorbiert werden. Die so gemessene Zeit ist dann gleich der Lebensdauer der metastabilen Zustände. In sehr reinem Neon erhält DORGELO für den höheren s_3 -Zustand eine Lebensdauer von $1/2000$ für den s_3 -Zustand $1/240$ sec. Letzterer Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem von MEISSNER (a. a. O.) erhaltenen Werte 0,0038 sec. Für den 2^3P_0 - und 2^3P_2 -Zustand des Quecksilbers ergeben sich ähnliche Zeiten. Sehr kleine Verunreinigungen insbesondere durch H_2 lassen die Lebensdauer auf mit dieser Anordnung unmeßbar kleine Beträge herabsinken. Eine Temperaturerhöhung im reinen Gas setzt die Lebensdauer ebenfalls stark herab; sie geht z. B. bei einer Temperatursteigerung von Zimmertemperatur auf $80^\circ C$ etwa auf die Hälfte. Das Bedenken, daß die metastabilen Terme durch Wiedervereinigung von Ionen und Elektronen im Absorptionsrohr nach Aufhören der Entladung nachgebildet werden könnten, zerstreut DORGELO, indem er zeigt, daß durch Anbringung elektrischer Felder das Resultat sich nicht ändert.

¹⁾ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 45, S. 625. 1914.

²⁾ K. W. MEISSNER, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 124. 1925.

³⁾ K. W. MEISSNER, Phys. ZS. Bd. 26, S. 687. 1925.

⁴⁾ H. B. DORGELO, Physica Bd. 5, S. 429. 1925; ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 766. 1925.

Hier liegen wirklich leicht übersehbare Verhältnisse vor, die man für Neon an Hand des Termschemas studieren kann (s. Abb. 46).

Der Unterschied der Lebensdauer des s_3 - und s_5 -Zustandes ergibt sich aus der Lage der Energieniveaus. Durch Stöße zweiter Art ist von s_3 ein Übergang in den eng benachbarten instabilen s_4 -Zustand möglich oder in den s_5 -Zustand, der dadurch angereichert wird. Ein Übergang in den weit entfernten Grundzustand erfolgt durch Zusammenstöße mit Neon entsprechend den obigen Ausführungen nicht oder nur mit verschwindender Wahrscheinlichkeit. Der s_5 -Zustand, für den durch einen Stoß zweiter Art nur der Übergang zum Grundzustand möglich wäre, ist daher langlebiger. Wodurch wird aber seine Lebensdauer auf $1/240$ sec

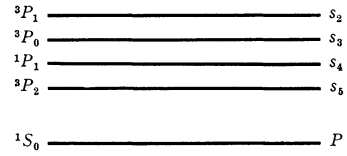


Abb. 46. Reihenfolge der tiefsten Neonterme.

begrenzt? Kaum durch Stöße zweiter Art, sondern durch Stöße erster Art, die das Atom in den instabilen s_4 -Zustand heraufheben¹⁾. Da die Energiedifferenz zwischen s_5 und s_4 0,05 Volt beträgt und danach etwa zweimal größer ist als die mittlere Energie bei Zimmertemperatur, so sind diese Stöße erster Art naturgemäß seltener als die Stöße zweiter Art. Ihre Häufigkeit muß aber mit wachsender Temperatur schnell zunehmen. Dadurch erhalten wir zugleich ein Verständnis für die schnelle Abnahme der Lebensdauer mit wachsender Temperatur. Beim Quecksilber liegen naturgemäß die Verhältnisse ganz ähnlich. Der 2^3P_1 -Zustand ist kurzlebiger, da er durch Stöße zweiter Art in den instabilen 2^3P_1 -Zustand und in den 2^3P_0 -Zustand übergehen kann; der 2^3P_0 -Zustand wiederum wird bei Zusammenstößen mit den reinen Gasen hauptsächlich durch Stöße erster Art (Übergang zu 2^3P_1) aufgehoben. Sehr kleine Verunreinigungen mit Gasen (z. B. H_2), gegen welche die metastabilen Terme empfindlich sind, ergeben sofort ein Absinken der Lebensdauer der metastabilen Zustände unter die Grenze, die sich nach der DORGELOSCHEN Methode noch messen läßt.

Es folgt also aus diesen Untersuchungen das Resultat, welches sich zum Teil schon aus der Fluoreszenzuntersuchung entnehmen ließ, daß die instabilen Terme des Neons und des Quecksilbers durch Zusammenstöße mit Edelgasen, Quecksilber und Stickstoff oft in benachbarte metastabile Terme übergehen, und daß diese wiederum bei Zusammenstößen leicht in benachbarte Zustände, aber nur selten in den energetisch entfernten Grundzustand übergehen.

Wir haben nunmehr vielleicht auch die Möglichkeit, einige Arbeiten über die scheinbar lange Lebensdauer des 2^3P_1 -Zustandes des Quecksilbers, die von WEBB und HAYNER²⁾ ausgeführt sind, hier einzuordnen, wenn auch noch nicht alles klar zu sein scheint. WEBB beobachtet bei Anregung des Quantensprunges $1^1S - 2^3P_1$ im Quecksilber durch Elektronenstoß einen lichtelektrischen Effekt, der $1/4000$ bis $1/8000$ sec nach Aufhören der Anregung an der Elektrode Elektronen auslöst. Auch in dieser Arbeit werden Wechselfspannungen variabler Frequenz benutzt, so zwar, daß die anregenden Stöße nur in einer Halbphase vorkommen können. Da ferner die Wechselfspannung mit gleicher Phase auch an der Platte liegt, an der die Elektronen durch die Strahlung ausgelöst werden sollen, so kann man aus der Stromstärke des lichtelektrischen Effektes in Abhängigkeit von der Frequenz der Wechselfspannung Trägheitserscheinungen

¹⁾ Damit erklärt sich auch die in Ziff. 21 mitgeteilte Beobachtung von LYMAN und SAUNDERS.

²⁾ H. W. WEBB, Phys. Rev. Bd. 21, S. 479, 719, 1923; Bd. 24, S. 113, 1924; H. W. WEBB u. L. J. HAYNER, Phys. Rev. Bd. 23, S. 294, 1924; L. J. HAYNER, Phys. Rev. Bd. 23, S. 294, 1924; Bd. 26, S. 364, 1925; ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 365, 1926.

feststellen. WEBB kann seine Resultate am besten durch die Annahme wiedergeben, daß metastabile Atome an die lichtelektrisch wirksame Elektrode gelangen und dort beim Auftreffen die Elektronen frei machen. Der Verfasser meint, schließen zu müssen, daß der 2^3P_1 -Zustand metastabil ist. Statt dessen wird man, was auch von LORIA¹⁾ bemerkt wurde, wieder den 2^3P_0 -Zustand verantwortlich machen. Allerdings fällt auf, daß dieser Zustand bei WEBB schon bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-4}$ mm merklich gebildet werden müßte. Die direkte Bildung dieses Zustandes durch die primären Elektronen ist, wie der Verfasser nachweist, sehr gering. Als ebenfalls nicht völlig geklärt müssen die Resultate angesehen werden, die L. HAYNER in Fortsetzung und Erweiterung der WEBB'schen Versuche erhalten hat. Sie mißt direkt die Dauer der Resonanzfluoreszenzstrahlung des Quecksilbers bei Anregung durch das Licht einer nur kurze Zeit aufblitzenden Quecksilberentladung. Die Verfasserin findet, daß die Intensität der Resonanzfluoreszenzstrahlung in $4 \cdot 10^{-5}$ sec auf den ϵ ten Teil absinkt, wenn das Fluoreszenzgefäß 16 mm lang ist. Bei einer Länge der durchstrahlten Gasstrecke von 32 mm ergibt sich $0,8 \cdot 10^{-5}$ sec. Auch diese Zeiten sind viel zu lang für die Lebensdauer des 2^3P_1 -Zustandes, die, wie anderweitig bekannt ist, $1 \cdot 10^{-7}$ sec beträgt. Die so bestimmte mittlere Lebensdauer erweist sich dabei als unabhängig vom Druck in den Grenzen zwischen $6 \cdot 10^{-7}$ mm und 0,3 mm. Bei nicht destillierendem Quecksilberdampf verschwindet das Nachleuchten. Man wird hier ebenfalls an das Auftreten metastabiler Zustände denken, von denen aus das Atom unter dem Einfluß der Hg-Strahlung (über höhere Zustände) oder durch Stöße in den 2^3P_1 -Zustand wieder zurückgeht. Aber auch hier nimmt die merkliche Entstehung des metastabilen Zustandes bei $6 \cdot 10^{-3}$ mm Druck wunder. Ferner würde man selbst bei Anwesenheit von Strahlung, die die Lebensdauer abkürzt, für die metastabilen Terme nach obigem eine größere Dauer erwarten.

VI. Stöße und Quantensprünge bei Molekülen.

29. Allgemeine Vorbemerkungen. Unsere Kenntnisse²⁾ von den Spektren und von der Mechanik der Moleküle sind verhältnismäßig noch gering. Zuverlässige Termdarstellungen von Bandenspektren gibt es nur wenige im Vergleich mit den umfangreichen Ergebnissen über Atomspektren; zudem umfassen diese Darstellungen zumeist nur einen verhältnismäßig kleinen Bruchteil eines in seiner weiteren Ausdehnung unbekanntes Spektrums. Auch die theoretische Deutung der bereits gefundenen Gesetzmäßigkeiten ist noch in einigen Punkten unklar.

Für unsere Zwecke wird es genügen, wenn wir uns kurz an die wesentlichsten Gesetzmäßigkeiten der Bandenspektren erinnern, wie sie mit den einfachsten Modellvorstellungen theoretisch erläutert werden können. Wir betrachten ein zweiatomiges Molekül. Außer den im allgemeinen schnellen Bewegungen der Atomelektronen tritt noch eine wesentlich langsamere Bewegung der Atomkerne auf; diese werden einerseits um einen Gleichgewichtsabstand gegeneinander schwingen und andererseits umeinander rotieren. Die Rotationsfrequenzen sind im allgemeinen ihrerseits wiederum klein gegen die Frequenzen der Kernschwingung; die energetische Kleinheit der ihnen entsprechenden Termdifferenzen hat zur Folge, daß in bekannter Weise bei mittleren Temperaturen zu der spezifischen Wärme zweiatomiger Gase diese Rotation einen Beitrag liefert, die Schwingung dagegen meistens nicht.

¹⁾ S. LORIA, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 673. 1925.

²⁾ Vgl. R. MECKE, Phys. ZS. Bd. 26, S. 247. 1925; A. KRATZER, Enzykl. d. math. Wiss. Bd. V, 3, S. 821; R. T. BIRGE, Nature Bd. 117, S. 300. 1926; F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 657. 1926.

Bezeichnet J das Trägheitsmoment des Moleküls und w die Winkelgeschwindigkeit der Rotation, so ist die Rotationsenergie gleich $\frac{Jw^2}{2} = \frac{(Jw)^2}{2J}$, wobei Jw das Drehmoment ist. Dieses Drehmoment ist gequantelt. Nach der „klassischen“ Quantentheorie war es gleich $Jw = \frac{h}{2\pi} j$ anzunehmen, wenn j die Quantenzahl der Rotation bezeichnet¹⁾; nach der neuen Quantenmechanik ist es jedoch gleich $Jw = \frac{h}{2\pi} \sqrt{j(j+1)}$ und danach die Energie der Rotation gleich

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi J} j(j+1).$$

Die Quantenzahl j ändert sich bei jedem spontanen Übergang um ± 1 . In manchen Spektren kommen freilich auch Sprünge ohne j -Änderung vor; man erklärt das durch die Annahme, daß außer dem Drehmoment der Kernbewegung noch ein resultierendes mittleres Drehmoment der Elektronenbewegung vorhanden ist.

Bei einem mit Emission oder Absorption von Licht eintretenden Quantensprünge wird sich im allgemeinsten Falle das Molekül ändern: 1. in seiner Elektronenkonfiguration, 2. hinsichtlich der Quantenzahl der Kernschwingung und 3. hinsichtlich der Rotation. Fassen wir bestimmte Werte für die Quantenzahlen der Elektronenbewegung und der Kernschwingung im Anfangs- und Endzustand ins Auge, so ergeben sich je nach den verschiedenen Werten der Rotationsquantenzahl j im Anfangszustand verschiedene Linien, deren Gesamtheit die „Einzelbande“ bildet. Entsprechend den Änderungen von j um $+1$ oder -1 zerfällt sie in einen positiven und einen negativen Zweig. Wenn auch Sprünge ohne Änderung von j erlaubt sind, tritt noch ein Nullzweig auf.

Bei Übergängen ohne Elektronensprung (ultrarote Banden, wie sie nur bei Molekülen vorkommen, die ein elektrisches Moment besitzen), also auch ohne Änderung des Trägheitsmomentes, haben die Bandenlinien des positiven und des negativen Zweiges, wie aus der obenangegebenen Formel für die Rotationsenergie zu entnehmen ist, im Frequenzmaß gleiche Abstände. Ändert sich beim Quantensprung das Trägheitsmoment, so entsteht eine Anhäufung der Bandenlinien an einem Bandenkopf; die Bande erscheint von diesem aus nach der einen Seite abgeschattiert. Aus der Richtung der Abschattierung läßt sich das Vorzeichen der Änderung des Trägheitsmomentes beim Übergang entnehmen. Die Banden, welche einem bestimmten Quantensprung des Elektronensystems bei beliebigen Werten des Schwingungsquantums im Anfangs- und Endzustand zugehören, bilden zusammen ein Bandensystem; in einem solchen Bandensystem bilden diejenigen Banden enge zusammenliegende Bandengruppen, welche jeweils gleiche Differenz der Schwingungsquantenzahl im Anfangs- und Endzustand besitzen.

Von einem einzelnen Anfangszustand aus kann man nach dem oben Gesagten in Emission oder Absorption nicht eine vollständige Bande, sondern nur je eine einzelne Linie aus dem positiven und negativen Zweig (bzw. auch aus dem Nullzweig) erhalten. Diese Folgerung der Theorie sieht man nach LENZ²⁾ bestätigt durch Untersuchungen über Molekülfluoreszenz, wie sie zuerst von WOOD und anderen ausgeführt sind. Das bekannteste Beispiel ist die Jodfluoreszenz. Wird z. B. Joddampf bei niedrigem Druck mit Licht der grünen Quecksilber-

¹⁾ In der Literatur wird bekanntlich meist m statt j geschrieben.

²⁾ W. LENZ, Phys. ZS. Bd. 21, S. 691. 1920.

linie λ 5461 Å ($2^3P_2 - 2^3S$) belichtet, wobei der Druck in der emittierenden Lampe künstlich klein gehalten wird, so daß die Linie schmal ist, so wird diese Linie gerade von einem und nur einem der verschiedenen Rotationszustände des unangeregten J_2 -Moleküls absorbiert. Es entsteht dadurch ein Übergang in einen einzigen höher angeregten Zustand. Die Reemission von dort aus ergibt in jeder der in Betracht kommenden Banden nur zwei Bandenlinien; 19 solche Linienpaare sind von WOOD¹⁾ und KIMURA gemessen.

Während somit das Experiment in Übereinstimmung mit der Theorie zeigt, daß bei Strahlungsprozessen sich die Rotationsquantenzahl nur um den Betrag ± 1 ändert, ergibt sich ferner aus dem gleichen Experiment und auch aus vielen anderen, daß die Schwingungsquantenzahl sich unter Umständen um große Beträge ändern kann. Dies Verhalten kann übrigens nicht überraschen. Wir wissen zwar, daß bei einem quasielastisch gebundenen Elektron, welches harmonisch schwingt, die Schwingungsquantenzahl nach dem Korrespondenzprinzip sich durch Strahlungsprozesse nur um ± 1 ändern kann. Aber hier haben wir es mit einem ganz anderen Problem zu tun, da gleichzeitig mit der Änderung der Rotations- und Schwingungsquanten eine Änderung der Elektronenenergie des Moleküls vor sich geht. Die korrespondierende Frequenz des klassischen Ersatzmodells ist also eine Kombinationsschwingung von Kernen und Elektronen. Die Wechselwirkung der Kern- und Elektronenbewegung bewirkt, daß einerseits in der Elektronenbewegung die lange Periode der Kernschwingung samt ihren Oberschwingungen in Kombination mit den bei festgehaltenen Kernen vorhandenen Elektronenfrequenzen auftritt, während andererseits in die Kernbewegung die kurzperiodische Störung durch die Elektronen eingeht. Wenn die zu einer bestimmten Kombinationsschwingung gehörige Amplitude der Kernbewegung klein ist gegen die zur gleichen Frequenz gehörige Amplitude der Elektronenbewegung, kann man mit LENZ²⁾ die vom klassischen Ersatzmodell spontan emittierte Strahlung und damit die quantentheoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten, die mit der entsprechenden Amplitude des elektrischen Moments des Atoms verknüpft sind, aus der Elektronenbewegung allein berechnen, indem man die Störungen der Elektronenbewegung durch die Kernbewegung berücksichtigt. Man erkennt dann nach LENZ, daß bei kleiner Wechselwirkung der Kern- und Elektronenbewegung nur geringe Änderungen der Schwingungsquantenzahl zu erwarten sind; in der Tat kommen in vielen Bandenspektren keine größeren Änderungen als um zwei oder höchstens drei Schwingungsquanten vor. Bei stärkerer Wechselwirkung werden größere Änderungen möglich, wie z. B. in den schon erwähnten Beobachtungen von WOOD und KIMURA; bemerkenswerterweise läßt die Theorie auch voraussehen, daß dabei die Übergangswahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Änderungen der Schwingungsquantenzahl im allgemein in ganz unregelmäßiger Folge variieren werden, wie es empirisch tatsächlich der Fall ist.

Ein anschauliches Bild für die mit einem Elektronenübergang verknüpfte Änderung der Schwingungsenergie erhält man, indem man sie mit der durch den Elektronensprung hervorgerufenen Änderung der Bindung der Kerne des Moleküls in Zusammenhang bringt³⁾. Auf letztere kann man aus den Trägheitsmomenten sowie aus der Größe der Schwingungsquanten im Anfangs- und Endzustand schließen. Eine Vergrößerung des Trägheitsmoments und eine entsprechende Verkleinerung des Wertes eines Schwingungsquants zeigen Abnahme der Stärke der Bindung bei der Überführung in den höheren Quantenzustand an.

¹⁾ R. W. WOOD, Phil. Mag. Bd. 35, S. 236. 1918; R. W. WOOD u. M. KIMURA, ebenda Bd. 35, S. 252. 1918.

²⁾ W. LENZ, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 299. 1924.

³⁾ J. FRANCK, Trans. Faraday Soc. Bd. 21. 1925.

Auch das Vorkommen einer Zunahme der Stärke der Bindung mit der Anregung läßt sich aus dem entgegengesetzten Verhalten einiger Molekülarten bei Anregung entnehmen. Es zeigt sich nun ganz allgemein, daß eine große Änderung der Schwingungsenergie nur dann auftritt, wenn die Bindung des Moleküls durch den Übergang stark verändert wird, und zwar geht mit einer Abschwächung der Bindung eine Übertragung von viel Schwingungsenergie Hand in Hand, während bei einer starken Verfestigung die Schwingungsenergie sowohl sehr stark abnehmen als auch zunehmen kann. Man kann diese Tatsachen deuten, indem man sich mechanisch den Vorgang am Ersatzmodell klarmacht. Der Primärprozeß ist das Angreifen der elektromagnetischen Strahlung am Elektronensystem. Indem dieses in den neuen Zustand übergeht, wird für die Kerne die potentielle Energie vergrößert oder verkleinert. Wird z. B. die Bindung bei der Anregung abgeschwächt, so rückt der mittlere Kernabstand auseinander. Erfolgt die Anregung des Elektronensystems so schnell, daß die vor der Anregung z. B. nichtschwingenden Kerne während des Überganges ihre alte Lage beibehalten, so gewinnen sie ein Maximum an potentieller Energie, die periodisch in kinetische Energie bei der Schwingung um die neue Ruhelage umgesetzt wird. Es kann dabei der Fall vorkommen, daß der Gewinn an potentieller Energie die Zerfallsarbeit des angeregten Moleküls überschreitet.

Ist der Bau des angeregten Moleküls von der Art, daß man es durch langsames Auseinanderziehen der Kerne adiabatisch in ein angeregtes und ein normales Atom zerlegen könnte, so tritt in diesem Falle eine Dissoziation in ein angeregtes und ein normales Atom in einem Elementarakte ein. Ein solcher Prozeß wird insbesondere dann eintreten können, wenn im Molekül bis auf adiabatische Störungen der Elektronenbahnen und etwaige Aufhebungen von Entartungen noch die unveränderten Atome vorhanden sind, deren Elektronenbahnen durch die gleichen Quantenzahlen zu beschreiben sind wie im nichtgebundenen Zustand (unechte, VAN DER WAALSsche Bindung). Echte Bindung nennen wir im Gegensatz hierzu den Fall, bei dem das Elektronensystem des Moleküls sich nicht durch die gleichen Quantenzahlen beschreiben läßt, wie das der getrennten Atome. Hier können Bahnen vorkommen, die um beide Kerne symmetrisch herumführen, oder es bewegen sich bei heteropolarer Bindung sogar ein oder mehrere Elektronen gar nicht mehr um denselben Kern, um den sie im dissoziierten Zustand kreisten. Man möchte nun einen Übergang zwischen Bahnformen, die so verschiedenen Klassen der Bewegung angehören, unter der Einwirkung von Strahlung nicht erwarten und käme danach zu der Annahme, daß bei echter Bindung kein Zerfall in angeregte und normale Atome durch Lichtabsorption eintreten könnte, sondern nur etwa ein Zerfall in mehrere Ionen und Elektronen. FRANCK¹⁾ hat daher angenommen, daß die Moleküle, bei denen durch Lichtabsorption eine Dissoziation in ein normales und ein angeregtes Atom zu erzielen ist, als unecht gebundene Moleküle angesehen werden können. Einige in allerletzter Zeit gemachte Beobachtungen scheinen jedoch zu zeigen, daß eine Dissoziation unter Absorption oder Emission von Licht auch bei solchen Molekülen möglich ist, von welchen es sehr fraglich ist, ob sie als unecht gebunden in dem oben erläuterten Sinne angesehen werden dürfen. Es treten nämlich im Spektrum dieser Moleküle Bandenreihen auf mit Kantenabständen (Schwingungsquanten), die nach der kurzwelligen Seite systematisch anscheinend bis zum Werte Null abnehmen. An eine solche Bandenkonvergenzstelle schließt sich ein kontinuierliches Spektrum an. Man hat Grund zu der Annahme¹⁾, daß im Falle eines Absorptionsspektrums an der Konvergenzstelle die übertragene Schwingungsenergie gleich der Dissoziationsenergie des angeregten Moleküls wird; bei Bestrahlung mit Licht, das dem Kon-

¹⁾ J. FRANCK, siehe die Fußnote der vorigen Seite.

tinuum angehört, wird sie dann entsprechend größer, und die Molekülpartner müssen mit kinetischer Energie auseinanderfahren¹⁾. KRATZER²⁾ hat darauf hingewiesen, daß je nach dem zwischen den Atomen des Moleküls bestehenden Anziehungsgesetz eine unendliche oder eine endliche Reihe der Schwingungsquanten bestehen kann. Nur im ersteren Falle konvergiert der Betrag eines Schwingungsquants bei der Dissoziation gegen Null. Man hat daher vielfach aus dem Vorhandensein einer begrenzten Zahl von Schwingungsquanten im Emissionsspektrum Schlüsse auf die Dissoziationsenergie des betreffenden Moleküls gemacht. Man wird jedoch diese Schlüsse kaum für sicher halten dürfen, bevor ein anschließendes Kontinuum im Emissions- oder Absorptionsspektrum wirklich beobachtet ist.

Der entgegengesetzte Prozeß ist die Bildung eines angeregten Moleküls aus Atomen unter Lichtabsorption. Nach den obigen Ausführungen darf man diesen Vorgang bei solchen Molekülsorten erwarten, deren Bindung mit der Anregung wächst. In der Tat läßt sich z. B. der langwellige Teil des Absorptionsspektrums, das im Quecksilberdampf sich an die Absorptionslinien anschließt, deuten, wenn man annimmt, daß zwei Hg-Atome, die mit größerer Relativenergie zusammenstoßen, im Augenblick des Stoßes Licht von solchen Frequenzen zu absorbieren vermögen, deren Quantum die Relativenergie der Atome zur Anregungsenergie des Moleküls ergänzt. Die durch Lichtabsorption hervorgerufene, mit einem Elektronenübergang gekoppelte Änderung der Schwingungsenergie eines Moleküls scheint somit nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen so große Werte anzunehmen, daß in einem Elementarakt Dissoziation erfolgen kann.

Wir können aus diesem Resultat und den Erfahrungen, die über Anregung von Quantensprüngen bei Zusammenstößen von Elektronen mit Atomen gewonnen sind, Schlüsse ziehen auf eine mögliche Verknüpfung von Dissoziation und Anregung von Molekülen durch Elektronenstoß in einem Elementarakt, die schon frühzeitig in den betreffenden Arbeiten eine Rolle gespielt hat, aber erst neuerdings im Prinzip geklärt scheint. Da alle Quantensprünge, die durch Licht an atomaren Gebilden zu erzielen sind, auch durch Elektronenstoß hervorgerufen werden können, und da auch in bezug auf die Ausbeute eine Ähnlichkeit zwischen beiden Prozessen besteht (vgl. Ziff. 22 und 23), so wird in den Fällen, in denen durch Licht in einem Elementarakt Anregung und Dissoziation zu erzielen ist, auch durch Elektronenstoß derselbe Prozeß eintreten. Die Lichtfrequenz einer Bandenkonvergenzstelle muß dabei mit der kinetischen Energie des stoßenden Elektrons verknüpft sein wie die Serienkonvergenzgrenze der Atome mit der Ionisierungsenergie derselben. Bei der Besprechung der Resultate wird sich zeigen, daß bisher dieser Zusammenhang experimentell freilich noch nicht völlig sichergestellt ist.

Bei Molekülen, bei denen Bandenkonvergenzen nicht vorhanden sind, wird man vermuten, daß trotzdem in vielen Fällen durch Elektronenstoß mit Dissoziation verknüpfte Anregung oder Ionisation in einem Elementarakt hervorgerufen werden kann; nur wird hier eine wesentlich geringere Ausbeute zu erwarten sein, als bei den Stößen, die zur einfachen Anregung des Moleküls bzw. Bildung eines Molekülions führen.

¹⁾ Siehe C. G. DYMOND, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 553. 1925; J. FRANCK, Trans. Faraday Soc. 1925, u. K. L. WOLF, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 490. 1926. Bei einigen Molekülarten scheint sich bei der Anregung die Bindung sogar so zu lockern, daß der diskontinuierliche Teil des Bandenspektrums bei Bestrahlung von nicht oder wenig schwingenden Molekülen gar nicht in Erscheinung tritt und nur das Kontinuum nachbleibt. Jedenfalls lassen sich eine Zahl von Absorptionsspektren, die HENRY (Structure des Molécules, Paris 1925) untersucht hat, auf diese Weise deuten (ohne daß man gezwungen wäre, die Vorstellung der Quasimoleküle von BORN und FRANCK zur Deutung heranzuziehen).

²⁾ A. KRATZER, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 40. 1924.

Ähnliche Überlegungen, wie die oben ausgeführten, ergeben, daß man nur kleine Änderungen der Rotation zu erwarten hat, wenn durch Elektronenstöße Moleküle angeregt werden. Hiermit ist die Erfahrung im Einklang, daß in Entladungsröhren die Anzahl der auftretenden Bandenlinien von der Temperatur des Gases abhängt. Die Frage nach Anregung von Rotations- und Schwingungsquanten an homöopolaren Molekülen durch Elektronenstoß ohne Änderung des Elektronensystems wurde in Ziff. 4 und 22 als experimentell noch nicht entschieden bezeichnet. Nach dem hier vertretenen Standpunkt sollten diese Anregungen praktisch nur dadurch entstehen, daß den Kernen potentielle Energie übertragen wird. Der Prozeß würde dann so vor sich gehen, daß während des Elektronenstoßes das Elektronensystem des Moleküls verändert und dadurch den Kernen potentielle Energie übermittle wird. Während die erstere Änderung adiabatisch zurückgehen kann (bzw. muß, wenn es sich um sehr langsame Elektronen handelt, die nicht genug Energie besitzen, um anzuregen), könnte der Gewinn an potentieller Energie der Kerne in Rotations- und Schwingungsenergie umgesetzt werden. Eine so starke Übertragung von Energie, daß eine Dissoziation hervorgerufen wird ohne gleichzeitige Anregung des Elektronensystems, dürfte aber, wenn sie überhaupt vorkommt, nur mit ganz geringer Ausbeute stattfinden.

MECKE, MULLIKEN, BIRGE und HUND haben in letzter Zeit eine sehr aussichtsreiche Fortentwicklung der Theorie der Moleküle eingeleitet, indem sie die verschiedenen Zustände des Elektronensystems von Molekülen im Anschluß an die aus der Theorie der Atome entwickelten Vorstellungen zu verstehen suchen.

30. Wasserstoff. Untersuchungen über Anregungs- und Ionisierungsspannungen molekularen Wasserstoffs sind in der Literatur äußerst zahlreich vertreten, was seinen Grund darin findet, daß man naturgemäß bei diesem einfachsten Molekül am ehesten darauf hoffen konnte, einfache Gesetzmäßigkeiten zu finden. Da sich aber erst im Laufe der Zeit ergeben hat, wie groß die Zahl der sekundären Prozesse ist, auf die man zu achten hat, so darf es kein Wunder nehmen, daß die bisher als gesichert anzusehenden quantitativen Ergebnisse wenig umfangreich sind. Wir möchten deshalb darauf verzichten, alle gemessenen Zahlenwerte einzeln anzuführen, verweisen vielmehr ihretwegen auf die Literatur¹⁾ und begnügen uns mit der Angabe zweier Daten, die man nach Durchsicht der gesamten Literatur innerhalb der angegebenen Genauigkeitsgrenzen als zuverlässig ansehen und mit Sicherheit als Anregung von Quantensprüngen des Wasserstoffmoleküls bezeichnen kann:

1. 11,5 Volt \pm 0,4 erste Anregungsstufe des Moleküls (entspricht dem Beginn des Absorptionsspektrums des molekularen Wasserstoffs bei etwa 1050 Å²⁾).

2. 16,1 Volt \pm 0,2 Ionisierungsspannung des Moleküls (Bildung von H₂⁺).

¹⁾ B. DAVIS u. F. S. GOUCHER, Phys. Rev. Bd. 10, S. 101. 1917; F. M. BISHOP, ebenda Bd. 10, S. 244. 1917; C. G. FOUND, ebenda Bd. 16, S. 41. 1920; K. T. COMPTON u. P. S. OLMSTEAD, ebenda Bd. 17, S. 45. 1921; T. KRÜGER, Ann. d. Phys. Bd. 64, S. 288. 1921; P. E. BOUCHER, Phys. Rev. Bd. 19, S. 189. 1922; P. D. FOOTE u. F. L. MOHLER, Origin of Spectra S. 68; F. L. MOHLER, P. D. FOOTE u. E. H. KURTH, Phys. Rev. Bd. 19, S. 414. 1922; P. S. OLMSTEAD, ebenda Bd. 20, S. 613. 1922; F. HORTON u. A. C. DAVIES, Phil. Mag. Bd. 46, S. 872. 1923; C. A. MACKAY, ebenda Bd. 46, S. 828. 1923; Phys. Rev. Bd. 24, S. 319. 1924; A. R. OLSON u. G. GLOCKLER, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 9, S. 122. 1923; P. S. OLMSTEAD u. K. T. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 22, S. 559. 1923; O. S. DUFFENDACK, ebenda Bd. 20, S. 665. 1922; C. T. KWEI, ebenda Bd. 26, S. 537. 1925; A. L. HUGHES u. A. A. DIXON, ebenda Bd. 10, S. 495. 1917; J. FRANCK, P. KNIPPING u. T. KRÜGER, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 728. 1919. Die Arbeiten von HORTON u. DAVIES und von OLMSTEAD enthalten auch einige Bestimmungen kritischer Potentiale des H-Atoms, wie hier zu Abschn. III Ziff. 12 nachgetragen sei.

²⁾ Öfter wird behauptet, daß bei etwa 10,5 Volt auch eine Ionisation eintrete; diese ist aber aller Wahrscheinlichkeit nach eine Ionisation von Hg-Dampf, der als Verunreinigung manchmal schwer auszuschließen ist.

Die erste Zahl ist ein Mittelwert aus Bestimmungen, die mehreren Arbeiten entnommen sind. Die Methoden der Untersuchung waren nach den in Abschn. II angegebenen Kriterien für die Untersuchung geeignet. Die Ionisierungsspannung ist ihrem Betrage nach genauer bekannt als die erste Anregungsstufe. Der angegebene Wert ist ein Mittelwert aus 15 verschiedenen Bestimmungen; die maximal vorkommende Abweichung vom Mittel beträgt 0,5 Volt. Die Meßmethoden waren die üblichen. Daß diese Ionisierungsstufe den Übergang zum Molekülion darstellt, ist erst neuerdings nach der Methode der e/m -Bestimmung von SMYTH¹⁾ festgestellt und von KALLMANN, KNIPPING und BREDIG²⁾ sowie von HOGNESS und LUNN³⁾ bestätigt worden⁴⁾, während in den älteren Arbeiten meist sich die Anschauung vertreten findet, daß dieser Ionisationsprozeß mit einer Dissoziation des Moleküls verbunden wäre. Zwischen Anregung und Ionisierungsspannung sowie oberhalb der Ionisierungsspannung sind offenbar noch eine Zahl weiterer kritischer Potentiale vorhanden, wie sich aus vielen Messungen ergibt. Ihre genaue Lage und ihre Deutung ist jedoch noch ganz unsicher. Sie machen sich offenbar je nach den Versuchsbedingungen mit wechselnder Deutlichkeit bemerkbar. Gerade dies Verhalten ist aber zu erwarten, wenn man die mit den Versuchsbedingungen stark wechselnden sekundären Vorgänge in Rechnung zieht. Sehen wir ab von den Schwierigkeiten, die im allgemeinen bei Messung der kritischen Potentiale bei mehratomigen Gasen auftreten und sich, wie in Abschn. II ausgeführt, durch geeignete Meßmethoden überwinden lassen, so bleiben die Effekte zu berücksichtigen, die mit der Dissoziation der Moleküle zu tun haben.

Eine Dissoziation durch Elektronenstoß ohne Anregung eines Elektronensprunges ist bisher im Wasserstoff in Übereinstimmung mit den obigen theoretischen Ausführungen nicht gefunden worden. Die thermische Dissoziationsarbeit des Wasserstoffs entspricht nach LANGMUIR der kinetischen Energie von etwa 3,7 Voltstrahlen, während sie nach ISNARDI 4,2 Volt und nach WOHL 4 Volt beträgt. Weder haben sich Beschleunigungsspannungen von etwa diesen Werten als kritische Spannungen bemerkbar gemacht, noch hat man unterhalb der Anregungsstufe von 11,5 Volt dissoziierten Wasserstoff nachweisen können, wenn nicht durch hohe Temperatur des Glühdrahts oder durch hohe Erhitzung des gesamten Gases eine Dissoziation absichtlich herbeigeführt wurde. Als Indikator diente dabei in den meisten Fällen die Druckabnahme des Wasserstoffs; sie entsteht in Gegenwart von atomarem Wasserstoff, da, wie LANGMUIR⁵⁾ zuerst zeigte, derselbe von den Gefäßwänden in Form einer atomaren Schicht absorbiert wird [cleaning-up-Effekt⁶⁾]. Die Entstehung des atomaren Wasserstoffs oberhalb der kleinsten Anregungsspannung kann auf zweierlei Weise vor sich gehen. Einmal, indem angeregte Moleküle (oder Molekülionen, wenn sie durch elektrische Felder beschleunigt sind) mit anderen Molekülen, Atomen oder den Gefäßwänden zusammenstoßen — dann haben wir einen Dissoziationsprozeß, der ganz analog den gewöhnlichen photochemischen Dissoziationen verläuft — oder indem durch Elektronenstöße in einem Elementarakt Dissoziation und

¹⁾ H. D. SMYTH, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 102, S. 283. 1922; Bd. 105, S. 116. 1924; Nature Bd. 111, S. 810. 1923; Bd. 114, S. 124. 1924; Phys. Rev. Bd. 23, S. 297. 1924; Bd. 25, S. 452. 1925.

²⁾ H. KALLMANN u. P. KNIPPING, Naturwissensch. Bd. 10, S. 1014. 1922; H. KALLMANN u. M. BREDIG, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 736. 1925.

³⁾ T. R. HOGNESS u. E. G. LUNN, Phys. Rev. Bd. 26, S. 786. 1925.

⁴⁾ Für schnelle Elektronen hat schon A. J. DEMPSTER (Phil. Mag. Bd. 31, S. 438. 1916) das Resultat erhalten, daß primär durch den Stoß Molekülionen gebildet und als Kanalstrahlen beschleunigt werden.

⁵⁾ J. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 38, S. 221. 1916.

⁶⁾ Vgl. auch A. L. HUGHES, Phil. Mag. Bd. 48, S. 56. 1924.

Anregung erfolgt. Der erstere Prozeß ist der bei weitem häufigere, insbesondere wenn höhere Gasdrucke verwandt werden¹⁾, so daß oft Zusammenstöße während der natürlichen Lebensdauer der Anregungszustände vorkommen. Er kann selbst bei niedriger Temperatur zu einer merklichen Anreicherung von Atomen führen, da, wie WOOD²⁾ und BONHOEFFER³⁾ gezeigt haben, einmal gebildete Wasserstoffatome bei den in Frage kommenden Drucken sehr lange existieren können. Insbesondere, wenn die Gefäßwände durch kleine Verunreinigungen mit Wasserdampf, Sauerstoff, Kohlenoxyd usw. vergiftet sind, so daß keine atomare Adsorptionsschicht sich bildet, und wenn ferner keine geeigneten Metalloberflächen, an denen besonders lebhaft die Rückbildung der H₂-Moleküle aus Atomen katalytisch erfolgt, sich nahe am Entstehungsort der Atome befinden, kann der Prozentsatz an H-Atomen, der den Molekülen beigemischt ist, sehr groß werden. In diesem Falle wird man trotz niedriger Temperatur die kritischen Potentiale der Atome und die Ionisierungsspannung derselben neben den Anregungsstufen der Moleküle finden. Da, wie in Ziff. 12 ausgeführt, die Voltwerte für die H-Atome zwischen 10,2 und 13,6 Volt gelegen sind, also gerade in das Gebiet zwischen erster Anregungsstufe und Ionisierungsspannung des Moleküls hineinfallen, so kann es nicht wundernehmen, daß je nach den Versuchsbedingungen bei einigen Autoren Knicke in den Kurven im fraglichen Voltbereich auftreten, während sie bei anderen fehlen⁴⁾. Einige zehntel Volt Fehler in der Festlegung der Absolutskala bzw. noch kleinere Fehler in der relativen Lage der Knicke zueinander machen es hoffnungslos, in diesen Fällen zu entscheiden, welche kritische Werte den Atomen und welche den Molekülen zuzuordnen sind. Nachdem jedoch die neueren Untersuchungen über das Verhalten des atomaren Wasserstoffs die Mittel an die Hand gegeben haben, den Prozentsatz an freien Atomen beliebig herabzudrücken, darf man hoffen, daß in zukünftigen Untersuchungen die auf diese Weise entstandenen Störungen gänzlich behoben werden können. Niedriger Druck, Verwendung von geeigneten Metallflächen, tiefe Temperatur, äußerste Reinheit des Gases, Entfernung von Gashäuten sind die anzuwendenden Mittel. Sie genügen naturgemäß erst recht, die Zahl der Wasserstoffatome niedrig zuhalten, die durch die zweite Weise — Bildung von angeregten (bzw. ionisierten) Atomen und normalem Atom in einem Elementarakt durch Elektronenstoß — entstehen. Die ihnen entsprechenden kritischen Potentiale aber bleiben naturgemäß neben den normalen Anregungspotentialen der Moleküle bestehen. Wir kommen weiter unten hierauf zurück, nachdem wir über den direkten Beweis für das Vorkommen dieses Prozesses berichtet und ebenfalls aus direkten Methoden entnommen haben, daß er nur mit kleiner Ausbeute auftritt.

Letzteres ergibt sich am klarsten aus den zitierten Untersuchungen der e/m -Bestimmung der durch Elektronenstoß gebildeten Ionen. Sie ergaben, wie erwähnt, das eindeutige Resultat, daß die erste starke Ionisierungsstufe zur Bildung von Molekülionen führt, während die Bildung von Atomionen nach Ausschaltung sekundärer Prozesse so schwach ist, daß sich mit diesem Verfahren nicht entscheiden läßt, ob sie primär überhaupt stattfindet. Man muß daher, um letzteren Prozeß nachzuweisen, das andere direkte Verfahren, nämlich das spektroskopische, anwenden, indem man zeigt, daß, obwohl Wasserstoff-

¹⁾ Vgl. hierzu die spektroskopischen Beobachtungen von T. R. MERTON u. J. W. NICHOLSON, Proc. Roy. Soc. Bd. 96, S. 112. 1919, sowie von V. v. KEUSSLER, ZS. f. Phys. Bd. 14, S. 19. 1923.

²⁾ R. W. WOOD, Phil. Mag. Bd. 42, S. 729. 1921; Bd. 44, S. 538. 1922; Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 97, S. 455. 1921; Bd. 102, S. 1. 1922.

³⁾ K. F. BONHOEFFER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 113, S. 199. 1924; Bd. 116, S. 391. 1925; ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 521. 1925.

⁴⁾ Die Ionisierungsspannung der H-Atome bei 13,6 Volt ist in der Tat in den Kurven oft deutlich festzustellen.

moleküle durch Elektronen getroffen werden, doch das Atomspektrum (Balmerlinien) in Emission zu erhalten ist.

Über das Auftreten von Balmerlinien in Entladungsröhren und auch bei Anregung durch Elektronenstrahlen ohne selbständige Entladung gibt es eine umfangreiche Literatur, in der sich viele wichtige Beobachtungen finden. Da jedoch bei diesen Arbeiten die inzwischen von WOOD und BONHOEFFER geklärten Bedingungen zur Anschaltung sekundärer Effekte noch nicht bekannt waren, so ermöglichen sie keine sicheren Rückschlüsse auf den uns hier interessierenden Elementarprozeß. Wir besprechen deshalb nur die bislang einzige dieser Frage gewidmete Untersuchung, welche die Erfahrungen von WOOD und BONHOEFFER benutzen konnte.

Die Arbeit ist von BLACKETT und FRANCK¹⁾ ausgeführt. Beobachtet wurde das Leuchten von Wasserstoff in der Bahn eines Bündels langsamer Kathodenstrahlen. Zu vermeiden sind nach obigem Zusammenstoße angeregter Moleküle während der Lebensdauer des Anregungszustandes sowie eine Anreicherung des Gases an freien Atomen. Die Bedingungen, die zu erfüllen sind, um einmal gebildete Atome schnell fortzuschaffen, sind oben schon erwähnt; sie wurden mit besonderer Sorgfalt innegehalten. Hinzu kamen Versuche mit so schnell strömendem Gas, daß dauernd frisches Gas vom Kathodenstrahlbündel durchsetzt wurde. Die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen wurde von 50 bis 100 Volt variiert. Der Druck konnte so niedrig gewählt werden, daß die freie Weglänge der Moleküle groß war gegenüber dem Durchmesser des Elektronenstrahls. Lichtemission trat dabei nur in dem Bündel selbst auf, es handelt sich also um Anregungsleuchten von Molekülen, die nach dem Anregungsprozeß ungestört bleiben. Beobachtet wurde dabei außer dem Viellinienspektrum das Auftreten der Balmerlinien, wobei diese etwa die Stärke hatten von einigen einzelnen Linien des Viellinienspektrums. Somit tritt Zerfall des Moleküls und Anregung eines Atoms durch Elektronenstoß in einem Elementarakte auf, mit einer Häufigkeit, die klein ist gegenüber der einfachen Anregung des Moleküls. Dopplereffektmessungen der Linienbreiten von H_α zeigten, daß die Atome je nach der Geschwindigkeit der anregenden Elektronen mit 0,3 bis 0,6 Volt Relativenergie auseinanderfahren. BLACKETT und FRANCK deuten dies Ergebnis, indem sie annehmen, daß durch den Elektronenstoß ein Übergang des Wasserstoffmoleküls in ein unecht gebundenes angeregtes Molekül eintritt, bei dem die Abstoßungskräfte zwischen den Atomen die Anziehung übertreffen. Theoretische Abschätzungen der Störungsenergie der beiden Elektronen führten zu der Vermutung, daß bei der Überführung eines Elektrons in den zweiquantigen Zustand ein Überschuß der Abstoßung noch nicht bestehen sollte; eine Zerfall in ein normales und ein im zweiquantigen Zustand angeregtes Atom sollte danach nicht auftreten. BLACKETT und FRANCK geben der Vermutung Ausdruck, daß bei der Überführung des Moleküls in diesen Zustand ein Gebilde entsteht, das in normale Atome zerfällt, während der Überschuß der aufgenommenen Energie über die Dissoziationsarbeit des normalen H_2 -Moleküls zwischen Emission von Licht und Translationsenergie der auseinanderfahrenden Atome aufgeteilt wird. Dazu paßt, daß in den beschriebenen Versuchen neben Viellinienspektrum und Balmerreihe ein kontinuierliches Spektrum auftritt, das schon lange bekannt, aber nicht gedeutet war. Es erstreckt sich nach Versuchen von SCHUMANN sowie von HOPFIELD und LEIFSON²⁾ an seinem kurzwelligen Ende bis weit ins Ultraviolett und am langwelligen bis ins rote Spektralgebiet. Da das Spektrum unter den oben geschilderten Bedingungen auftritt, muß es jedenfalls durch Zusammen-

¹⁾ P. M. S. BLACKETT u. J. FRANCK, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 389. 1925.

²⁾ V. SCHUMANN, Smithsonian Inst. Bd. 29, S. 13. 1903; J. J. HOPFIELD u. S. W. LEIFSON, Phys. Rev. Ed. 25, S. 716. 1925.

violett und am langwelligen bis ins rote Spektralgebiet. Da das Spektrum unter den oben geschilderten Bedingungen auftritt, muß es jedenfalls durch Zusammenstöße von Elektronen mit Molekülen in einem Elementarakte angeregt werden. HORTON und DAVIES sowie GEHRCKE und LAU¹⁾ zeigten, daß dieses Spektrum, was zu obiger Erklärung paßt, durch etwas langsamere Elektronen angeregt werden kann als das Balmerlinienspektrum. In mehreren Arbeiten, in denen das Erscheinen dieses kontinuierlichen Spektrums bei verschiedenen Entladungsbedingungen studiert wird, kommen SCHÜLER und WOLF²⁾ zu einer anderen Deutung des fraglichen kontinuierlichen Spektrums. Sie halten es für ein Wiedervereinigungsspektrum zweier H-Atome unter dem Einfluß elektrischer Felder. Es erscheint uns jedoch nicht ersichtlich, wie diese Deutung den beschriebenen Experimenten gerecht werden kann³⁾.

Da bei der Zertrennung eines Moleküls in ein normales Atom und ein angeregtes, das H_{α} emittiert, die Relativenergie der auseinanderfahrenden Atome schon 0,3 bis 0,6 Volt betragen kann, so ist für den Prozeß der Zerlegung eines Moleküls in ein Atomion, ein Atom und ein Elektron zu erwarten, daß die Zerfallsprodukte sich mit einem merklichen Betrag an kinetischer Energie relativ zueinander trennen werden. Daher scheint die Hoffnung gering geworden zu sein, direkt aus Messungen der Ionisierungsspannung des Wasserstoffs die Dissoziationsarbeit desselben ermitteln zu können. Deshalb wollen wir auf die verschiedenen Versuche solcher Deutungen nicht näher eingehen und nur ein bemerkenswertes Resultat von OLSON und GLOCKLER⁴⁾ erwähnen. Diese Autoren finden in ihren Kurven außer drei kritischen Potentialen, die sie als Anregungsspannung des Moleküls bezeichnen, fünf zum Teil recht schwache Knicke bei Voltwerten, die gleich den Anregungsspannungen des zweiten bis sechsten Gliedes der Lymanserie sind, zuzüglich eines Betrages von 3,7 Volt, der gut mit der Arbeit zur Dissoziation des Wasserstoffmoleküls nach LYMAN übereinstimmt. Interessant ist im Zusammenhang mit der Arbeit von BLACKETT und FRANCK, daß ein Knick, der dem ersten Glied der Lymanserie entspricht, fehlt, wofür die Autoren damals keine Deutung hatten. Bedenklich ist bei dieser Untersuchung, daß die übrigen drei kritischen Potentiale mit keinem der sonst im Wasserstoff beobachteten übereinstimmen. Man könnte daher den Verdacht haben, daß die Knicke durch Anregung freier Atome entstanden sind, und daß [s. auch die Kritik von COMPTON und MOHLER⁵⁾] die Korrektur für die gesamte Voltskala nicht richtig bestimmt ist. Für eine wirkliche Messung der Dissoziationsarbeit des Wasserstoffs durch Elektronenstoßversuche möchten wir vorerst diese Resultate nicht halten. Auch die Versuche, aus der Ionisierungsstufe bei 16,1 Volt einen Maximalwert für die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffmoleküls auszurechnen, halten wir für verfehlt. Sie schließen an die Resultate der Untersuchungen der Stoßprodukte durch e/m -Bestimmungen an, auf die wir nunmehr näher eingehen müssen. Wir verweisen dazu auf die Beschreibung der Apparatur von SMYTH in Ziff. 11 sowie auf das ebenfalls dort

¹⁾ F. HORTON u. A. C. DAVIES, Phil. Mag. Bd. 46, S. 872. 1923; E. GEHRCKE u. E. LAU, Sitzber. d. Berl. Akad. 1922, S. 453; 1923, S. 242; Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 673. 1925.

²⁾ H. SCHÜLER u. K. L. WOLF, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 42. 1925.

³⁾ In einer nach Niederschrift dieses Kapitels erschienenen Arbeit erklären SCHÜLER und WOLF (ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 477. 1926) die Beschränkung des Auftretens des kontinuierlichen Spektrums auf das Gebiet des Kathodenstrahlbündels durch die Annahme, daß die Wiedervereinigung nur in dem Gebiet stattfinden könne, in dem das elektrische Feld der Elektronen wirksam sei, da ein äußeres Feld nicht vorhanden ist. Da aber freie Atome sofort aus dem Beobachtungsraum entführt worden sind, ist es nicht einzusehen, woher hinreichend viele Atome in der Bahn der Kathodenstrahlen stammen.

⁴⁾ A. R. OLSON u. G. GLOCKLER, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 9, S. 122. 1923.

⁵⁾ K. T. COMPTON u. F. L. MOHLER, Critical Potentials. Bull. Nat. Res. Council. Bd. 9. 1924.

abgebildete Beispiel von Kurvenzügen. Unter Vermeidung von Sekundäreffekten durch Zusammenstöße erhalten alle Autoren, die mit dieser Methode arbeiten, Kurven vom Typ der *A*-Kurve der Abb. 44, aus der deutlich hervorgeht, daß der praktisch allein vorkommende Primärprozeß die Bildung von H_2^+ -Molekülen ist. Die Mindestspannung, bei der das diesen Ionen entsprechende Maximum auftritt, bestimmen HOGNESS und LUNN durch Eichung der Apparatur mit He zu 16 Volt. Auch die Maxima, die bei höheren Drucken auftreten, um bei ganz hohen, wie im Falle der Kurve *B*, das Bild ganz zu beherrschen, fangen von 16 Volt an, sich bemerkbar zu machen. Nur KALLMAN und BREDIG¹⁾ halten es jedoch noch für nicht ausgemacht, ob nicht das Maximum, das in der Kurve mit H_{2-1}^+ bezeichnet wird, erst bei etwas höheren Voltwerten in Erscheinung tritt (das Maximum H_{3-1}^+ tritt bei ihnen nicht auf). Aus der Abhängigkeit des Verhältnisses der Intensität der vier Maxima zueinander von Druck und der Stärke der beschleunigenden und verzögernden Felder schließen SMYTH und HOGNESS und LUNN, daß die Ionen H^+ , H_2^+ , H_{2-1}^+ und H_{3-1}^+ vollkommen sekundär gebildet werden, während KALLMANN und BREDIG nach ihren Kurven vermuten, daß H^+ zum Teil auch primär gebildet wird. Die Resultate der Arbeit von BLACKETT und FRANCK machen diese letztere Auffassung sehr wahrscheinlich. Als Mindestenergie zur Anregung dieses Prozesses muß man den Wert 17,3 bis 17,8 Volt erwarten, der sich nach der Gleichung

$$J_H + D_{H_2} = 13,6 + 3,7 \text{ (bis 4,2) } = 17,3 \text{ (bis 17,8) Volt}$$

nach den oben angegebenen Zahlenwerten für die Ionisierungsspannung des Atoms und die Dissoziationsarbeit des Moleküls berechnet. Da beim Zerfall in normale und angeregte Atome die Zerfallsprodukte mit Relativenergie auseinanderfahren, wird man, wie erwähnt, das gleiche Verhalten erst recht für den Zerfall in ein Atomion, ein Atom und ein Elektron erwarten und daher zur Auffassung kommen, daß der Prozeß eine noch etwas größere Energie verbrauchen wird. Das Auftreten von H^+ -Ionen schon von 16 Volt Beschleunigungsspannung der Elektronen an widerspricht dieser Auffassung nicht (wie z. B. SMYTH annimmt), da die positiven Ionen ja eine recht stattliche kinetische Energie durch Anbringung der elektrischen Felder bekommen, die zur e/m -Bestimmung benutzt werden. Molekülionen mit großer kinetischer Energie können naturgemäß bei Zusammenstößen zerfallen. Auf die Maxima H_{2-1}^+ und H_{3-1}^+ sind wir bei Besprechung der Methode schon eingegangen. Sie sind durch Ionen hervorgerufen, die als H_2^+ - oder H_3^+ -Ionen beschleunigt und als H^+ -Ionen im Magnetfeld abgelenkt werden. Sie haben also, nachdem sie ihre Geschwindigkeit erhalten haben, einen Dissoziationsprozeß durchgemacht. Nach SMYTH und HOGNESS und LUNN entsteht diese Dissoziation durch Stöße. Auffällig ist dabei, daß Stöße in anscheinend nicht geringer Zahl vorkommen, die Dissoziation hervorrufen, ohne die Geschwindigkeit und Richtung der Zerfallsprodukte wesentlich zu beeinflussen. BLACKETT und FRANCK halten diesen Effekt für eine Analogie zu der durch Elektronenstoß hervorgerufenen Überführung des Elektronensystems des stabilen Moleküls in das instabile. Da nach der obigen Energiebilanz etwa 2 Volt aus der Translationsenergie entnommen und in Dissoziationsenergie umgesetzt werden müssen, sollte ein Dissoziationsprozeß, der ohne wesentlichen Impulsaustausch stattfindet, nur bei positiven Ionen vorkommen, die durch das Feld schon eine kinetische Energie bekommen haben, die groß gegen 2 Volt ist. Diese Bedingung scheint in den betreffenden Versuchen erfüllt zu sein. KALLMANN und BREDIG halten nach ihren Kurven auch einen spontanen Zerfall des H_2^+ -Ions für möglich. In diesem Falle, den wir nicht für

¹⁾ H. KALLMANN u. M. BREDIG, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 736. 1925.

wahrscheinlich halten, müßte das H_2^+ -Ion die Zerfallsenergie schon bei seiner Bildung empfangen haben. Falls das Gebilde durch 16-Voltstrahlen erzeugt ist, geht das nach obigen Betrachtungen nicht, denn es scheint nach den thermischen Untersuchungen ganz ausgeschlossen zu sein (wie es viele Autoren und auch SMYTH und HOGNESS und LUNN tun), dem Wasserstoff eine Dissoziationsarbeit von nur 2,4 Volt, die etwa gleich der des Chlors wäre, zuzuschreiben. Da aber bei den in Frage kommenden Versuchen höhere Elektronengeschwindigkeit zur Erzeugung der Ionen verwandt wurde, ist es denkbar, daß ein metastabil angeregtes Molekülion gebildet wurde, das bei Störungen zerfällt. Auch normale H_2^+ -Ionen, die durch 16-Voltstrahlen gebildet werden, sollten, wie aus der theoretischen Einleitung des Kapitels folgt, Kernschwingungsenergie als innere Energie erhalten, da die Bindung des Molekülions sicher wesentlich schwächer ist als die des normalen Moleküls. Letzteres ist aus der Abschattierung der Banden des Wasserstoffspektrums zu entnehmen. Leider genügt im übrigen die Analyse des Viellinienspektrums bisher nicht, um wesentliche Schlüsse für die Stoßprozesse daraus zu ziehen, und leider sind auch die Versuche, aus Modellvorstellungen etwas über die Bindungs- und Anregungsenergien zu erfahren, bisher gescheitert. Die Berechnungen des Baues des Molekülions, die PAULI und NISSEN gemäß der „klassischen“ Quantentheorie ausgeführt haben, führen zu falschen Werten der Ionisierungsspannung. Nach den Vorstellungen der neuen Quantenmechanik ist das verständlich. Wir erwähnen diese Tatsache, da oft in den experimentellen Arbeiten das Pauli-Nissenmodell zum Vergleich herangezogen wird.

Anmerkung bei der Korrektur: Die Kenntnisse über die Konstitution des Wasserstoffmoleküls sind durch eine soeben erschienene Arbeit von ENOS E. WITMER¹⁾ so wesentlich bereichert worden, daß in einem Zusatz bei der Korrektur hierüber kurz berichtet werden muß.

WITMER hat in Aufnahmen eines im Schumanngebiet liegenden Bandenspektrums des Wasserstoffs, die LYMAN vorgenommen hat, eine Bandenkonvergenz gefunden. Hieraus geht hervor, daß zwischen der Beeinflussung des Wasserstoffs durch Elektronenstoß und durch Strahlungsprozesse eine viel stärkere Analogie besteht, als sie BLACKETT und FRANCK angenommen hatten, und ferner ergibt sich nunmehr die Möglichkeit, auch für Wasserstoff die Dissoziationsarbeit (bisher nur angenähert) auszurechnen. LYMAN hat in einem Gemisch von viel Argon und wenig Wasserstoff einen sehr einfachen Bandenzug des Wasserstoffviellinienspektrums erhalten, der sich von etwa 1050 bis etwa 1650 Å, also von kurzen zu langen Wellenlängen hin erstreckt und in dem man (wie z. B. bei dem obenerwähnten Fluoreszenzbandenzug des Jods) die Absolutwerte der Energie eines Schwingungsquants und den Gang derselben mit der Quantenzahl direkt ablesen kann. Die kurzwelligste Bande führt von einem angeregten Zustand zum nichtschwingenden Normalzustand, die zweite Bande zum Normalzustand mit der Schwingungsquantenzahl 1 usw. Da beim 11. Schwingungsquant der Energiewert schon auf weniger als auf die Hälfte abgesunken ist, so läßt sich auf die Wellenlänge, bei der eine Konvergenzstelle liegen muß, mit ziemlicher Genauigkeit extrapolieren und aus der Summe die Schwingungsquanten die Dissoziationsarbeit entnehmen. Sie liegt zwischen 4,5 und 4,1 Volt, stimmt also mit dem Wert von ISNARDI (a. a. O.) am besten überein. Man wird ferner mit WITMER annehmen, daß der Anfangszustand, von dem aus der Bandenzug emittiert wird, das nichtschwingende Molekül im ersten Anregungszustand ist. Dann ist die Anregungsspannung für den ersten Elektronensprung des Moleküls 11,61 Volt. Den Grund, daß in einem Gemisch von viel Argon und wenig Wasserstoff nur dieser Anfangszustand für die Emission des Bandenzugs

¹⁾ E. E. WITMER, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 12, S. 238. 1926.

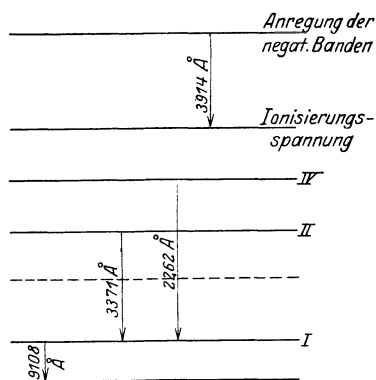
in Frage kommt, möchten wir (etwas abweichend von WITMER) in erster Linie darin sehen, daß ursprünglich stärker schwingende Wasserstoffmoleküle bei Zusammenstößen mit Argon ihre Schwingungsenergie abgeben, ehe sie emittieren. Ein solcher Prozeß entspricht durchaus anderen Beobachtungen über die Häufigkeit der Stöße zweiter Art. WITMER versucht ferner in der genannten Arbeit aus der ersten Anregungsstufe und den Resultaten von GLITSCHER über die Intensitätsverteilung im sichtbaren Viellinienspektrum ein Elektronentermschema des Wasserstoffmoleküls aufzustellen. Diese Resultate scheinen uns vorläufig noch recht unsicher.

Kombiniert man das LYMANsche Spektrum mit einer Abbildung des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums, die sich in einer ebenfalls jetzt erschienenen Arbeit von LEIFSON¹⁾ findet, so sieht man, daß das obenerwähnte kontinuierliche Spektrum sich an die von WITMER extrapolierte Bandenkonvergenzstelle anschließt. Damit kann wohl die Vorstellung von BLACKETT und FRANCK über das Zustandekommen dieses Spektrums als bewiesen gelten. Fallen muß aber, wie schon erwähnt, die Vorstellung, daß zu einer Emission erst eine Umwandlung in ein unecht gebundenes Molekül durch Elektronenstoß notwendig sei.

31. Stickstoff. Auch am Stickstoffmolekül sind vielfach kritische Potentiale bestimmt worden. Wir werden hier vor allem solche Untersuchungen besprechen, bei welchen gleichzeitig spektroskopische Beobachtungen angestellt wurden. In Stickstoffspektren sind mehrere Bandensysteme in dem oben erläuterten Sinne bekannt²⁾, die also je zu einem bestimmten Elektronensprung des Moleküls mit allen möglichen Änderungen der Schwingungs- und Rotations-

quantenzahlen gehören. Nach BIRGE³⁾ ist der Elektronenendzustand für die Emission der sog. zweiten und vierten positiven Gruppe gemeinsam und übereinstimmend mit dem Anfangszustand der ersten positiven Gruppe. (Die sog. dritte positive Stickstoffgruppe gehört nicht dem N_2 an, sondern dem NO .)

In Abb. 47 sind nach H. SPONER⁴⁾ einige der Terme mit der Schwingungsquantenzahl Null aufgezeichnet. Übergänge zwischen diesen Termen (bzw. genauer Termgruppen, entsprechend den verschiedenen Werten der Rotationsquantenzahl) ergeben jeweils die Nullbande eines Bandensystems; in Abb. 47 sind die Nullbanden der ersten, zweiten und vierten positiven Gruppe eingezeichnet. H. SPONER hat nach der Methode von HERTZ die Emission der Nullbande der zweiten positiven Gruppe von $13,0 \pm 0,3$ Volt. an festgestellt. Man kann danach aus den spektroskopischen Daten auch die Energien für den unteren Zustand der zweiten und vierten sowie ferner der ersten und für den oberen Zustand der vierten Gruppe berechnen.



Normal-
zustand

Abb. 47. Termschema des N_2 -Moleküls.

¹⁾ S. W. LEIFSON, *Astrophys. Journ.* Bd. 63, S. 73. 1926.

²⁾ Vgl. P. HEURLINGER, *ZS. f. Phys.* Bd. 1, S. 82. 1920; E. HULTHÉN u. G. JOHANSSON, ebenda Bd. 26, S. 308. 1924; R. MECKE u. P. LINDAU, *Phys. ZS.* Bd. 25, S. 277. 1924; P. LINDAU, *ZS. f. Phys.* Bd. 26, S. 343. 1924.

³⁾ R. T. BIRGE, *Phys. Rev.* Bd. 23, S. 294. 1924; *Nature* Bd. 114, S. 642. 1924.

⁴⁾ H. SPONER, *ZS. f. Phys.* Bd. 34, S. 622. 1925.

DUNCAN¹⁾ hat nach ähnlichem Verfahren die Anregungsspannungen der ersten, zweiten und vierten positiven Gruppe bestimmt. Die Ergebnisse sind

$$9,5 \pm 0,5; 12,0 \pm 0,5; 15,0 \pm 0,5 \text{ Volt.}$$

Man erkennt nahe Übereinstimmung mit den aus Abb. 47 zu ersehenden spektroskopisch bestimmten Differenzen bzw. nach H. SPONER festgelegten Absolutwerten der Terme²⁾. DUNCAN hat ferner Anregungspotentiale von drei weiteren Bandensystemen bestimmt, die er als fünfte bis siebente positive Stickstoffgruppe bezeichnet. Nach BIRGE³⁾ ist jedoch seine siebente positive Gruppe die sog. vierte positive Kohlenstoffgruppe, die dem CO zugehört, und seine fünfte positive Gruppe wahrscheinlich die zumeist dem CO₂ zugeschriebene dritte positive Kohlenstoffgruppe. Das für diese letzte bestimmte Anregungspotential ist $10,0 \pm 0,5$ Volt; für das von DUNCAN als sechste positive Gruppe bezeichnete System wurden $15,5 \pm 0,5$ Volt gefunden.

Ältere Elektronenstoßuntersuchungen⁴⁾ in N₂-Gas, bei denen Energieverluste der Elektronen oder lichtelektrisch ausgelöste Sekundärströme untersucht wurden, haben unterhalb der Ionisierung kritische Potentiale ergeben, die als Anregungsspannungen der in Abb. 47 mit 7,9 und 9,3 Volt bezeichneten Terme bzw. der zugehörigen Termgruppen für verschiedene Schwingungsquantenzahlen angesehen werden können. Es ist dabei zu bedenken, daß man bei den nicht-spektroskopischen Elektronenstoßmessungen natürlich im allgemeinen nicht die reinen Elektronenterme, sondern die Maxima der entsprechenden Absorptionsgebiete fassen wird.

Außerdem wurde eine Ionisierung bei 16 bis 17 Volt festgestellt. Wir erwähnen insbesondere die Werte von BRANDT: 16,9; MOHLER und FOOTE: 16,9; MACKAY: 16,3. Die übrigen Messungen gaben Zahlen, die um die angegebenen schwanken. Außerdem wurde eine Ionisierung bei 16 bis 17 Volt festgestellt. Bei dieser Spannung werden, wie SMYTH⁵⁾ vermittels e/m -Bestimmung der Ionen gezeigt hat, Molekülionen N₂⁺ gebildet.

Oberhalb dieser Ionisierungsspannung liegt das Anregungspotential der negativen Stickstoffbanden; WIEN⁶⁾ hat durch Untersuchung der Ablenkung von im Vakuum verlaufenden Stickstoffkanalstrahlen durch elektrische Felder sichergestellt, daß diese negativen Banden, wie seit langem vermutet wurde, einem positiven Ion angehören, während der Träger der positiven Banden elektrisch neutral ist. H. SPONER hat die Anregungsspannung der Nullbande λ 3914 der negativen Gruppe nach der HERTZschen Methode zu 19,6 Volt bestimmt. Zwar gibt WITMER⁷⁾ an, daß diese Bande auch bei 19 Volt zu erhalten sei, doch ist dieser Wert wohl weniger genau. Nimmt man an, daß der Endzustand der

¹⁾ D. C. DUNCAN, *Astrophys. Journ.* Bd. 62, S. 145. 1925. Vgl. auch O. S. DUFFENDACK u. D. C. DUNCAN, *Phys. Rev.* Bd. 23, S. 295. 1924; O. S. DUFFENDACK, *Astrophys. Journ.* Bd. 61, S. 209. 1925.

²⁾ Bezüglich der vorhandenen Abweichungen vgl. auch R. T. BIRGE, *Nature* Bd. 117, S. 81. 1926.

³⁾ R. T. BIRGE, *Nature* Bd. 117. 1926.

⁴⁾ F. S. GOUCHER, *Phys. Rev.* Bd. 8, S. 561. 1916; L. u. E. BLOCH, *C. R.* Bd. 170, S. 1380. 1920; G. STEAD u. B. S. GOSSLING, *Phil. Mag.* Bd. 40, S. 413. 1920; P. E. BOUCHER, *Phys. Rev.* Bd. 19, S. 189. 1922.; F. M. BISHOP, ebenda Bd. 10, S. 244. 1917; C. G. FOUND, ebenda Bd. 16, S. 41. 1920; E. BRANDT, *ZS. f. Phys.* Bd. 8, S. 32. 1921; F. L. MOHLER u. P. D. FOOTE, *Bur. Standards Nr. 400.* 1920; C. A. MACKAY, *Phil. Mag.* Bd. 46, S. 828. 1923; *Phys. Rev.* Bd. 24, S. 319. 1924; H. D. SMYTH, *Phys. Rev.* Bd. 14, S. 409. 1919; B. DAVIS u. F. S. GOUCHER, ebenda Bd. 13, S. 1. 1919. J. FRANCK u. G. HERTZ, *Verh. d. D. Phys. Ges.* Bd. 15, S. 34. 1913. F. MAYER, *Ann. d. Phys.* Bd. 45, S. 1. 1914.

⁵⁾ H. D. SMYTH, *Proc. Roy. Soc. London (A)* Bd. 104, S. 121. 1923.

⁶⁾ W. WIEN, *Ann. d. Phys.* Bd. 69, S. 331. 1923.

⁷⁾ E. E. WITMER, *Phys. Rev.* Bd. 26, S. 780. 1925.

Emission der negativen Gruppe der Grundzustand des N_2^+ ist, so erhält man daraus als Ionisierungsspannung des N_2 -Moleküls (notwendige Energie zur Überführung des nichtschwingenden N_2 in nichtschwingendes N_2^+ plus Elektron) 16,5 Volt in befriedigender Übereinstimmung mit den früheren direkten Messungen. Daß diese zumeist etwas größere Werte liefern als die soeben definierte Ionisierungsenergie, ist leicht verständlich, da dem N_2^+ stets etwas Schwingungsenergie erteilt werden wird.

BRANDT und SMYTH haben noch zwei höhere Ionisierungsspannungen des N_2 gefunden. Die Werte sind

BRANDT: 24,6; 29,9;

SMYTH: 24,1; 27,7.

Von BRANDT sind die Absolutwerte durch Eichung mit He bestimmt und deshalb um 0,8 Volt zu korrigieren, was hier geschehen ist (vgl. Ziff. 13)¹⁾. SMYTH hat die erste Ionisierungsspannung gleich 16,9 Volt angenommen und die übrigen Zahlen auf diesen Wert bezogen. Nach SMYTH werden bei der höchsten Spannung (27,7) zum ersten Male Atomionen N^+ primär gebildet. Für 24,1 Volt erschloß SMYTH nach dem gefundenen e/m das Auftreten von N^{++} ; nach seinen inzwischen beim H_2 gemachten Erfahrungen (vgl. Ziff. 30) nimmt er jedoch an, daß in Wahrheit hier ein lockeres N_2^+ entsteht, das bei Zusammenstößen mit Molekülen in N und N^+ zertrennt wird. Dies wird gestützt durch Untersuchungen von HOGNESS und LUNN²⁾, die jedoch zu dem Schluß kommen, daß auch bei dem dritten Ionisierungspotential keine Atomionen primär gebildet werden. Die endgültige Klärung dieser Frage bleibt abzuwarten.

Negative Ionen N_2^- sind von SMYTH und von HOGNESS und LUNN gefunden worden, doch nur in sehr geringer Menge. Da normaler Stickstoff keine merkliche Elektronenaffinität hat, wie aus Untersuchungen über Ionenbeweglichkeit hervorgeht, kann man kaum annehmen, daß diese Ionen durch Anlagerung an ein N_2 -Molekül im Grundzustand entstehen. Man könnte vermuten, daß eine angeregte (metastabile) Form des N_2 eine Elektronenaffinität besitzt; vielleicht sind auch die angeblichen N_2^- in Wahrheit Ionen einer Verunreinigung (etwa NO).

In der Gegend von 70 Volt scheint nach Beobachtungen verschiedener der schon genannten Verfasser ein weiteres Potential zu liegen, das mit dem Auftreten eines Linienspektrums zusammenhängt und sich unter Umständen mit sehr hellem Leuchten bei verstärkter elektrischer Leitfähigkeit des Gases bemerkbar macht.

LANGMUIR³⁾ hat aus dem Fehlen jeder Dissoziation bei Untersuchung nach seinem beim Wasserstoff angewandten Verfahren (Änderung des Wärmeleitvermögens in der Umgebung eines hochoberhitzten Wolframdrahtes) geschlossen, daß die Dissoziationsarbeit des N_2 größer als 10 Volt sei. Nach theoretischen Schätzungen von EUCKEN soll sie sogar noch wesentlich höher liegen. Eine solche Größe der Dissoziationsenergie macht verständlich, wie H. SPONER (a. a. O.) und ausführlicher K. T. COMPTON⁴⁾ erläutert haben, daß MERTON und PILLEY⁵⁾ unter gewissen Bedingungen in einem Gemisch He — N_2 das Linienspektrum des N anregen konnten, in A — N_2 dagegen nicht. Das metastabile He (19,8 bzw. 20,5 Volt) besitzt Energie genug, die N_2 bei Zusammenstößen zu dissoziieren, das metastabile A (11,5 Volt) dagegen nicht. Die Dissoziationsenergie muß also

¹⁾ Diese Korrektur ist auch bei dem obengenannten Wert von BRANDT für die Ionisierungsspannung angebracht.

²⁾ T. R. HOGNESS u. E. G. LUNN, Phys. Rev. Bd. 26, S. 792. 1925.

³⁾ J. LANGMUIR, a. a. O. Fußnote 5, S. 750.

⁴⁾ K. T. COMPTON, Phil. Mag. Bd. 50, S. 512. 1925.

⁵⁾ T. R. MERTON u. J. G. PILLEY, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 107, S. 411. 1925.

zwischen 11,5 und 20,5 Volt liegen. H. SPONER kommt zu dem Ergebnis, daß sie sehr nahe bei der unteren der angegebenen Grenzen liegen müsse, zum mindesten aber unterhalb 13,0 Volt.

Von 24 Volt an werden die N_2 -Moleküle in N und N^+ zerlegt, wofür die Energie nach dem Ergebnis von SMYTH größtenteils durch das stoßende Elektron geliefert werden muß, denn die Zertrennung des bei etwa 24 Volt gebildeten instabilen N_2^+ in N und N^+ darf gewiß nur wenig Energie erfordern, da sonst das Weiterfliegen der N mit unveränderter Richtung und Geschwindigkeit unverständlich wäre. Wenn die dabei entstehenden N und N^+ im Grundzustand sind, so muß demnach die Dissoziationsenergie von N_2 , vermehrt um die Ionisierungsenergie des N , ungefähr 24 Volt betragen¹⁾; mit 11,5 Volt Dissoziationsarbeit würde man etwa 12,5 Volt als Ionisierungsspannung des N -Atoms erhalten, während nach dem Spektrum des N dieser Wert 12,2 Volt zu sein scheint (vgl. Ziff. 18). Andererseits wäre der Überschuß von etwa 24 Volt über 16,5 als Dissoziationsarbeit des N_2^+ anzusehen. Daß man so eine kleinere Dissoziationsarbeit für N_2^+ als für N_2 erhält, ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die Schwingungsquanten des N_2 mit wachsender Elektronenanregung kleiner, die Bindung der Atome also lockerer wird.

Die von SPONER a. a. O. angegebene obere Grenze für die N_2 -Dissoziation ist aus Beobachtungen über das Verhalten des „aktiven“ Stickstoffs gewonnen. E. P. LEWIS²⁾ entdeckte 1900 in einem mit Stickstoff gefüllten Entladungsrohre ein Nachleuchten nach dem Durchgang einer kondensierten Entladung. Dieses Nachleuchten ist später von verschiedenen Verfassern weiter untersucht worden. Schon STRUTT (LORD RAYLEIGH), der ihm eine Reihe von Arbeiten³⁾ gewidmet hat, vermutete, daß das Nachleuchten durch eine Vereinigung von N -Atomen zu N_2 -Molekülen veranlaßt sei; doch hat er diese Annahme später wieder aufgegeben. Seine ursprüngliche Vermutung wird, wie H. SPONER ausführt, durch die in vorangehender Ziffer besprochenen Erfahrungen von WOOD und BONHOEFFER über den einatomigen Wasserstoff wieder wahrscheinlicher gemacht. Eine Vereinigung von Stickstoffatomen zu Molekülen ist nicht bei gewöhnlichen Stößen, sondern nur bei den seltenen Dreierstößen möglich; es wird danach verständlich, daß die völlige Vereinigung der N zu N_2 unter Umständen verhältnismäßig große Zeiten erfordern kann. Jedoch sind, wie zuerst TIEDE und DONCKE⁴⁾ zeigten, Spuren von Verunreinigungen (etwa O_2) zur Erzeugung des Nachleuchtens nötig; offenbar verhindern diese, wie beim Wasserstoff, die Vereinigung der Atome an den Gefäßwänden. Stoßen in einem Dreierstoß ein N_2 -Molekül und zwei N -Atome zusammen, die sich dabei zu einem Molekül vereinigen, so wird der Fall eintreten können, daß die gesamte durch die N_2 -Bildung freigewordene Energie (deren kinetischer Anteil bei normalen Temperaturen natürlich zu vernachlässigen ist) in einem der nach dem Stoß vorhandenen N_2 -Moleküle als Anregungsenergie enthalten ist. Aus dem Umstand, daß die Nullbande der zweiten positiven Gruppe des N_2 im Nachleuchten nicht festzustellen ist, schließt H. SPONER, daß die Dissoziationsenergie kleiner als 13 Volt sei; das starke Auftreten von solchen Banden der ersten positiven Gruppe, die etwa 11,4 Volt als Anregungsenergie besitzen, spricht nach H. SPONER dafür, daß die Dissoziationsenergie nahe bei diesem Werte liegt. Freilich wird man diese letztere Schlußweise nur dann als berechtigt anerkennen können, wenn man es für besonders wahr-

1) H. SPONER, Naturwissensch. Bd. 14, S. 275. 1926.

2) E. P. LEWIS, Astroph. Journ. Bd. 12, S. 8. 1900; Bd. 20, 49, 1904.

3) Siehe z. B. R. J. STRUTT, Proc. Roy. Soc. London (A), Bd. 85, S. 219. 1911; Bd. 86, S. 56, 262. 1911.

4) E. TIEDE u. DONCKE, Chem. Ber. Bd. 46, S. 4065. 1913; Bd. 47, S. 801. 1914.

scheinlich hält, daß in der erläuterten Weise das eine der beiden Moleküle die ganze Energie aufnimmt.

32. Sauerstoff. Ultraviolette Absorptionsbanden des O_2 -Moleküls sind von FÜCHTBAUER und HOLM gemessen und von KRATZER analysiert worden. Wie wir durch briefliche Mitteilung von H. SPONER und R. T. BIRGE erfahren, ist kürzlich in Berkeley eine Bandenkonvergenzstelle aufgefunden, deren Grenzfrequenz etwa 7,1 Volt entspricht¹⁾. Es kann also mit dieser Energie das O_2 -Molekül in zwei Atome zerlegt werden, die nach dem Termschema des Atoms beide praktisch die Energie des Normalzustandes des Atoms haben müssen; über diesem Zustand liegen zunächst nur zwei ihm eng benachbarte (metastabile) Terme; die dann folgende nächste Anregungsstufe ist etwa 9,1 Volt höher. Man hat also praktisch den obigen Betrag von etwa 7,1 Volt als Dissoziationsenergie des O_2 anzusehen.

Aus elektrischen Messungen bestimmte kritische Potentiale sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Ältere Untersuchungen⁶⁾ schienen in der Gegend von 9 Volt eine Ionisierung zu ergeben, die jedoch später nicht bestätigt ist.

Tabelle 21. Kritische Potentiale des O_2 .

Anregung	Ionisierung
7,9	$15,5 \pm 0,5^2)$
8,0	$14,0^3)$
	$12,6; 16,1^4)$
	$15,5; 22,5; 23^5)$

SMYTH hat die Bedeutung der von ihm gemessenen Ionisierungen durch e/m -Bestimmung festgestellt. Bei 15,5 Volt wird O_2^+ gebildet; bei 22,5 ein instabiles, in O und O^+ zerfallendes O_2^+ (scheinbares O^{++}). Von 23 Volt an fand er O^+ , wobei wohl nicht sicher ist, daß diese beiden letzteren Potentiale wirklich verschieden sind. Da die Ionisierungsspannung des O-Atoms (13,6 Volt), vermehrt um die obige Dissoziationsarbeit des O_2 , nur 20,7 Volt ergibt, vermutet H. SPONER⁷⁾ (vgl. die bei Stickstoff ausgeführten Überlegungen), daß der von SMYTH gemessene Wert 22,5 etwas zu hoch liegt.

Neue Messungen von HOGNESS und LUNN stützen, wie uns Herr HOGNESS brieflich mitteilt, diese Vermutung. HOGNESS und LUNN fanden von 20 ± 1 Volt an O^+ -Ionen; da das Verhältnis der gebildeten O^+ und O_2^+ vom Druck unabhängig ist, kann man nicht zweifeln, daß die O^+ -Ionen primär gebildet werden. Das Potential für die Bildung von O_2^+ bestimmten HOGNESS und LUNN gleichfalls etwas niedriger als SMYTH, nämlich als 13 ± 1 Volt. Da, wie oben erwähnt, das O_2 -Molekül eine Bandenkonvergenz besitzt, also durch Licht und um so mehr durch Elektronenstoß in ein normales und ein angeregtes Atom zerlegt werden kann, so ist verständlich, daß — im Gegensatz zum Verhalten des N_2 -Moleküls — auch eine Zerlegung in ein normales Atom und ein Ion häufig eintritt⁸⁾.

33. Halogene. Die Halogenmoleküle gehören, wie in Ziff. 20 ausgeführt ist, zu den Verbindungen, die in den Absorptionsspektren Bandenkonvergenzstellen im sichtbaren Spektralgebiet besitzen. Ihre Lage für Cl_2 , Br_2 , J_2 ist aus der nachfolgenden Tabelle 22 zu entnehmen.

Wie ebenfalls in Ziff. 20 erwähnt, wird man zu der Annahme geführt, daß bei Bestrahlung mit Licht der Bandenkonvergenzstelle eine Dissoziation

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Die Schlußfolgerungen von SPONER und BIRGE stützen sich auf die inzwischen erschienene Arbeit von S. W. LEIFSON, Astrophys. Journ. Bd. 63, S. 73. 1926.

²⁾ F. L. MOHLER u. P. D. FOOTE, Scient. Pap. Bureau of Stand. Nr. 400. 1920.

³⁾ P. E. BOUCHER, Phys. Rev. Bd. 19, S. 189. 1922.

⁴⁾ C. A. MACKAY, Phys. Rev. Bd. 24, S. 319. 1924; Phil. Mag. Bd. 46, S. 828. 1923.

⁵⁾ H. D. SMYTH, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 105, S. 116. 1924.

⁶⁾ A. L. HUGHES u. A. A. DIXON, Phys. Rev. Bd. 10, S. 495. 1917; F. M. BISHOP, Phys. Rev. Bd. 10, S. 244. 1917.

⁷⁾ H. SPONER, Naturwissensch. Bd. 14, S. 275. 1926.

⁸⁾ Weitere Literatur zu Ziffer 32: L. L. LOCKROW, Phys. Rev. Bd. 23, S. 553. 1924. J. FRANCK u. G. HERTZ. Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 34, 1913.

in ein normales und ein im metastabilen 2^2P_1 -Zustand befindliches Atom hervorgerufen wird. Daher sind in der Tabelle 22 die thermisch bestimmten Dissoziationsarbeiten und die nach dem in Ziff. 20 angegebenen Verfahren berechneten angeführten Werte der Termaufspaltung angegeben¹⁾. Ihre Summe stimmt innerhalb der zu erwartenden Genauigkeit mit den Zahlenwerten der Spalte überein. Die der Berechnung zugrunde liegende Hypothese wird

Tabelle 22. Energetische Daten für die Halogenmoleküle.

Gas	Bandenkonvergenz	Thermische Dissoziationsarbeit	Theoretische Termdifferenz $2^2P_2 - 2^2P_1$
Cl ₂	$\lambda = 4995 \text{ \AA} \infty 2,469 \text{ Volt}^2)$	$57 \pm 2 \text{ kcal}^4)$	0,9
Br ₂	$\lambda = 5107 \text{ \AA} \infty 2,415 \text{ Volt}^2)$	$46,2 \text{ kcal}^4)$	0,5
J ₂	$\lambda = 4785 \text{ \AA} \infty 2 577 \text{ Volt}^3)$	$34,5 \text{ kcal}^5)$	0,1

stark gestützt durch die von DYMOND⁶⁾ gefundene Tatsache, daß die Möglichkeit, Molekülfluoreszenz anzuregen, beim Jod jäh bei Überschreiten der Bandenkonvergenzstelle aufhört. Zwischen $\lambda = 2000 \text{ \AA}$ und 1849 \AA ist ein zweites Absorptionsspektrum des molekularen Jods gelegen, das ultraviolette Molekülfluoreszenz ergibt⁷⁾. Bei Chlor ist eine Fluoreszenz im sichtbaren Spektralgebiet bisher vergeblich gesucht, bei Brom findet WOOD eine ganz schwache Andeutung. Die Absorption dieser Gase ist im Sichtbaren viel schwächer als die des Jods, sie beginnt nicht sehr weit vor der Bandenkonvergenz und wird durch kürzere Wellenlängen wesentlich stärker⁸⁾ (beim Jod ist die stärkste Absorption eben hinter der Bandenkonvergenzstelle gelegen). Im ferneren Ultraviolett sind die Spektren von Brom und Chlor noch nicht näher untersucht. Man wird danach für Elektronenstoßversuche aus dem Spektrum hauptsächlich auf zwei Anregungsgebiete zu schließen haben, die dem sichtbaren und dem (beim Jod gefundenen, beim Chlor und Brom aus Analogiegründen vermuteten) ultravioletten Absorptionsgebieten entsprechen. Da für die im Sichtbaren gelegene Absorption die Stärke im Kontinuum nicht weit hinter der Bandenkonvergenzstelle am größten ist, so wird man bei Voltwerten, die etwa der Bandenkonvergenz entsprechen, die erste stärkere Anregungsspannung erwarten; diese Anregung sollte mit Dissoziation der Moleküle einhergehen. Mit dieser Erwartung stimmt gut überein die von FOOTE und MOHLER am Jod gefundene Anregungsspannung von 2,3 Volt und die von diesen Autoren nur in Form eines kurzen Referats veröffentlichte spektroskopische Beobachtung, daß mit wachsender Elektronengeschwindigkeit zuerst die sichtbaren, dann die ultravioletten Banden erscheinen. Ionisation mit gleichzeitig starkem Auftreten

¹⁾ Zusatz bei der Korrektur: L. A. TURNER hat unterdessen (Phys. Rev. Bd. 27, S. 397. 1926) die Bogenspektren der Halogenatome untersucht und die Termdifferenz $2^1P_2 - 2^1P_1$ empirisch sichergestellt. Seine Werte sind in der obigen Reihenfolge: 0,937 Volt, 0,454 Volt und 0,109 Volt. Setzt man diese Werte, die mit den vorausberechneten gut übereinstimmen, in die Rechnung ein, so erhält man die nur aus optischen Daten berechneten Dissoziationsarbeiten: 35,3 kcal für Jod, 45,2 kcal für Brom und für Chlor 56,9 kcal.

²⁾ Nach einer Göttinger Dissert. von KUHN, die noch nicht publiziert ist.

³⁾ R. MECKE, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 104. 1923; P. PRINGSHEIM, ZS. f. Phys. Bd. 5, Bd. 130. 1921.

⁴⁾ WOHL u. KADOW, ZS. f. phys. Chem. Bd. 118, S. 460. 1925.

⁵⁾ M. BODENSTEIN, ZS. f. Elektrochem. Bd. 22, S. 338, 1915.

⁶⁾ E. G. DYMOND, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 553. 1925; vgl. auch K. L. WOLF, ebenda Bd. 35, S. 490. 1926.

⁷⁾ J. C. McLENNAN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 88, S. 289. 1913; Bd. 91, S. 23. 1915. O. OLDENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 1. 1923; Bd. 25, S. 136. 1924.

⁸⁾ H. v. HALBAN u. K. SIEDENTOPF, ZS. f. phys. Chem. Bd. 103, S. 71. 1922.

von Jodatmlinien beobachten sie von 10,5 Volt an. Letzteres spricht für die Entstehung von viel freien Atomen durch den Elektronenstoß.

Tabelle 23. Kritische Potentiale der Halogenmoleküle.

	Anregungen	Ionisierung	Höhere Potentiale
J ₂	2,3 ¹⁾ (Erzeugung sichtbarer Banden)	10,1 ± 0,5 ¹⁾ (Linienpektrum) 10,0 ²⁾ 9,4 ³⁾	21 ¹⁾ (Zweites Linienpektrum; keine Zunahme der Ionisation) 52 ¹⁾
Br ₂		10,0 ⁴⁾ 12,8 ²⁾ 11,3 ⁵⁾	
Cl ₂		8,2 ⁴⁾ 13,2 ²⁾	

Eine Zusammenstellung der für Jodmoleküle gefundenen Werte findet sich in der Tabelle 23; die Werte von FOOTE und MOHLER dürften die zuverlässigsten sein. Die interessanten Beobachtungen von SMYTH und COMPTON, die ebenfalls sehr dafür sprechen, daß mit Anregung und Ionisation beim Jod oft Dissoziation verbunden ist, sind schon in Abschnitt III Ziff. 20 erwähnt.

Chlor und Brom sind durch Elektronenstoß viel weniger untersucht als Jod. Die hier erhaltenen Resultate sind gleichfalls in der Tabelle zusammengestellt.

Über Fluor sind uns keine Untersuchungen bekannt. Insgesamt dürfen die Werte für die Halogene nicht als genau angesehen werden, da wegen der Elektronenaffinität der Gase große Schwierigkeiten der Messung bestehen. Weitere Untersuchungen hierüber sowie über Emission, Absorption und Fluoreszenzspektre sind notwendig, um die Zusammenhänge zu klären⁶⁾.

34. Heteropolare Moleküle. Die von KOSSEL⁷⁾, LEWIS und zum Teil LANGMUIR theoretisch untersuchten und mit zahlreichen Beispielen belegten heteropolaren Moleküle stimmen mit den oben als unechte homöopolare Verbindungen bezeichneten darin überein, daß jedes Elektron nur um einen der Kerne, nicht um beide gemeinsam kreist. Dabei ist jedoch die Anzahl der zu jedem der Kerne gehörigen Elektronen nicht gleich der des normalen Atoms; das Molekül ist nicht eine Zusammenlagerung von zwei Atomen, sondern (im zweiatomigen Fall) von einem positiven und einem negativen Ion, die sich hauptsächlich durch elektrostatische Anziehung zusammenhalten. Daneben kann freilich auch hier die wechselseitige Polarisation der Ionen eine wesentliche Rolle spielen, sowohl für die Energie als auch für die Gestalt, insbesondere von solchen heteropolaren Molekülen, die mehr als zwei Atome enthalten⁸⁾. Die meisten Verbindungen dieser Art zerfallen in die Ionen, wenn sie z. B. in Wasser gelöst werden, und bilden im festen Zustande Kristallgitter, in denen die einzelnen Ionen als Elementar-

¹⁾ F. L. MOHLER u. P. D. FOOTE, Scient. Pap. Bureau of Stand. Nr. 400. 1920; Phys. Rev. Bd. 21, S. 382. 1923.

²⁾ C. A. MACKAY, Phys. Rev. Bd. 24, S. 319. 1924.

³⁾ H. D. SMYTH u. K. P. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 16, S. 501. 1920.

⁴⁾ A. LL. HUGHES u. A. A. DIXON, Phys. Rev. Bd. 10, S. 495. 1917.

⁵⁾ Nach MOHLER (unveröffentlicht).

⁶⁾ Weitere Literatur: A. W. NOYES JR., Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 45, S. 1192. 1923; C. G. FOUND, Phys. Rev. Bd. 16, S. 41. 1920; O. S. DUFFENDACK, ebenda Bd. 20, S. 665. 1922.

⁷⁾ W. KOSSEL, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 229. 1916.

⁸⁾ M. BORN u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 388. 1924; W. HEISENBERG, ebenda Bd. 26, S. 196. 1924; H. KORNFELD, ebenda Bd. 26, S. 205. 1924; F. HUND, ebenda Bd. 31, S. 81. 1925; Bd. 32, S. 1. 1925.

bestandteile auftreten, während eine paarweise Zusammenfassung eines positiven und eines negativen Ions zu einem Molekül nicht mehr besteht. Zu den bekanntesten Beispielen gehören die Alkalihalogene. Jedoch können auch Molekülgitter auftreten, wie etwa bei den Wasserstoff- oder Silberhalogenidene, wenn die Polarisierung der Ionen stark ist. Diese Tatsachen sind von HUND¹⁾ theoretisch verständlich gemacht worden.

Man wird eine heteropolare Bindung zwischen zwei Atomen besonders dann erwarten, wenn einem Atom mit kleiner Ionisierungsspannung ein anderes gegenübersteht, welches eine Elektronenaffinität besitzt. Daß insbesondere die Halogenatome eine starke Elektronenaffinität besitzen, ist nach KOSSEL daraus zu verstehen, daß die einwertig negativen Ionen F^- , Cl^- , Br^- , I^- in ihrer Elektronenanordnung gerade die energetisch so stabile Edelgasform besitzen. Der qualitative Nachweis der Elektronenaffinität durch die geringe Anzahl freier Elektronen in einer Chlorflamme niedriger Temperatur wurde schon früher erwähnt; nach der SAHASCHEN Formel (vgl. Ziff. 26) sollte eine exakte Bestimmung der Elektronenaffinität aus Untersuchungen der Flammenleitung bei höheren Temperaturen möglich sein. Weitere qualitative Beweise der Elektronenaffinität der Halogene ergeben sich aus zahlreichen Tatsachen; erwähnt sei das Vorwiegen der negativen Halogenionen in den Kanalstrahlen, die geringe Beweglichkeit der negativen Ionen in Chlor, die hohe Durchschlagsfestigkeit der Gase, welche freie oder gebundene Halogene enthalten, der starke Einfluß kleiner Verunreinigungen durch Halogene auf die Entladungsspannungen.

Quantitative Bestimmungen können ferner aus optischen Untersuchungen gewonnen werden. Bei der Anlagerung eines freien Elektrons an ein Halogenatom wird, wenn keine Störungen etwa durch Dreierstöße eintreten, die frei werdende kinetische und potentielle Energie durch Strahlung verausgabt werden; man muß danach ähnlich wie bei der Vereinigung von Elektronen und positiven Ionen ein kontinuierliches Spektrum erwarten, dessen Frequenzen beliebige Werte besitzen oberhalb einer kleinsten Frequenz, deren $h\nu$ gleich der bei der Anlagerung frei werdenden potentiellen Energie, also gleich der Elektronenaffinität, ist. Kontinuierliche oder anfangs als kontinuierlich angesehene Emissionsspektren der Halogene sind für diese Elektronenaffinitätsspektren gehalten worden, doch haben sich diese Deutungen als unrichtig erwiesen²⁾. E. v. ANGERER und A. MÜLLER untersuchten kürzlich die Absorption der Dämpfe von Alkalihalogenen, die in merklichem Betrage thermisch dissoziiert und ionisiert waren. Sie fanden in der Tat in mehreren Fällen ein kontinuierliches Absorptionsspektrum, das sich von einer allerdings wenig scharfen Grenze aus nach kurzen Wellenlängen hin erstreckt, und welches als Elektronenaffinitätsspektrum gedeutet wird. In einer vorläufigen Mitteilung³⁾ geben sie folgende Zahlen für die Grenzen:

Tabelle 24. Grenzen für das kontinuierliche Absorptionsspektrum nach v. ANGERER und MÜLLER.

KF	NaCl	CsCl	KBr	CsBr	KJ
Å.-E. 3030	3280	3170	3590	3490	3980
cal. 94,0	86,6	89,6	79,1	81,3	71,3

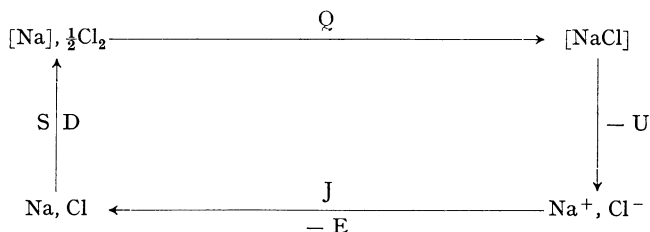
¹⁾ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 833. 1925.

²⁾ Literatur: W. STEUBING, Ann. d. Phys. Bd. 64, S. 673. 1921; ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 159. 1925; J. FRANCK, ebenda Bd. 5, S. 428. 1921; E. v. ANGERER, ebenda Bd. 11, S. 167. 1922; W. GERLACH u. E. GROMANN, ebenda Bd. 18, S. 239. 1923; Naturwissensch. Bd. 13, S. 608. 1925; O. OLDENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 136. 1924; E. B. LUDLAM, Trans. Faraday Soc. 1926; E. B. LUDLAM u. WEST, Proc. Edinburgh Bd. 44, S. 185. 1924.

³⁾ E. v. ANGERER u. A. MÜLLER, Phys. ZS. Bd. 26, S. 643. 1925.

Wegen der Unschärfe der Grenze liegen die Werte vorläufig nur bis auf etwa $\pm 1,5$ kcal pro Mol fest. Eine Sicherheit dafür, daß es sich hier um Elektronenaffinitätsspektren handelt, besteht noch nicht. Weitere Untersuchungen über Absorptionsspektren der Salze werden die Entscheidung bringen müssen.

Theoretisch können nach BORN, HABER und FAJANS¹⁾ Zusammenhänge zwischen den Elektronenaffinitäten und anderen experimentell bestimmbar GröÙen abgeleitet werden. Wir betrachten einen Kreisprozeß, dargestellt durch



Das heißt: Wir gehen aus von einzelnen Ionen Na^+ , Cl^- ; indem wir aus ihnen einzelne neutrale Atome bilden, gewinnen wir die Ionisierungsarbeit J des Na und verlieren die Elektronenaffinität E ; beim Übergang zum festen $[\text{Na}]$ und zum Cl_2 -Gas gewinnen wir weiter die Sublimationswärme S des Na und die Dissoziationswärme D des Cl_2 ; beim Übergang zum festen NaCl-Satz endlich noch die Bildungswärme Q . Endlich muß eine Energie U aufgewandt werden, um das Kristallgitter des NaCl wieder in die einzelnen Ionen Na^+ , Cl^- zu zerlegen. Diese Energie kann aus der BORNschen Gittertheorie berechnet werden. Sind also J , S , D , Q bekannt, so kann E berechnet werden. BORN findet aus den zugrunde gelegten Zahlen²⁾ die Elektronenaffinitäten

$$E_{\text{Cl}} = 86, \quad E_{\text{Br}} = 86, \quad E_{\text{J}} = 79 \text{ kcal.}$$

BORN und BORMANN³⁾ berechneten die Elektronenaffinität des S-Atoms, d. h. die zur Abtrennung zweier Elektronen vom doppelt negativen S^{--} nötige Arbeit aus der theoretisch bestimmten Gitterenergie der Zinkblende ZnS. Das Ergebnis ist nach einer von BORN und GERLACH⁴⁾ angebrachten Verbesserung $E_s = 45$ kcal. Eine Korrektur muß diese Zahl insofern erfahren, als der dabei angenommene Wert von 159000 für den 1^2S -Term des Zn^+ durch 144890 ersetzt werden muß (vgl. Ziff. 15).

Bei den heteropolaren Molekülen können auch Quantensprünge der Kernbewegung allein ohne gleichzeitigen Elektronensprung durch Strahlung veranlaßt werden, da die Relativbewegung der Ionen eine Schwingung des elektrischen Moments des Moleküls bedeutet. Eine Auflösung der durchweg im Ultrarot liegenden Rotationsschwingungsbanden in einzelne Bandenlinien ist übrigens nur bei kleinem Trägheitsmoment des Moleküls möglich, wie aus dem schon oben erläuterten Ausdruck $E = \frac{\hbar^2}{8\pi J} j(j+1)$ für die Rotationsenergie sogleich verständlich ist. Hinreichend kleine Trägheitsmomente finden sich nur bei solchen Verbindungen, die außer einem einzigen schweren Atom nur ein bzw. mehrere Wasserstoffatome enthalten, z. B. HCl oder H_2O .

¹⁾ Vgl. die Darstellung bei M. BORN, Enzyklop. d. math. Wiss.

²⁾ Vgl. die diesbezüglichen Angaben bei M. BORN, a. a. O.

³⁾ M. BORN u. E. BORMANN, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 250. 1920.

⁴⁾ M. BORN u. W. GERLACH, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 433. 1921.

In diesen Banden treten Sprünge der Schwingungsquantenzahl um mehr als 1 nur bei anharmonischer Kernschwingung auf, da hier korrespondenzmäßig die Auswahlregeln des elektrischen Oszillators gelten. Die Kernschwingung vieler heteropolarer Moleküle ist bei nicht zu großen Schwingungsquantenzahlen, wie die Erfahrung zeigt, in der Tat mit großer Annäherung harmonisch. Doch finden sich in manchen Fällen auch sog. Oberbanden geringerer Intensität, bei denen die Schwingungsquantenzahl um etwas größere Schritte springt. Naturgemäß wird die Anharmonizität der Kernschwingung zunehmen mit wachsender Schwingungsamplitude; bei großen Schwingungsquantenzahlen werden also auch erhebliche Änderungen der Schwingungsquantenzahl in einem einzigen Quantensprung möglich sein. Im Anschluß daran wird man erwarten, daß von stark schwingenden Zuständen aus auch eine völlige Zertrennung des Moleküls in zwei Ionen durch Lichtabsorption ohne Elektronensprung möglich ist, und umgekehrt eine unter Ausstrahlung eintretende Vereinigung zweier Ionen zu einem stark schwingenden Molekül ohne Elektronensprung vorkommen kann. Dagegen sollte eine lichtelektrische Dissoziation vom Grundzustand aus ohne Elektronensprung unmöglich sein. Schon oben hatten wir erläutert, daß in Banden mit Elektronensprung die einfachen Auswahlregeln des elektrischen Oszillators für die Kernschwingung nicht gelten, sondern daß auch bei harmonischer Kernschwingung größere Änderungen der Schwingungsquantenzahl möglich sind. Man wird danach auch eine lichtelektrische Dissoziation eines im Normalzustand befindlichen heteropolaren Moleküls in ein normales und ein angeregtes Ion für möglich halten.

Banden mit Elektronensprung sind bei den Halogeniden von Wasserstoff, Silber und Alkalien bislang nicht bekannt; dagegen sind sie z. B. bei den Cu-Halogenen zu finden. MULLIKEN¹⁾ schließt, daß in den fraglichen Spektren das angeregte Elektron nicht dem Halogenion, sondern dem Cu^+ angehört; die Abwesenheit leicht anregbarer Elektronen bzw. eines Elektrons überhaupt in den einfach positiven Ionen von H, Ag und den Alkalien erklärt dann, daß entsprechende Spektren bei HCl nicht, bei AgCl, NaCl, erst sehr weit im Ultraviolett vorhanden sein können²⁾. Auch das Fehlen von Verbindungen NaCl_2 , AgCl_2 , entsprechend CuCl_2 , wird man mit der schwereren Anregbarkeit der Na^+ - und Ag^+ -Elektronen gegenüber denen des Cu^+ in Verbindung bringen. Die Bandenspektren der Erdalkalihalogene gehören nach MULLIKEN wahrscheinlich nicht den Verbindungen vom Typus MgCl_2 an, sondern solchen vom Typus MgCl.

Wird ein Elektron des Cl^- im NaCl-Molekül angeregt, so wird man eine Lockerung der Bindung zwischen den beiden Ionen im Molekül erwarten, da im Grenzfall unendlich hoher Anregung (Ionisierung) das Cl^- in ein neutrales Atom verwandelt wird, welches wesentlich lockerer an das Na^+ gebunden sein wird (entsprechend ist bei Anregung bzw. Ionisierung des Na^+ eine Verfestigung der Bindung zu erwarten). Der zur Durchführung dieser Lockerung nötige Energieaufwand wird eine ziemliche Größe der Anregungsenergie des Cl^- im NaCl bedingen; man kann erwarten, daß im Ultraviolett ein mit diesen Anregungen zusammenhängendes Spektrum vorhanden ist.

Was endlich die Einwirkungen stoßender Elektronen auf heteropolare Moleküle betrifft, so wird man auch hier eine Ähnlichkeit mit den Einwirkungen des Lichtes erwarten, derart, daß Quantensprünge mit um so geringerer Wahr-

¹⁾ R. J. MULLIKEN, Phys. Rev. Bd. 26, S. 561. 1925.

²⁾ MULLIKEN ist der Meinung, daß z. B. auch bei NaCl kein entsprechendes Spektrum vorhanden sei. Das Molekül soll nicht imstande sein, eine Elektronenanregungsenergie größer als die Dissoziationsenergie aufzunehmen. Diese Annahme halten wir für unwahrscheinlich.

lichkeit angeregt werden, je mehr sie den beim Licht geltenden Auswahlregeln widersprechen. Insbesondere wird man erwarten dürfen, daß Zerlegungen in Ionen ohne Quantensprung in der Elektronenkonfiguration eines Ions durch Elektronenstöße nur bei stark schwingenden Molekülen größere Wahrscheinlichkeit besitzen; bei unangeregten heteropolaren Molekülen wird man deshalb erwarten dürfen, daß nicht eine Zerlegung in unangeregte Ionen, sondern nur in ein unangeregtes und ein angeregtes Ion (bzw. zwei angeregte Ionen) mit merklicher Wahrscheinlichkeit vorkommen wird.

Experimentell wurden von KNIPPING¹⁾ und MACKAY²⁾ Ionisierungsspannungen der Halogenwasserstoffe bestimmt, die in der Tabelle 25 zusammengestellt sind. Es wurde ursprünglich angenommen, daß bei diesen Spannungen eine Zerlegung in einen Wasserstoffkern und ein negatives Halogenion einträte — was jedoch nach den soeben gemachten theoretischen Bemerkungen ausgeschlossen sein sollte. Eine neuere Arbeit von MOHLER³⁾ scheint im Einklang mit den theoretischen Erwägungen jene Annahmen zu widerlegen. MOHLER umgab den Raum, in welchem die Elektronen ihre Zusammenstöße machen, mit einer zylinderförmigen Elektrode. Auf diese konnten bei Anbringung eines geeigneten Potentials nach Belieben entweder die positiven oder die negativen bei den Zusammenstößen gebildeten Ionen gezogen werden; die leichten negativen Elektronen wurden durch ein parallel zur Zylinderachse gelegtes Magnetfeld vom Zylinder zurückgehalten. Es zeigte sich bei Hg, HgCl₂, HCl, J₂, daß bei hinreichend geringer Stromdichte des Primärstromes sehr viel weniger negative Ionen als positive

Tabelle 25. Ionisierungsspannungen der Halogenwasserstoffe.

	KNIPPING ¹⁾	MACKAY ²⁾
HCl	14,4	13,8
HBr	13,8	13,2
HJ	13,4	12,8

gebildet wurden, daß also der Primärprozeß beim Stoß nicht ein Zerfall des Moleküls in Ionen ist, sondern daß etwaige negative Ionen erst durch Anlagerung von Elektronen an neutrale Gebilde entstehen. Bei stärkerem Primärstrom konnte ein verhältnismäßig stärkerer negativer Strom auf die zylinderförmige Elektrode erzielt werden, der besonders bei Überschreitung gewisser Werte der Elektronengeschwindigkeit stark wird. Es sind dies die Elektronengeschwindigkeiten

Hg: 10,4 Volt; HgCl₂: 4,0; 12,1 Volt; HCl: 6,5; 13,8 Volt,

J₂: 2,4; 4,6; 8,4; 10,0 Volt.

Es sind, wie man an den Zahlen für Hg und J₂ sieht, kritische Potentiale des betreffenden Dampfes; MOHLER nimmt an, daß der negative Strom zur zylinderförmigen Elektrode stets aus negativen Ionen besteht, die gerade dann besonders häufig gebildet werden können, wenn infolge unelastischer Stöße sehr langsame Elektronen entstehen. Vielleicht wird man glauben dürfen, daß durch kombinierte Effekte (mehrmalige Zusammenstöße mit Atomen oder Molekülen) bei größerer Stromdichte auch ein gewisser Bruchteil der Elektronen den Zylinder erreichen kann; die Abhängigkeit dieses negativen Stromes von der Elektronengeschwindigkeit könnte zum Teil auch durch Raumladungseffekte bedingt sein. Wir möchten insbesondere vorläufig glauben, daß bei Hg eine Bildung negativer Ionen nicht in Frage kommt.

KONDRATJEFF und SEMENOFF⁴⁾, die in einer früheren Arbeit nach ähnlicher Methode wie SMYTH eine Untersuchung von Stoßionisierung in HgCl₂ und HgJ₂

¹⁾ P. KNIPPING, ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 328. 1921.

²⁾ C. A. MACKAY, Phil. Mag. Bd. 46, S. 828. 1923; Phys. Rev. Bd. 24, S. 319. 1924.

³⁾ F. L. MOHLER, Phys. Rev. Bd. 26, S. 614. 1925.

⁴⁾ V. KONDRATJEFF u. N. SEMENOFF, ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 1. 1924.

mit e/m -Bestimmungen verbunden haben, schlossen auf Primärakte, bei denen das Molekül in Ionen zerfällt, weil negative Cl^- - oder J^- -Ionen erst von einem kritischen Potential (etwa 11 Volt) an zu erhalten waren. Nach den Ergebnissen von MOHLER kann diese Schlußfolgerung jedoch wohl nicht mehr aufrechterhalten werden.

Thermochemischen Überlegungen, welche auf der Annahme beruhten, daß die experimentell bestimmten Ionisierungsspannungen von HCl , HBr , HJ der Zerlegungsarbeit in Ionen entsprächen, ist nunmehr die Grundlage entzogen. KEMBLE¹⁾ hat neuerdings durch eine Extrapolation aus spektroskopischen Daten (ultrarotes Absorptionsspektrum), die zur Zerlegung $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+$, Cl^- nötige Arbeit zu 10,93 Volt berechnet.

Anhangsweise muß noch erwähnt werden, daß auch für mehratomige Moleküle eine Reihe von Bestimmungen kritischer Potentiale vorliegen. Eine Beurteilung der Zuverlässigkeit der Ergebnisse ist nicht möglich wegen des Fehlens vergleichbarer Angaben. Wir geben eine Tabelle verschiedener kritischer Potentiale nach dem Bericht von COMPTON und MOHLER sowie einige weitere Literatur. Auch Angaben über die zweiatomigen Moleküle CO , NO sind in der Tabelle eingefügt. Die Spektren dieser beiden Moleküle konnten in letzter Zeit erfolgreich analysiert werden²⁾; eine Prüfung des Termschemas durch Elektronenstoßversuche wird jedoch wohl nur bei gleichzeitiger spektroskopischer Beobachtung möglich sein, wie sie beim N_2 ausgeführt ist.

Tabelle 26. Kritische Potentiale mehratomiger Moleküle.

Verbindung	Anregung	Ionisierung	Verbindung	Anregung	Ionisierung
CH_4		9,5 ³⁾	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		12 ⁵⁾
C_2H_2		9,9 ³⁾	H_2O	(7,6)	(13) ⁵⁾
C_2H_4		9,9 ³⁾			13,2 ⁶⁾
C_2H_6		10,0 ³⁾	H_2S		10,4 ⁶⁾
C_6H_6	6,0	9,6 ⁴⁾			(9,3) ³⁾
C_7H_8	$6,2 \pm 0,2$	$8,5 \pm 0,5$ ⁴⁾	NH_3		11,1 ⁶⁾
C_8H_{10}	6,5	10,0 ⁴⁾	NO		9,4 ⁶⁾
CHCl_3	6,5	11,5 ⁴⁾			9,3 ³⁾
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	6,6; 8,1	13,6 ⁴⁾	HgCl_2		12,1 ⁵⁾
CO	6,2; (7,2)	(10,1); 14,3 ⁵⁾	ZnCl_2		12,9 ⁵⁾
	7,2 ³⁾	14,1; 15,6 ⁶⁾	Schwefel	4,8	12,2 ⁸⁾
CO_2	10,0 ³⁾	14,3 ⁶⁾	Phosphor	5,8	13,3 ⁸⁾
HCN		14,8 ⁷⁾			

35. Bemerkungen zur Photochemie. Faßt man die Resultate der Untersuchungen über Anregung von Quantensprüngen durch Zusammenstöße, die in den vorhergehenden Abschnitten darzustellen versucht wurden, zu einem Gesamtergebnis zusammen, so läßt sich dieses etwa folgendermaßen aussprechen: Die bei Zusammenstößen atomarer Gebilde auftretenden Prozesse sind beherrscht durch die Gesetzmäßigkeiten der Quantentheorie. Vor und nach einem Stoß bestehen Quantenzustände der Stoßpartner, die bis auf Größen zweiter Ordnung (Strahlungswiderstand) scharf definiert sind. Ob ein Stoß einen Quantenüber-

¹⁾ E. C. KEMBLE, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 12, S. 1. 1926.

²⁾ Vgl. R. C. JOHNSON, Nature Bd. 117, S. 376. 1926.

³⁾ A. L. HUGHES u. A. A. DIXON, Phys. Rev. Bd. 10, S. 495. 1917.

⁴⁾ P. E. BOUCHER, Phys. Rev. Bd. 19, S. 189. 1922.

⁵⁾ P. D. FOOTE u. F. L. MOHLER, Phys. Rev. Bd. 17, S. 394. 1921.

⁶⁾ C. A. MACKAY, Phil. Mag. Bd. 46, S. 828. 1923; Phys. Rev. Bd. 24, S. 319. 1924.

⁷⁾ P. KNIPPING, ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 328. 1921.

⁸⁾ F. L. MOHLER u. P. D. FOOTE, Scient. Pap. Bureau of Stand. Nr. 400. 1920.

gang hervorruft, welcher Art dieser ist, ja sogar ob ein Stoß überhaupt stattfindet (Stoßquerschnitt), hängt von quantentheoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten ab, deren Gesetzmäßigkeiten bisher nur in groben Umrissen bekannt sind. Immer aber gilt für den gesamten Stoßprozeß der Energie- und Impulssatz (wobei Energie und Impuls der evtl. auftretenden Strahlungsprozesse mit zu zählen sind).

Diese allgemeinen Gesetzmäßigkeiten können keine Änderung erfahren, wenn bei den Zusammenstößen atomarer Gebilde chemische Reaktionen eintreten. Wir bringen daher einige allgemeine Anwendungen auf chemische Fragen, ohne naturgemäß auf Einzelheiten der rein chemischen Vorgänge selbst einzugehen. Was insbesondere die hierhergehörigen photochemischen Prozesse betrifft, so können wir wegen alles Tatsächlichen auf den NODDACKSchen Beitrag über Photochemie in diesem Bande des Handbuches verweisen und uns auf dasjenige beschränken, was aus den in diesem Beitrag geschilderten Erfahrungen über den physikalischen Primärprozeß folgt.

Es ist besprochen worden, daß bei quantenhafter Energieübertragung durch Lichtabsorption und Elektronenstoß auf Moleküle zwei Fälle zu unterscheiden sind. Im ersteren Fall, der nach Ausweis der Bandenspektren am häufigsten vorkommt, bilden sich angeregte Moleküle, die ohne weitere Störungen durch Stöße nicht in ihre Bestandteile zerfallen, selbst wenn die Anregungsenergie die Dissoziationsarbeit um ein Mehrfaches übersteigt. Die Emissionsspektren zeigen, daß ohne Störungen die Energie in Form von Lichtemission wieder ausgestrahlt wird. Auch aus der Struktur des Absorptionsspektrums läßt sich entnehmen, ob der Absorptionsakt zu einem angeregten Molekül führt, da das Spektrum in diesem Falle aus einzelnen Absorptionslinien bestehen muß. Beim Zusammenstoß können die angeregten Moleküle die Anregungsenergie auf verschiedene Weise verwenden, wie das in den vorangehenden Abschnitten und im PRINGSHEIMschen Kapitel besprochen worden ist. Zu diesen Möglichkeiten tritt die Verwendung der Energie zu chemischen Prozessen als eine weitere Möglichkeit hinzu. Im einfachsten Falle handelt es sich um photochemisch ausgelöste Dissoziationsprozesse, d. h. um die Photolyse. Enthält das angeregte Molekül eine innere Energie, die größer ist als die Dissoziationsarbeit, so kann ein Zusammenstoß mit einem beliebigen Atom oder Molekül den Prozeß des Umsatzes von Anregungsenergie in Dissoziationsenergie hervorrufen. Da es hierbei darauf ankommt, die Energie, die sich hauptsächlich im Elektronensystem des angeregten Moleküls befindet, auf die Energie der Kerne zu übertragen, so kann man den Vorgang als einen Spezialfall eines Stoßes zweiter Art bezeichnen. Da jedoch neben diesem Vorgang auch die anderen Verwendungsmöglichkeiten der Anregungsenergie bestehen bleiben, so sollte man erwarten, daß die Ausbeute an dissoziierten Molekülen in diesem Falle kleiner ist als die nach dem EINSTEINschen photochemischen Äquivalentgesetz berechnete. Erst wenn das aufgenommene Quant wesentlich größer ist als die Dissoziationsarbeit, sollte die Ausbeute der aus dem Äquivalentgesetz berechneten sich nähern, da trotz einer Energiedissipation noch genug Energie für die Dissoziation vorhanden bleibt. Da wir vorausgesetzt haben, daß die Anregungsenergie größer ist als die Dissoziationsenergie, so dienen die Stöße mit anderen Atomen oder Molekülen nur zur Auslösung des Umsatzes der Anregungsenergie in Dissoziationsenergie. Die Natur des Atoms oder Moleküls, mit dem das angeregte Molekül zusammenstößt, wird dabei für das Vorkommen des photochemischen Prozesses gleichgültig sein, wenn auch die Ausbeute an zersetzten Molekülen von der Art der Stoßpartner abhängig sein mag. Der Verlauf der Ausbeute an dissoziierten Molekülen, den man hiernach für ein Molekülgas erwarten sollte, das gerade im passenden Wellen-

längenbereich Licht absorbiert, ist in der Kurve 2 der Abb. 48 schematisch wiedergegeben, während bei strenger Gültigkeit des Äquivalentgesetzes eine Ausbeute sich ergeben würde, die durch die Kurve 1 angedeutet ist.

Hat ein angeregtes Molekül einen geringeren Betrag an Energie aufgenommen, als der Dissoziationsarbeit entspricht, so kann ein Zusammenstoß eine Dissoziation des Moleküls in seine freien Atome nur dann hervorrufen, wenn der Fehlbetrag aus der kinetischen Energie der Stoßpartner gedeckt wird. Eine Zerlegung des angeregten Moleküls unter gleichzeitiger Reaktion der Zerfallsprodukte mit den Stoßpartnern ist natürlich ebenfalls möglich, wenn der zur Zerlegung fehlende Energiebetrag aus der Wärmetönung der chemischen Reaktion entnommen werden kann. Beispiele für die aufgezählten Fälle an photochemischen Dissoziationsprozessen lassen sich aus den im NODDACKSchen Kapitel geschilderten Versuchsergebnissen entnehmen, wenn es auch manchmal im einzelnen als zweifelhaft gelten kann, unter welchen der aufgezählten Fälle man den jeweils beobachteten einzuordnen hat.

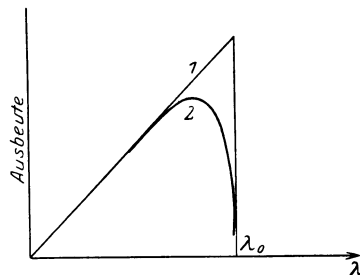


Abb. 48.

Da, wie schon erwähnt, dieser Fall nach Ausweis der Bandenspektren der häufigste zu sein scheint, so hatten STERN und VOLMER, die zuerst auf diese Zusammenhänge hingewiesen haben, ihn sogar für den einzig vorkommenden gehalten. Prinzipiell gleichartig den besprochenen Vorgängen ist derjenige Fall, bei dem die Substanz, die den chemischen Umsatz erfährt, nicht selbst das Licht absorbiert, sondern bei dem die zum Eintritt des chemischen Umsatzes benötigte Energie aus der Anregungsenergie fremder Atome oder Moleküle beim Zusammenstoß entnommen wird. Für diesen Fall der sog. sensibilisierten photochemischen Reaktion muß die Untersuchung der Struktur des Absorptionsspektrums des sensibilisierenden Stoffes zeigen, ob der Primärakt die Bildung eines angeregten Atoms oder Moleküls dieses Stoffes darstellt. Nur dann kommt die reine physikalische Übertragung der Anregungsenergie in Frage, sonst ist an chemische Reaktionen der Zerfallsprodukte zu denken.

Wir wenden uns nunmehr zu dem zweiten möglichen Fall der photochemischen Prozesse, bei denen der Primärakt eine Dissoziation des lichtabsorbierenden Stoffes in einem Elementarakt darstellt. Im vorangehenden Abschnitt sind die Anhaltspunkte, die das Absorptionsspektrum des betreffenden Stoffes für das Vorkommen eines solchen Vorganges bietet, diskutiert worden. Eine notwendige, aber nicht hinreichende Voraussetzung dafür ist, daß ein kontinuierliches Absorptionsspektrum in dem betreffenden Spektralgebiet vorliegt. Für diese Prozesse muß, wenn nicht, wie das im NODDACKSchen Kapitel diskutiert ist, Folgereaktionen der Zersetzungsprodukte (NERNSTSche Kettenreaktionen) die Ausbeute wesentlich steigern, das EINSTEINSche Äquivalentgesetz quantitativ gelten. Auch der Prozeß der lichtelektrischen Ionisation gehört hierher. Leider sind, wie weiter oben erwähnt, bei Gasen solche Versuche quantitativ noch nicht durchgeführt, dagegen hat sich das Äquivalentgesetz vollkommen bestätigt bei analogen Untersuchungen von GUDDEN und POHL über den lichtelektrischen Effekt, der im Innern von Kristallen ausgelöst wird. Für jedes absorbierte Quant läßt sich hier ein abgetrenntes Elektron nachweisen. Von den Fällen, in denen das Äquivalentgesetz sich auch bei photochemischen Prozessen vollkommen bestätigt hat, gehören einige mit Sicherheit in die Klasse, bei denen der photo-

chemische Primärprozeß in einer Zersetzung eines Moleküls in einem einzigen Elementarakt stattfindet, wie es von WARBURG zuerst allgemein vermutet worden ist. Bei einigen anderen Fällen, in denen sich das Äquivalentgesetz (s. NODDACK) bestätigt hat, fehlt noch die eingehende Untersuchung der Struktur der Absorptionsspektren, um die Klassifizierung mit Gewißheit durchführen zu können.

Schließlich seien noch einige Worte gesagt über die chemischen Prozesse, die in Analogie zu photochemischen durch Elektronenstoß verursacht werden. Für sie ist eine nähere Klassifizierung fürs erste noch nicht möglich. Meistens sind die Untersuchungen unter Benutzung elektrischer Entladungen durchgeführt (s. z. B. die Arbeiten von WARBURG und seinen Schülern über die Wirkung verschiedener Entladungsformen). Untersuchungen über chemische Reaktionen durch Stöße von Elektronen mit genau bekannten Elektronengeschwindigkeiten sind bisher noch nicht häufig ausgeführt. Ihre Schwierigkeit besteht nicht nur in der Vermeidung der sekundären Prozesse, von denen in den vorangehenden Abschnitten gesprochen wurde, sondern hier kommen noch die oft sehr störenden chemischen Wirkungen der Elektronenquelle (bedingt durch den glühenden Draht oder durch ultraviolettes Licht) hinzu, und umgekehrt wird auch durch chemische Prozesse die Emission der Elektronenquelle wesentlich verändert. Als Beispiel für solche Arbeiten sei auf die Untersuchung der Ammoniakbildung aus Stickstoff und Wasserstoff von BUCH ANDERSEN¹⁾ und STORCH und OLSON²⁾ hingewiesen.

36. Anregung von Lichtemission und Ionisation durch chemische Prozesse³⁾.

Anregung von Lichtemission und Ionisation, zu denen die Reaktionswärme von Molekülen in statu nascendi die notwendige Energie liefert, sind thermodynamisch die Umkehrung der photochemischen Prozesse und sind ferner nahe verwandt dem Vorgang des Temperaturleuchtens und der Temperaturionisation. Wiederum hat man entsprechend der obigen Einteilung der photochemischen Prozesse auch zwei Klassen der Anregung von Chemilumineszenz zu unterscheiden.

Die am häufigsten beobachtete ist diejenige Klasse von Vorgängen, an dem außer den reagierenden Atomen oder Molekülen noch ein weiterer Stoßpartner beteiligt ist. Wird dabei die Reaktionswärme des frisch gebildeten Moleküls durch Stoß an andere Moleküle oder Atomsorten übertragen, die dadurch angeregt oder ionisiert werden können, so haben wir die Umkehrung der sensibilisierten photochemischen Reaktion vor uns. Wenn dagegen die Reaktionswärme unter der Einwirkung eines Stoßes zur Anregung des frisch gebildeten Moleküls selbst benutzt wird, so haben wir die Umkehrung der normalen photochemischen Prozesse.

Die zweite Klasse von Chemilumineszenzen entspricht den photochemischen Prozessen, die in einem Elementarakt verlaufen, hier geht die Molekülbildung selbst (ohne Beteiligung weiterer Stoßpartner) unter Lichtemission vor sich. Wir bringen zuerst einige Beispiele der ersten Klasse und beschränken uns dabei auf möglichst einfache Fälle.

Eine Elektronenemission fester Körper unter dem Einfluß der Reaktion mit Gasen ist von HABER und JUST⁴⁾ unter reproduzierbaren einfachen Versuchsbedingungen festgestellt worden. Sie trat auf, wenn Alkaliflächen mit Phosgen oder freien Halogenen reagieren. Die Reaktionswärme, die bei der Bildung des

¹⁾ E. BUCH ANDERSEN, ZS. f. Phys. Bd. 10, S. 54. 1922.

²⁾ H. H. STORCH u. A. R. OLSON, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 45, S. 1605. 1923.

³⁾ Zur Besprechung dieser Erscheinungen bemerken wir, daß hier keine Vollständigkeit angestrebt wird, sondern daß wir als unsere Aufgabe nur betrachten, die Zusammenhänge dieses Gebietes mit dem uns beschäftigenden Thema aufzuweisen.

⁴⁾ F. HABER u. G. JUST, Ann. d. Phys. Bd. 30, S. 411. 1909; Bd. 36, S. 308. 1911; ZS. f. Elektrochem. Bd. 16, S. 275. 1910.

Alkalihalogenids pro Molekül frei wird, ist größer als die Abtrennungsarbeit φ eines Elektrons von der Alkalifläche; da diese Bedingung auch noch erfüllt ist, wenn die Reaktion in Stufen (etwa über das Alkalidichlorid) verläuft, so bietet die Annahme, daß die in der Bildung begriffenen Alkalichloridmoleküle die Wärmetönung an die Metallfläche abführen und dabei in einem Elementarakte Elektronen freimachen können, keine Schwierigkeit. Altbekannt ist ferner die ionisierende Wirkung und das Leuchten, das durch oxydierenden Phosphor hervorgerufen wird. Die nicht genügend sichere Kenntnis der thermischen Daten und der hier auftretenden spektralen Emissionen läßt jedoch bisher wohl keine einfache Analyse dieses Vorgangs zu. Ähnlich liegt es bei dem Leuchten, das bei der Oxydation frischer Alkaliflächen beobachtet ist. Eine genaue spektroskopische Untersuchung dieses Vorgangs dürfte lohnend sein.

Ein weiteres besonders schönes Beispiel von Chemilumineszenz haben KAUTSKY und ZOCHER¹⁾ bei dem Vorgang der Oxydation ungesättigter Siliziumverbindungen gefunden. Dieser Reaktionsprozeß ist einmal durch große Lichtstärke ausgezeichnet, und zweitens konnten die Autoren hier zeigen, daß wirklich das noch nicht angegriffene Ausgangsmaterial durch die bei der Reaktion freiwerdende Energie zum Leuchten angeregt wird. Man erhält das gleiche Leuchten auch ohne chemischen Prozeß, wenn das Ausgangsmaterial durch Licht oder durch Elektronenstoß angeregt wird.

Wegen weiterer älterer Beispiele von Chemilumineszenz, insbesondere im flüssigen Aggregatzustande, sei auf die Darstellung von TRAUTZ²⁾ hingewiesen.

Für Reaktionen im gasförmigen Aggregatzustand hat zuerst STRUTT³⁾ die durch den aktiven Stickstoff hervorgerufenen Lumineszenzen von Metalldämpfen erklärt, in dem er sie als Übertragung der bei der Verbindung von Stickstoffatomen zu Stickstoffmolekülen freiwerdenden Energie auf die Metallatome bei Zusammenstößen deutete. Da STRUTT diese Vorstellung später aber wieder fallen ließ, so setzte sie sich damals nicht durch und ist erst von H. SPONER neuerdings wieder aufgenommen worden.

Die neuere Entwicklung dieses Gebietes und vor allem der Vergleich der pro neugebildeten Molekül freiwerdenden Reaktionswärme mit den Anregungsenergien der beobachteten Spektrallinien schließt erst an eine Arbeit von HABER und ZISCH⁴⁾ über die Anregung von Gasspektren durch chemische Reaktionen an. Diese Autoren studierten besonders die spektrale Emission von Natriumdampf, die durch mit Chlor reagierende Natriumatome angeregt werden. Um die Temperatur des Gasgemisches niedrig zu halten, wurden Natriumdampf und Chlor in geringer Konzentration in einer Stickstoffatmosphäre zusammengebracht. Sie blieb so niedrig, daß ein Temperaturleuchten ganz ausgeschlossen war, trotzdem trat eine Emission der *D*-Linien stark auf. Wenn auch (s. oben) die Primärreaktion zwischen Na und Cl₂ nicht genau bekannt ist, so ist doch aus den Wärmetönungen der Endprodukte zu berechnen, daß jede plausible Primärreaktion genug Energie liefert, um den frisch gebildeten Molekülen zu ermöglichen, bei Zusammenstößen mit freien Natriumatomen diese anzuregen. Beim Zusammenreffen von Quecksilberdampf und Chlor wird dagegen ein Bandenspektrum (vermutlich des HgCl₂) beobachtet, dessen kurzweiligste Frequenz einem wesentlich größeren Quant entspricht, als aus der Wärmetönung sich berechnet. Die Autoren machen die Annahme, daß zwei frisch gebildete HgCl₂-Moleküle zusammen-

¹⁾ H. KAUTSKY u. H. ZOCHER, ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 267. 1922.

²⁾ M. TRAUTZ, ZS. f. Elektrochem. Bd. 53, S. 1. 1905.

³⁾ R. J. STRUTT, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 85, S. 219. 1911; A. FOWLER u. R. J. STRUTT, ebenda Bd. 85, S. 377. 1911; Bd. 86, S. 105. 1912.

⁴⁾ F. HABER u. W. ZISCH, ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 302. 1922.

stoßen, von denen eines dann im Maximum die doppelte molekulare Wärmetönung zur Anregung verwenden kann. Da in diesem Fall das Reaktionsprodukt selbst zum Leuchten angeregt wird, so entspricht der Vorgang der Umkehrung des normalen photochemischen Effektes. Durch Untersuchung von KALLMANN und FRÄNZ¹⁾, POLANYI²⁾ und Mitarbeiter und durch LIALIKOV und TEREININ³⁾ sind diese Versuche sehr viel weiter ausgebaut worden. Als wichtigstes Resultat ergab sich, daß Spektrallinien beobachtet wurden, deren Anregungsenergie die Energie der vermuteten Primärprozesse wesentlich überschreiten. Ob man dieses Resultat im Sinne von HABER und ZISCH als durch kumulative Effekte hervorgerufen zu erklären hat, oder ob etwa andere Primärreaktionen als die in den Untersuchungen vermuteten, einzusetzen sind, ist noch ungewiß. Ferner ist bemerkenswert, daß POLANYI und seine Mitarbeiter auch ein starkes Leitvermögen beim Zusammenbringen von hochverdünnten Alkalidämpfen und Halogenen gefunden haben. Die Energie für die Ionisierungsprozesse wird ebenfalls durch die Wärmetönung geliefert, der Elementarprozeß steht auch hier noch nicht fest. Man wird es jedoch für möglich halten, daß das Leitvermögen durch Auslösung von Elektronen an den Gefäßwänden eintritt. Die hierfür notwendige Energie ist in stark schwingenden Molekülen vorhanden. Geht man zu höheren Konzentrationen der reagierenden Stoffe über, so entstehen die normalen Flammen. Daß auch hier Chemilumineszenzen neben der Temperaturstrahlung eine Rolle spielen, wurde in Ziff. 26 betont. Näher ist dieser Vorgang in neuerer Zeit von HABER und Mitarbeitern studiert worden.

Verschiedentlich ist in letzter Zeit der Versuch gemacht worden, Wärmetönungen auszurechnen, indem man untersucht, welche Quantensprünge von Atomen, die an der chemischen Reaktion selbst nicht beteiligt sind, durch Zusammenstoß mit den frisch gebildeten Molekülen noch angeregt werden. Erfolgreich ist das Verfahren bisher nur bei den sehr einfachen chemischen Reaktionen: Rückbildung von Wasserstoffmolekülen aus den H-Atomen [BONHOEFFER⁴⁾] und Stickstoffmolekülen aus seinen Atomen [SPONER⁵⁾] gewesen. Im ersteren Falle ist allerdings auch beobachtet, daß im Quecksilberdampf die Linie 2536,7 Å noch angeregt wurde, obgleich die Dissoziationsenergie des Wasserstoffs kleiner ist als die Anregungsarbeit dieser Linie. Man wird wohl auch hier an kumulative Effekte zu denken haben. In diesem Falle wäre die Lösung die gleiche, die bei den Elektronenstoßversuchen (Niederspannungsbogen) zum Ziel geführt hat, nämlich die Anwendung sehr kleiner Konzentration der reagierenden Moleküle.

Die zweite Klasse der Chemilumineszenzen, nämlich die Bildung eines Moleküls unter Emission von Strahlung, ist noch in keinem Falle mit Sicherheit beobachtet worden. Bei homöopolaren Molekülen sollten insbesondere die Halogene diesen Effekt zeigen können, wenn ein Atom im $2P_1$ -Zustand mit einem $2P_2$ -Zustand befindlichen zusammentrifft. Damit eine genügende Zahl von Atomen im $2P_1$ -Zustand auftritt, muß die Temperatur hoch sein, und es ist daher verständlich, daß es bisher nicht gelungen ist, bei dem Leuchtprozeß von erhitztem Joddampf (der in Ziff. 26 beschrieben ist) zwischen Chemilumineszenz und Temperaturleuchten zu unterscheiden; vermutlich ist die Emission durch beide Ursachen hervorgerufen. Eine genauere spektrale Untersuchung könnte hier die Entscheidung bringen, da das Verbindungsleuchten kontinuierliche oder zum mindesten verwaschene Spektren geben muß. Der Grund hierfür

¹⁾ H. FRÄNZ u. H. KALLMANN, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 924. 1925.

²⁾ H. BEUTLER u. M. POLANYI, Naturwissensch. Bd. 13, S. 711. 1925; M. POLANYI, H. BEUTLER u. v. BOGDANY, ebenda Bd. 14, S. 164. 1926.

³⁾ K. LIALIKOV u. A. TEREININ, Naturwissensch. Bd. 14, S. 83. 1926.

⁴⁾ K. F. BONHOEFFER, ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 521. 1925.

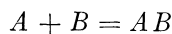
⁵⁾ H. SPONER, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 622. 1925.

liegt darin, daß eine kontinuierliche Reihe von Anfangszuständen existiert, da die Translationsenergie der freien Atome durch das MAXWELLSche Verteilungsgesetz gegeben ist; die Endzustände sind dagegen diskret verteilt, so daß Andeutungen von Struktur zu erwarten sind [s. z. B. ein von OLDENBERG¹⁾ in der Jodfluoreszenz untersuchtes Spektrum].

Ferner ist hier das Leuchten zu nennen, das in dichtem bzw. destillierendem Quecksilber bei Anregung mit der Linie 2537 [auch anderen in die Absorptionsgebiete des Quecksilberdampfes fallenden Linien; siehe WOOD u. VAN DER LINGEN²⁾] beobachtet wird. Nach FRANCK und GROTRIAN³⁾ handelt es sich hier um ein Zerfallsleuchten angeregter Hg-Moleküle (also um eine Umkehrung des Bildungsprozesses der angeregten Moleküle durch Lichtabsorption). Diese Auffassung ist aber bisher noch nicht genug gestützt, um als sicher bezeichnet werden zu können.

Daß eine Vereinigung von positiven und negativen Ionen zu Molekülen unter Ausstrahlung möglich ist, ist evident, aber ebenfalls noch nicht gezeigt. Der Grund liegt darin, daß die Emissionen im Ultraroten liegen müssen, da nach dem Korrespondenzprinzip und auch nach den Erfahrungen bezüglich ultraroter Absorptionsspektren die Schwingungsenergie der Ionen gegeneinander durch Lichtemission in einem Elementarakte nur um wenige Schwingungsquanten abnehmen kann und entsprechend auch eine Bildung schwach oder gar nicht schwingender Moleküle aus freien Ionen nur durch eine Reihe aufeinanderfolgender Elementarakte möglich sein wird. Ob eine Bildung heteropolarer Moleküle aus Atomen unter Emission einer ultraroten Strahlung stattfinden kann, ist ungewiß. Beobachtungen liegen hierüber noch nicht vor.

37. Molekülbildung durch Stöße. Aus dem Inhalt der vorhergehenden Seiten ist ersichtlich, daß im einzelnen die Deutungen der Ergebnisse der Untersuchungen über Chemilumineszenz noch viel Schwierigkeiten macht, aber es darf als vollkommen sicher angesehen werden, daß bei den chemischen Reaktionen die Moleküle in statu nascendi Energien besitzen, die die mittlere Temperaturenergie sehr wesentlich überschreiten, und daß diese Energie entweder durch Stöße oder durch direkte Ausstrahlung abgeführt wird. Ohne Energieabgabe durch Strahlung oder durch Stoß kann eine Additionsreaktion der Form



im Gaszustande nicht vorkommen. Hierauf hat schon BOLTZMANN hingewiesen. Als Grund wurde angeführt, daß beim Zusammenstoß der Atome A und B die sich zum Molekül AB zusammenschließen sollen, eine Wärmetönung frei wird, die gleich der Dissoziationsarbeit des Moleküls AB ist. Da außerdem die Atome A und B vor dem Stoß eine Translationsenergie besessen haben, so müßte das Molekül AB eine Energie aufnehmen können, die größer ist als die Dissoziationsenergie; das aber sollte nicht zulässig sein. Also sollte der Zusammenstoß, wenn keine Abfuhr von Energie durch Ausstrahlung möglich ist, nicht zur Molekülbildung führen können, wenn nicht ein Dreierstoß stattfindet, d. h. wenn nicht ein an der Reaktion selbst unbeteiligtes Atom oder Molekül einen Teil des Energieüberschusses als Translationsenergie oder innere Energie aufnimmt. Bei der Verbindung von zwei normalen Atomen gleicher Art zu einem homöopolaren Molekül sollte das Auftreten von Strahlung (beim Zweierstoß) äußerst unwahrscheinlich sein und folglich nur ein Dreierstoß zum Ziel führen. Thermodynamisch

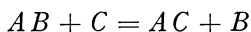
¹⁾ O. OLDENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 136. 1924.

²⁾ R. W. WOOD u. ST. VAN DER LINGEN, Astrophys. Journ. Bd. 54, S. 149. 1921.

³⁾ J. FRANCK u. W. GROTRIAN, ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 89. 1921; ZS. f. techn. Phys. Bd. 3, S. 194. 1922.

ist dieser Prozeß dann die direkte Umkehrung des Dissoziationsprozesses des Moleküls durch Stöße. Vom quantentheoretischen Gesichtspunkte aus kommt man zum gleichen Resultat¹⁾, wenn auch mit etwas anderer Begründung. Die Untersuchungen über Anregung der Bandenspektren haben, wie mehrfach erwähnt, gezeigt, daß ein Molekül wesentlich mehr Energie als innere Energie aufnehmen kann als die Dissoziationsenergie, ohne daß es zerfallen muß. Besonders deutlich ist das, wenn die innere Energie in Form von Elektronenanregungsenergie im Molekül vorhanden ist, aber auch Schwingung und Rotation eines Moleküls kann selbst bei unechter Bindung in Summa einen Betrag an Energie aufnehmen, der größer ist als die Dissoziationsenergie des Moleküls in Atome. Als Grund für die Notwendigkeit der Dreierstöße bei Ausschluß von Strahlung wird man die Tatsache betrachten, daß die Energiezustände des Moleküls gequantelt sind, also bis auf Größen zweiter Ordnung scharf definiert sind. Es können dann nur die seltenen Fälle strahlungslos zu einer Additionsreaktion führen, bei denen die kinetische Energie der sich treffenden Reaktionsteilnehmer und die freiwerdende Wärmetönung sich gerade zu einem der ausgezeichneten Energiebeträge ergänzen, die das fertiggebildete Molekül aufzunehmen vermag. Dreierstöße sind dann bestimmt notwendig zur Bildung von echten homöopolaren Molekülen (z. B. H₂ und N₂); denn weder der atomare Anfangszustand, noch der molekulare Endzustand hat ein elektrisches Moment, so daß ein Grund für Auftreten einer Strahlung nicht abzusehen ist. Die oben verschiedentlich erwähnten Resultate von WOOD und BONHOEFFER über die Rückbildung von Wasserstoffmolekülen aus den Atomen, sowie die analogen über das Verhalten des aktiven atomaren Stickstoffs scheinen auch äußerst schwer ohne die Annahme von Dreierstößen erklärbar zu sein.

Austauschreaktionen der Form



bedürfen (auch wenn eine Strahlung nicht eintritt) keiner Dreierstöße, da die Überschüsse oder Fehlbeträge des Energievorrates zur Erreichung eines definierten Quantenzustandes in Translationsenergie überführt oder aus ihr entnommen werden können, ohne daß der Impulssatz verletzt wird. Das gleiche gilt natürlich auch für alle an einer festen Wand verlaufenden Reaktionen. Für die Wandkatalyse der Wasserstoffmolekülbildung hat LANGMUIR gezeigt, daß Vorbedingung hierfür eine Absorption von Wasserstoffatomen an der Wand ist. Ein freies Atom, das dann auf die atomare Schicht von H-Atomen auftrifft, kann sofort ein H₂-Molekül bilden, da die Wand eine kontinuierliche Folge von Energiebeträgen aufzunehmen vermag.

Eine monomolekulare Gasreaktion ohne Strahlung liegt nach den Angaben der Literatur nur beim Zerfall des N₂O₅ vor. Ohne uns das Recht zu nehmen, zu rein chemischen Fragen Stellung zu nehmen, möchten wir doch der Meinung Ausdruck geben, daß eine weitere Untersuchung dieses Prozesses zeigen wird, daß es sich um einen scheinbar monomolekularen Verlauf dieser Reaktion handelt.

POLANYI und WIGNER²⁾ schließen aus den der Lichtstärke der *D*-Linienemission des Natriums, die angeregt wird durch frisch gebildete NaCl-Moleküle, daß hier die Chemilumineszenz nicht durch normale Dreierstöße entstehen könne. Man müßte vielmehr annehmen, daß ein Cl-Atom mit einem Natriumatom im Zweierstoß ein stark schwingendes Molekül gäbe, das die Reaktionswärme längere Zeit aufspeichern kann, bis ein Zusammenstoß mit einem anderen, z. B. Natriumatom, erfolgte. Die Unschärfe der Quantenzustände wird dabei

¹⁾ M. BORN u. J. FRANCK, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 411. 1925.

²⁾ M. POLANYI u. E. WIGNER, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 429. 1925.

für die Möglichkeit der Entstehung der Moleküle im Zweierstoß herangezogen. Wir möchten glauben, daß diese viel zu gering ist, um eine merkliche Wahrscheinlichkeit für Molekülbildung im Zweierstoß zu ergeben. Dagegen ist es, was POLANYI und WIGNER auch erwähnen, nicht völlig ausgeschlossen, wenn auch nach unserer Meinung nicht wahrscheinlich (da der Anfangszustand kein elektrisches Moment hat), daß durch einen Ausstrahlungsprozeß der dort betrachteten heteropolaren Moleküle eine Stabilisierung erfolgt. Eine andere Möglichkeit zur Deutung des Resultates könnte wieder darin bestehen, daß es sich um eine Reaktion von metastabilen Halogenatomen im $2P_1$ -Zustand mit Na-Atomen handelt. Das Vorhandensein dieser Zustände ist bei der Versuchsanordnung von POLANYI und BEUTLER durchaus möglich. Bei dieser Reaktion könnte aber naturgemäß Strahlung emittiert werden. Ein weiteres Eingehen auf die Literatur über Reaktionsgeschwindigkeiten liegt nicht im Rahmen dieses Beitrags. Wir verweisen, um nur einige wichtige Literatur zu erwähnen, auf die bekannten Arbeiten von BODENSTEIN, POLANYI, HERZFELD, KRAMERS und CHRISTIANSEN, TOLMANN und TRAUTZ.

Zum Schluß sei erwähnt, daß HENRY einerseits und BORN und FRANCK andererseits den Versuch gemacht haben, Molekülen im Zustand der Reaktion besondere Absorptionsspektren zuzuordnen (Moleküle im Zustand der Prädissoziation bei VICTOR HENRY, Quasimoleküle bei FRANCK und BORN). Es scheint jedoch, als ob diese Spektren sich auch erklären lassen, ohne daß neue Hypothesen eingeführt werden, wenn man, wie weiter oben erläutert, Übergänge von kontinuierlich verteilten Anfangs- (oder End-) Zuständen zu diskreten End- (oder Anfangs-) Zuständen in Betracht zieht. Die mit diesen Fragen in Beziehung gebrachte Frage nach der Dauer der Quantelung ist somit als noch nicht gelöst zu betrachten.

Sachverzeichnis.

- Abklingung** 478, 566.
Absorption s. a. Schwächung.
 —, **Banden** 497.
 —, **Grenzen** 198, 312.
 —, **GROTHUS-DRAPERSches Gesetz** 596.
 —, **induzierte Prozesse** 12.
 —, **innere** 371ff.
 —, **Kanten** 198, 312.
 —, **Koeffizienten** 201, 309, — 321.
 —, **quantenhaft (photochem.)** 597, 618f., 626.
 — **von Röntgenstrahlen** 307ff., 323.
 — **spektrum (kontin.)** 7, 702.
 — **sprung** 319f. (Tab.).
 —, **universelle Formel** 321.
Abschirmung 197, 206, 208.
 —, **Dubletts** 203ff.
Adiabatensprinzip 36ff.
Aktinometrie 601.
Akzeptoren 605.
Aliphatische Substanzen 549.
Alkalimetalle
 —, **Bogenspektren** 180f.
 —, **Funkenspektren** 705ff.
 —, **höhere Potentiale** 706.
 —, **Resonanzlinien** 703.
 —, **Spektren** 701.
 —, **schrittweise Anregung** 704ff.
 —, **Temperaturleuchten** 736.
Aluminiumoxydphosphore 582f.
Ammoniakbildung 770.
Anklingungszeit 478, 540.
Anregung, Bedingungen 365.
 —, **benachbarte Stufen der** 675.
 — **durch chemische Reakt.** 771.
 — **sfunktion** 727.
 —, **Grenzen** 200.
 —, **höhere** 673.
 —, **natürliche** 240.
 — **durch positive Ionen** 731.
 —, **Spannung** 290, 670ff., 693, 700ff. (Tab.)
 —, **Unterscheidung von Ionisierung** 686ff.
 —, **Wahrscheinlichkeit** 673, 721ff., 723.
- Anthrazen, Fluoreszenzbanden** 529, 538, 540.
Antikathode, Absorption in der 448, 450ff.
 —, **Einfluß auf Röntgenspektrum** 446ff.
 —, **Geschwindigkeitsverlust der Kathodenstr.** 463.
Äquipotentialkathoden 667.
Äquivalentgesetz, photochemisch 597, 768.
Argon s. a. Edelgase.
 —, **Einfluß auf Luftabsorption** 312, 431.
 —, **rotes und blaues Spektrum** 693, 720.
Aromatische Substanzen, Fluoreszenz 529, 536.
 α -Strahlen, photochemische Wirkung 628.
 —, **chemische Zersetzungen** 629.
Atome, gitterfremde 557, 560.
Atomkern, Mitbewegung 116.
Atomstrahlen 53.
Atomtheorie, Spektrum bei einem Elektron 108ff.
 —, **Wasserstoffatom** 114ff.
Aufbauprinzip und Komplexstruktur 252ff.
Aufspaltungsfaktor 220f.
 — **von Multiplets** 228.
Ausleuchtung 564.
Auslöschung der Fluoreszenz 515.
Ausstrahlung, gerichtete 14.
Auswahlregel 55, 128, 171, 204, 216, 697, 702.
- Bahnen erster oder zweiter Art** 182.
 —, **Kriterium** 184.
BALMAINSche Leuchtfarbe 572.
BALMERSche Formel 114.
Balmerserie 139, 696, 752.
Banden 505ff., 745ff., 497.
 —, **Absorption** 497.
 —, **Fluoreszenz** 505, 508f.
 —, **Gruppen** 745.
 —, **Konvergenzstelle** 747, 755, 761 (Tab.).
 —, **Kopf** 745.
- Banden** **Rotationsschwingungs-** 764.
 —, **System** 745.
 —, **Zweige** 745.
BARKLASche Regel 314.
BEERSches Gesetz 536.
Benzol, Absorptionsspektren 528.
 —, **Fluoreszenz** 526ff.
 —, **Nachleuchten** 531.
Benzolderivate, Spektren 532ff.
Bergmannserie 171.
Bindung, echte und unechte 747.
Biolumineszenz 634.
Bogenspektren 169.
BOHRsches Atom, Frequenzbedingungen 5.
 —, **Korrespondenzprinzip** 35, 41ff., 419ff., 460.
 —, **KRAMERS und SLATER, Theorie von** 83ff., 423.
 —, **Magneton** 58, 273f.
 —, **Theorie des natürlichen Systems** 186.
Bologneser Leuchtstein 572.
Borgruppe 711ff.
Borsäurephosphore 541.
Borstickstoffphosphor 585ff.
BRAGGSches Gesetz 434.
 —, **Abweichungen** 419.
BRAGG-PEIRCESches Gesetz 314.
Bremsspektrum 281, 294, 433ff.
 —, **Energieverteilung** 442, 458ff.
 —, **Grenze** 281, 296, 439ff., 475.
 —, **Minimumpotentiale** 295.
 —, **Spannungsabhängigkeit** 441.
 —, **Theorie** 459ff.
Bremsstrahlung 433ff.
 —, **Azimutale Intensitätsverteilung** 470ff., 476.
 —, **Polarisation** 466ff.
 —, **Spektrum** s. oben **Bremspektrum**.
 —, **tertiäre** 397, 416.
Brom 503.

- BUNSEN-ROSCOESESches Gesetz 596f., 618.
 —, Abweichungen 607.
- Chemilumineszenz 631ff., 770.
 —, Energieumsatz 639.
- Chromophor 533, 534.
- Comptoneffekt 18ff., 397f.
 —, Aberration 414.
 —, bei γ -Strahlen 427.
 —, als Dopplereffekt 402.
 —, Effektivgeschwindigkeit 421.
 — und Korrespondenzprinzip 419ff.
 — an Kristallen 418.
 —, Linienbreite 417.
 —, Normalkoordinaten 403.
 —, Rückstoßgeschwindigkeit 421.
 — im Sichtbaren 418.
 — bei großer Strahlungsdichte 402.
 —, Streuintensität 403.
 —, Theorie 18ff., 400.
 —, unverschobene Linie 398, 415f., 418.
- γ -Strahlen, Comptoneffekt 427.
 —, Debye-Interferenzen 425.
 —, Extrastreuung 425.
 —, Härteänderung 396.
 —, Photoelektronen 428.
 —, Rückstoßelektronen 428.
 —, Schwächungskoeffizient 424ff.
 —, sekundäre Elektronenstrahlung 427ff.
 —, Streustrahlung 396f., 399f., 406f., 426ff.
 —, unverschobene Linie 415.
 —, Wellenlängenmessung 322.
- CURIESches Gesetz 273.
- Debye-Interferenzen 388ff.
 — bei γ -Strahlen 425.
- Desensibilisatoren 605.
- Didymglas 593.
- Diffusion der Elektronen 660.
- Dispersion in äußeren Kraftfeldern 101ff.
 —, quantentheoretisch 86ff.
- Dissoziation 747ff.
 — durch Elektronenstoß 748.
 —, lichtelektrische 765, 769.
- Doppelquantum 24.
- Drehimpuls, Erhaltung des 53.
- Dreierstoß 773ff.
- δ -Strahlen 309.
- DUANE - HUNTSches Gesetz 439ff.
- Duane-Verschiebung 397, 417, 418.
- Dublets.
 —, Komplexstruktur 209ff.
 —, Zeemantypen 224ff.
 —, zusammengesetzte 216.
- Edelgase 644f., s. a. Helium, Argon.
 —, Anregungswahrscheinlichkeit 726.
 —, Konfigur. nach Stoner 268.
 —, Kritische Potentiale 719f. (Tab.).
 —, Spektrum 717 (Tab.), 720.
 —, Stoß- und Wirkungsquerschnitt 644f.
- Effektive Quantenzahlen 182.
- Einfachtripletspektren 181.
 —, Zeemantypen 224ff.
- Einkristalle, Streustrahlung 393f.
- Einlinienspektrum 690.
- EINSTEIN, Ableitung des PLANCKSchen Gesetzes 9f.
- EINSTEINSche Gleichung 332, 663.
- Eisenmetalle, Paramagnetismus in Lösungen 190.
- Elementarvorgang (photochemisch) 619.
- Elektronen, s. a. Photoelektronen.
 — -Affinität s. unten.
 —, Ausbeute 342 (Tab.), 348, 349f., 372f.
 —, Diffusion 660.
 —, Fortschritungsgeschwindigkeit 659ff.
 —, freie Weglänge 672.
 —, Geschwindigkeitsverteilung 665 (Tab.).
 —, Gruppen s. unten.
 —, langsame 658ff.
 —, magnetisches 215.
 —, Quellen 663.
 —, Reflexion 651ff., 657, 661.
 —, ringförmige 391, 400.
 —, Schalen s. unter Elektronengruppen.
 —, Stoß s. Elektronenstoß.
- Elektronenaffinität 651.
 — der Halogene 763f.
 —, Spektrum 763f.
- Elektronengruppe, Abschluß 187ff., 267f.
 —, Besetzungszahlen 192 (Tab.).
 —, Unterteilung 187, 267f.
- Elektronenquellen 663.
- Elektronenstoß 290, 670f.
 —, Dissoziation 752.
 —, Funkenlinien 693.
 —, höhere Anregung 673, 720.
 —, Ionen 694f.
 —, spektroskopische Beobachtungen 688ff.
- e/m -Bestimmung v. Ionen 694.
- Emissionsprozesse, induzierte 12.
- Energieumsatz, photochemisch 597, 618f., 630.
- Energieverlust der Elektronen 652ff., 657, 661.
- Eosin 535, 537, 539, 545.
- Erdalkalien, Spektren 181, 252ff.
 —, Terme bei angeregtem Atomrest 265 (Tab.).
- Erdalkali-Sulfidphosphore 572.
- Ermüdungserscheinungen 375.
- Erregungsverteilung 481f., 544, 560.
- Erythrosin 543.
- Extinktion 323, 596.
- Extrastreuung 383, 425.
- Farbfilter, komplementäre 480.
- Farbstoffe, Fluoreszenz von 534.
- Farbstofflösungen, Fluoreszenz von 535.
- Filterultraviolett 480.
- Flammenleuchten 734.
- Flammenleitung 735.
- Flammenionisation 735.
- Feinstruktur, relativistische 118ff.
 —, Übergang zum Starkeffekt 145.
- Fluor, Elektronenanordnung 716.
- Fluoreszein 534, 536, 539, 545.
- Fluoreszenz 477, 529.
 —, Absorption 548.
 —, aromatische Substanzen 529.
 —, Ausbeute 545.
 —, Banden 508f.
 —, Benzol 526ff.
 —, Benzolderivate 532ff.
 —, Einfluß des Lösungsmittels 535, 538ff.
 —, Einfluß von Kristallwasser 553, 555.
 —, Eosin 535, 537, 539.
 —, Farbstoffe 534.
 —, Farbstofflösungen von 535.
 —, Naphthalin 529, 540.
 —, Oberflächeneffekt 531.
 —, Phenolphthalein 534.
 —, photochemische Theorie 547.
 —, Polarisation 542.
 —, Uranin 535, 537, 539.
- Fluoreszenzstrahlung 365.

- Fluoreszenzstrahlung, Ausbeute an 310, 367ff., 369 (Tab.).
 —; Energiebilanz 370.
 —, innere Absorption 371ff.
 —, Isotropie, Polarisation 365.
 —, Koeffizient 310, 367ff.
 —, Linienspektrum 366.
 Fluorophor 533.
 Flußspat 581ff.
 FRIEDRICHSche Ringe 383, 388.
 Funkenlinien 692f.
 Funkenspektren 169, 705ff., 710.
- Gase, Streuvermögen 385.
 Gasgemische, Spektren 672.
 Gerichtete Ausstrahlung 14.
 Geschwindigkeitsverteilung von Elektronen 334ff., 665 (Tab.).
 Gitterfremde Atome 557, 560.
 Gläser, phosphoreszierende 592ff.
 GLOCKERSches Gesetz 368.
 Glühelktroden 664.
 Glühkathode 665ff.
 Gold, Spektrum 705.
 Grenzwellenlängen im Röntgenspektrum 475f.
 GROTTIUS-DRAPERSches Absorptionsgesetz 596.
 Güteverhältnis, photochemisch 598.
- H-Bestimmung 279ff., 305 (Tab.).
 Halbwertdruck 516.
 Halbzahlige Quantenwerte 221.
 Halogene, Bandenkonvergenz 760 (Tab.).
 —, Dissoziation 761f. (Tab.).
 —, Elektronenaffinität 763f.
 —, kritische Potentiale 762 (Tab.).
 —, metastabile Zustände 717.
 —, Moleküle 760ff.
 —, Spektraltermine 716f.
 Halogenide Spektren 765.
 Halogenwasserstoffe, Ionisierungsspannungen 766 (Tab.).
 Härteänderung bei Streuung 395ff.
 Härtemesser (Röntgenstrahlen) 313.
 Hauptquantenzahl 123.
 —, Wachsen mit der Ordnungszahl 177.
 Hauptserie 171.
 Hauptspektrum 530.
 Helium 170.
- Helium Interkombinationslinien 218.
 —, metastabiler Zustand 188.
 —, Ortho- und Parhelium 170, 218.
 —, Spektrum und Terme 170, 218, 698ff.
 —, Terme des He^+ 701.
 Heteropolare Moleküle 762.
 Hohlraumstrahlung, Quantelung 75ff.
 Hyperfeinstruktur 277.
- Impulsbreite 434.
 —, Richtungsabhängigkeit 473ff.
 Impulsquantenzahl, Auswahl- und Polarisationsregel für 52.
 Indium 519.
 Induktion (photochem.) 607.
 Interferenzen, DEBYESche 388.
 —, intramol. und intermol. 392.
 Interkombinationslinien 217f.
 —, Intensitäten 255.
 — zwischen Ortho- und Parhelium 701.
 Intervallregel 229.
 Invarianz der statistischen Gewichte 38.
- Ionen, Magnetismus 277.
 —, Erzeugung durch Elektronenstoß 694ff.
 Ionisation, Ausbeute 347.
 — in Flammen 735.
 — durch positive Ionen 731.
 —, Koeffizienten 344.
 — durch Röntgenstr. 346f.
 — durch Rückstoßelektr. 346, 431.
 —, Spannung s. Ionisierungsspannung.
 —, Sprung 345.
 —, Unterscheidung von Anregung 686ff.
 —, zweifache 692.
 Ionisierungsspannung 290.
 —, Messung 677ff.
 —, Tabellen 703ff.
 —, thermisch berechnet 736 (Tab.).
 Ionisierungswahrscheinlichkeiten 728.
- Isochromaten 285, 295, 302, 438.
 Isopotentialkurven 294.
 Isothermen 285, 437.
- Jod, Fluoreszenz 500f., 513ff., 515, 745.
 —, Resonanzspektrum 501f. (Tab.).
 J-Strahlung 203, 396.
- Kalium, Anregungswahrscheinlichkeit 725.
 Kalzium, Resonanzlinie und Bogenspektrum 690.
 Kalziumwolframat, Phosphoreszenz 587.
 Katalysatoren 605.
 Katalyse, Wand-, bei H_2 -Bildung 774.
 Kathodenstrahlen, Geschwindigkeit 436.
 —, Geschwindigkeitsverlust in Antikathode 463.
 —, Rückdiffusion 464.
 Kathode, Oxyd- 665ff.
 —, Äquipotential- 667.
 Keplerellipse, atomtheoret. 111.
 Kernabstände im Molekül 506 (Tab.).
 Kernladungszahl 3.
 Kernschwingung 497, 502.
 Kinetik, photochemische 597.
 Kohlenstoffgruppe, Spektraltermine 713ff.
 Kohlenstoff, Elektronenanordnung 713.
 —, Tetraedermodell 391.
 Kombinationslinien, Intensität bei Starkeffekt 247f.
 Kombinationsprinzip 5.
 Komplementäre Farbfilter 480.
 Komplexstruktur der Dublettspektren 209.
 —, Neigungsauffassung 209.
 — und Aufbauprinzip 252ff.
 Kontinuierliches Röntgenspektrum s. a. Bremspektrum.
 Kontinuierliches Spektrum s. Spektrum und Bremspektrum.
 Konvergenzstelle von Banden 747.
 Korpuskularspektroskopie 338.
 Korrespondenzprinzip 35, 41ff., 460ff.
 —, Anwendungsbeispiele 499ff.
 — und Comptoneffekt 419ff.
 —, Linienintensitäten 185.
 Kristalle, lichtelektr. Leitvermögen 559ff.
 —, Reflexionsvermögen für Röntgenstrahlen 451.
 —, verfärbte 589.
 Kristallformen, Einfluß auf Streuung 386.
 Kristallolumineszenz 635.
 Kristallphosphore 557ff.
 Kritische Potentiale
 — von Atomen 696ff.
 — Bestimmungsmethoden 662ff.

- Kritische Potentiale der Halogenmoleküle 762 (Tab.).
 — mehratomiger Moleküle 767 (Tab.).
 — des Sauerstoffmoleküls 760 (Tab.).
 — schwerer Edelgase 719 (Tab.).
 Krypton s. Edelgase.
 K-Strahlung 365.
 Kunzit 590.
 Kupferspektrum 705.
- LANDÉ**sche Intervallregel 229.
 Larmor-Theorem 59, 148f., 222f.
 LANGEVINSche Theorie des Paramagnetismus 272f.
 LANGMUIRSches Gesetz 668f., 678.
 LAPORTESche Regel 259.
 Lebensdauer metast. Zustände 740ff.
 —, Messung der 742ff.
 —, mittlere 11.
 LENARDSches Gesetz 327.
 Lenardphosphore 557, 563ff. 573 (Tab.), 574 (Tab.).
 Leuchtfarbe 557.
 —, BALMAINSche 572.
 Leuchtsteine 557, 572.
 Lichtechtheit 604.
 Lichtelektrischer Effekt 287f. 558, 663, s. a. Photoelektronen.
 Lichtelektrisches Leitvermögen von Kristallen 559ff.
 Lichtempfindlichkeit 604.
 Lichtfilter 599 (Tab.).
 Lichtquanten 332, s. a. Quanten.
 Lichtsumme 478.
 Lichtwirkung, kleinste 627.
 Linienbreite 68ff., 485.
 Linienkomponenten, Intensitätsregeln für 61.
 Lithiumfunkenpektrum 707.
 LORENTZsches Triplet 147.
 Lösungsspektren 538, 540, 544.
 L-Strahlung 365.
 Lumineszenz 482, 631ff., 564.
 —, Nutzeffekt 544.
 —, Polarisation 542.
 Lymanserie 696.
- „Magnetisches Elektron“ 215.
 Magnetische Quantenzahl 488.
 Magnetismus von Ionen 277.
 Magnetomechanische Effekte 271.
 Magnetron, BOHRsches 58, 273f.
 —, WEISSsches 273f.
- Magnetonenanzahl 223.
 Mehrfachquanten 24, 80.
 Metastabile Zustände 6, 494, 707.
 — der Borgruppe 711.
 — des Heliums 741.
 —, Lebensdauer 740, 742.
 — des Quecksilbers 511, 741.
 — des Wasserstoffs 697.
 Mineralien, phosphoreszierende 588 (Tab.).
 Molekülbildung durch Stöße 773.
 Moleküle, Drehmoment 745.
 —, lichtelektr. Diss. 765.
 —, Quantensprünge 744ff.
 —, Rotation 497, 527, 745.
 —, Temperaturleuchten 737.
 —, Trägheitsmomente 506 (Tab.).
 Momentanzentren 570.
 Monochromatischer Lichtfilter 599.
 Monomolekulare Gasreaktion 774.
 Moseley-Gesetz 196.
 M-Serie 366.
 Multiplets, Aufspaltungsfaktoren 228.
 —, höhere 226.
 —, Intensitätsregeln 238ff.
 —, modellmäßige Deutung 229f.
 —, normale 229.
 —, Termwerte in starken Feldern 234.
 —, verkehrte 236.
- Nachleuchtdauer 490, 526, 543, 552.
 Naphthalin, Lumineszenzspektren 529, 540.
 Nebenquantenzahl 123.
 Nebenserie 171.
 Neon, s. a. Edelgase.
 —, Elektronenanordnung 717.
 —, Grundzustand 262.
 —, Ionisation und Elektronenstoß 680.
 —, metastabile Terme 718, 742ff.
 —, Resonanzlinien 718.
 —, Spektrum 261ff.
 —, Termschema 743.
 —, Zeemaneffekte 262f.
 Niederspannungsbogen 694.
 Nullpunktenergie 48.
 —, Einfl. auf Zerstreuung 395.
 Nutzeffekt der Röntgenstrahlerzeugung 443ff.
- Oberbanden 765.
 Oberflächenfluoreszenz 531.
- Ökonomiekoeffizient 554.
 Orthohelium 218, 494, 511, 698f., 723.
 Oszillator, harmonischer 2.
 Oxydkathoden 665ff.
- Palladiummetalle 191.
 Paramagnetismus 272ff.
 Parhelium 218, 495, 698f., 723.
 Paschen-Backeffekt 231ff.
 —, partieller 233.
 —, Summenregeln 233ff.
 Pendelbahn 123.
 Periheldrehung 126.
 Periodisches System der Elemente nach BOHR 186ff.
 —, Periodenlängen 267ff.
 Periodizitätssysteme 29.
 Phenolphthalein 534.
 Phosphor 557.
 Phosphoreszenz 477ff.
 —, Erregungsverteilung 560.
 —, progressive 540.
 —, Fehlen im Röntgengeb. 375.
 —, Zeemaneffekt 584.
 Phosphoroskop 478ff.
 Photochemie 594ff., 767ff.
 —, Absorption 618ff.
 —, Energieumsatz 597f.
 —, Fluoreszenztheorie 547.
 —, Grundgesetze 596.
 —, Kinetik 597, 611.
 —, Temperaturabhängigkeit 617 (Tab.).
 Photochemilumineszenz 520.
 Photoeffekt 325ff.
 — s. a. Photoelektronen u. Photoemission.
 Photoelektrische Gleichung 332, 361.
 Photoelektrische Zelle 601.
 Photoelektronen 308, 325ff.
 — s. a. Photoemission.
 —, Absorption 326, 329f.
 —, Asymmetrie 353ff.
 —, Ausbeute an 310, 338f., 340 (Tab.).
 —, Azimutale Verteilung 359.
 —, Emissionswinkel 357 (Tab.), 359, 361f.
 —, Geschwindigkeit 330, 334ff.
 —, Ionisationsvermögen 347.
 —, L-Anteil 352 (Tab.).
 —, Richtungsverteilung 353ff.
 —, Tabellen 340, 352, 354, 357, 358.
 —, Teilemission 350f., 352 (Tab.).
 —, Theorie 359ff.
 —, Verteilungsgrenzen 362.

- Photoelektronen zweiter Art 351, 371.
 Photoemission 309f., 325ff.
 — s. a. Photoelektronen.
 —, Additivität 349.
 —, Emissionskoeffizient 339, 347f.
 —, quantenth. Behandl. 360f.
 —, Sprung 342ff., 373f.
 Photographische Platte 618, 628, 630.
 —, Elektronenempfindlichkeit 325.
 Photolumineszenz 482.
 —, Radio- 590ff.
 Photolyse 608, 768.
 Photometer 602.
 PLANCKSches Strahlungsgesetz, Abl. von EINSTEIN 9ff.
 — Wirkungsquantum, Bestimmungen 279ff.
 Platinzyanüre 554.
 Polarisation der Resonanzstrahlung 101ff., 486.
 — der Streustrahlung 378ff.
 Polarisationsgrad 486.
 Prädissoziation 775.
 PRESTONSche Regel 220.
 —, Abweichung 261.
 Quadrupolstrahlung 702, 722.
 Quantenäquivalentgesetz 561.
 Quantenausbeute photochemischer Reaktionen 598, 626.
 Quantentheorie 1ff.
 — u. Dispersionsphänomene 86ff.
 — der Hohlraumstrahlung 75ff.
 —, mehrfach periodische Systeme 29ff.
 —, Verhältnis zur Wellentheorie 81ff.
 Quantenzahlen, Auswahlregel 45.
 —, Bezeichnungsweisen 278.
 —, effektive 168, 182.
 —, Grenzfall großer 42, 44.
 —, Haupt- 123.
 —, magnetische 488.
 —, Neben- 123.
 —, Permanenz- 187.
 —, Polarisationsregeln 45.
 Quantenzustände, Spielraum der Energiewerte 69.
 Quarzgläser, Fluoreszenz 593.
 Quecksilber, Anregungswahrscheinlichkeiten 724ff.
 —, Ionisation durch Stoß 684.
 —, metastabile Zustände 511, 741ff.
 Quecksilber, schrittweise Anregung 710.
 Radiolumineszenz 590ff.
 Ramsauereffekt 644ff.
 —, theoretische Bedeutung 650f.
 Raumladung 667f., 690ff.
 —, Beeinflussung 677ff.
 Reaktion, chemische, bei Zusammenstoßen 768.
 —, Produkte photochemischer R. 603.
 —, sensibilisierte 769.
 —, Temperaturkoeffizient 617 (Tab.).
 —, Verlauf 614.
 Reflexion von Elektronen 651ff., 657.
 Reichweite der Rückstoßelektronen 409ff.
 —, maximale 411.
 Relativitätsdubletts 203ff.
 — und Strahlungswiderstand 214.
 Resonanzlampe 484.
 Resonanzlinien 483, s. a. Resonanzstrahlung.
 —, Alkalien 703.
 —, Argon 719.
 —, Dopplereffekt 484.
 —, Elemente der 2. Spalte 707.
 —, Helium 699.
 —, Kalzium 619.
 —, Krypton 719.
 —, Linienbreite 484f.
 —, Neon 718.
 —, Polarisation 486f.
 —, Starkeffekt 486f.
 —, Xenon 719.
 —, Zeemaneffekt 486f.
 Resonanzspannungen der Alkalien 703f (Tab.).
 — der 2. Spalte 709 (Tab.).
 Resonanzstrahlung 27, 480, s. a. Resonanzlinien, Resonanzspannungen.
 —, Anregungsbedingungen 482.
 —, Kohärenz mit Einfallsstrahlung 99.
 —, Oberflächen 485, 490.
 —, Polarisation 101ff.
 —, quantentheoretische Behandlung 96ff.
 —, Spektren 480, 497ff.
 —, Störungen 509.
 —, Volum- 485.
 —, wellentheoretische Behandlung 99.
 Reziprozitätsgesetz 596, 618.
 —, Abweichungen 607.
 RICHARDSONSche Formel 665.
 Richtungsquantelung 57.
 Ringelektron 391, 400.
 Röntgenspektrometer 437.
 Röntgenspektrum, s. a. Röntgenstrahlen.
 —, höhere Spektren 202.
 —, kontinuierliches, s. Bremspektrum.
 —, Linienspektren 196.
 —, Niveauschema 203.
 —, Terme als Funktion der Atomnummer 207.
 Röntgenstrahlen, s. a. Röntgenspektrum.
 —, Abhängigkeit vom Antikathodenmaterial 446ff.
 —, Absorption 198ff., 310ff., 319, 322, 462.
 —, Absorptionsanalyse 438.
 —, Energiebilanz der Absorption 370.
 —, Energiemessung 430ff., 438, 452.
 —, Energieverbrauch pro Ionenpaar 430, 452.
 —, Energieverteilung 449, 453ff.
 —, inhomogene Filterung 313.
 —, Ionenausbeute 347.
 —, Nutzeffekt 443ff.
 —, photographische Wirkung 628.
 —, Schwächung 309ff.
 —, spektrale Untersuchung 437.
 —, weiche 353.
 Rotationsschwingungsbanden 764.
 Rubin 583.
 Rückstoßelektronen 308, 310, 346.
 — von γ -Strahlen 411, 428.
 —, Einfluß auf Ionisation 431.
 —, Koinzidenz mit Streustrahlung 424.
 —, Nachweis 408.
 —, Reichweite 409, 411, 413.
 —, Richtungsverteilung 412, 428.
 —, Zahl 411.
 RUNGESche Regel 220.
 Rydberg - Konstante 114, 283.
 RYDBERG-RITZSche Formel 168.
 RYDBERGScher Wechselsatz 258.
 SAHASche Formel 736.
 Samariumphosphore 578.
 Sauerstoffgruppe, Spektral-
 terme 715ff.
 Sauerstoffmolekül 760 (Tab.).
 Schumannplatten, Elektronenempfindlichkeit 325.

- Schwächung der Röntgenstrahlen 309ff.
 —, Formeln 315ff.
 — in Kristallen 322.
 — in Verbindungen 318.
 Schwächungskoeffizient 309.
 —, atomarer 314.
 — für γ -Strahlen 424ff.
 —, Tabelle 317.
 — von Verbindungen 318.
 Schwärzungsvermögen, Frequenzabhängigkeit des 432.
 Schwefel 503.
 Schwelle (photochem.) 607.
 Selen 503.
 Seltene Erden 191.
 —, Fluoreszenz 556.
 Sensibilisatoren 605.
 Sensibilisierte Fluoreszenz 518ff.
 — Photoreaktion 548, 769.
 Serienglieder, höhere, beim Elektronenstoß 691.
 Seriegrenze 5, 169.
 Serienlinien, elektrische Umwandlung 248.
 —, korrespondenzmäßige Intens. 185.
 Serienspektren, Auswahlregel 171.
 —, Gesetzmäßigkeiten 168ff.
 Sidotblende 558, 572.
 Silber, Photoemissionssprung 374.
 —, Spektrum 705.
 Smaragd 583.
 Spektrallinien, Druckverbreiterung 74.
 —, natürliche Breite 69.
 Spektralserie 169.
 Spektraltermine 5, 180ff.
 Spektrum, kontinuierliches 47.
 — bei Bandenkonvergenz 747.
 — s. a. Bremsspektrum.
 — von Gasgemischen 672.
 —, wasserstoffähnlich 244.
 Spektroskopische Stabilität 61.
 Stationäre Zustände 4, 38ff.
 —, Schärfe 68ff.
 Statistik der Zustände des Wasserstoffatoms 165.
 Starkeffekt 129ff., 244ff.
 —, inhomogener 248ff.
 —, Polarisationsregeln 138.
 —, Relativitätskorr. 141ff.
 — bei Resonanzlinien 486.
 —, säkulare Störungen 133.
 — zweiter Ordnung 141.
 STEFAN-BOLTZMANNsche Gesetze 304.
 Steinsalz, verfärbtes 561f.
 Stickstoff, aktiver 759, 771, 774.
 Stickstoffgruppe, Spektraltermine 714.
 Stickstoffmolekül 756ff.
 —, Anregungsspannung 757.
 —, Dissoziation 758f.
 —, Ionisierung 757f.
 —, Termschema 756.
 STOKESSche Regel 481.
 STOKESScher Sprung 366.
 Störungen, säkulare 46, 124ff.
 Stoß, elastischer 658ff.
 —, Querschnitt 642ff.
 —, unelastischer 655ff., 662.
 —, zweiter Art 6, 10, 518, 737.
 Stoßzahl 661.
 Strahlungswiderstand und Relativitätsdublets 214.
 Strahlungslose Übergänge 309, 371.
 Streuintensität 381, 384.
 — bei γ -Strahlen 406.
 — beim Comptoneffekt 403.
 Streukoeffizient 309, 387, 404ff.
 —, atomarer 378.
 — bei kurzen Wellen 422.
 Streuprozesse, Wärmegleichgewicht bei 22ff.
 — zweiter Art 94.
 Streustrahlung 307ff.
 —, Abhängigkeit von Kristallform 386, 392f.
 — der γ -Strahlen 396, 415.
 —, Extrastreuung 383.
 —, Formeln 406.
 —, Härteänderung 395ff.
 —, Interferenzen 388.
 —, Koinzidenz mit Rückstoßelektronen 424.
 —, Polarisation 378ff., 414.
 —, Richtungsverteilung 377, 380ff., 388, 399, 405.
 —, Spektrum 398, 417.
 —, Theorie 376ff., 400.
 Streustrahlungskoeffizient 310, 384f., 404ff.
 — bei γ -Strahlen 426.
 —, Absolutwerte 387 (Tab.).
 — von Einkristallen 393f.
 Summenregeln für Paschen-Backeffekt 233ff.
 — für Zeemaneffekt 65ff.
 Tauchbahnen 174, 177ff.
 Teilabsorptionen 319.
 Tellur 503.
 Temperaturleuchten 733ff.
 Temperaturionisation 733.
 Terme, Bezeichnungenweisen 278.
 Tertiäre Bremsstrahlung 397, 416.
 Tetraedermodell des Kohlenstoffs 391.
 Thermolumineszenz 564, 591f.
 Thermo säule, räumliche 603.
 Thallium 521.
 —, Temperaturleuchten 737.
 THOMSONsche Zerstreuungstheorie 376.
 Tilgung 564, 566ff.
 Trabanten 277.
 Trägheitsmoment, molekulares 506 (Tab.).
 Tribolumineszenz 635.
 Tripletspektren 216, s. a. Einfachtripletspektren.
 Übergänge, strahlungslose 371.
 Übergangswahrscheinlichkeit, spontane 11.
 ULBRICHTSches Kugelphotometer 602.
 Urangläser 551.
 Uranin 535, 537, 539, 541ff.
 Uranylsalze 550ff.
 Verfärbung 589.
 Verbindungsleuchten 772f.
 „Verkehrte“ Multipletts 236.
 „Verkehrte“ Terme 213.
 Verschiebungsgesetz, WIENsches 77.
 Verschiebungssatz, spektroskopisch 170, 217.
 Verweilzeit 11, 543.
 Verzweigungsregel 260.
 Vorspektrum 530.
 Wandkatalyse 774.
 Wandladungen 669.
 Wärmegleichgewicht zw. Atomen und Strahlung 9ff.
 Wasserstoffähnliche Spektren 114, 244.
 Wasserstoffatom 696f.
 —, atomarer 751ff.
 —, Dimensionen 118.
 —, Einwirkung gekreuzter Felder 159ff.
 —, Energiestufen 696f.
 —, Ionisierbarkeit 345.
 —, katalyt. Mol.-Bildg. 774.
 —, Keplerellipsen 118.
 —, Linienserien 696f.
 —, magn. Energie, normal 165.
 —, säkulare Störung 125, 154.
 —, Statistik der Zustände 165.
 —, Summenregel 146.
 —, Terme 697f.
 Wasserstoffmolekül, Bandenkonvergenz 755.

- Wasserstoffmolekül, erste Anregung 749.
 —, Dissoziation 752ff.
 —, Ionisierung 695, 749, 753ff.
 —, kontin. Spektrum 752ff.
 Wechselsatz, RYDBERGScher 258.
 Weglängen (freie) von Elektronen 642.
 —, Geschwindigkeitsabhängigkeit 672.
 —, Untersuchungsmethoden 648ff.
 WEISSSches Magneton 273f.
 WHIDDINGTONSche Regel 330, 333.
 — Reichweitenformel 409.
- Wiedervereinigungsleuchten 691f.
 WIENSche Verschiebungsgesetz 77.
 Willemit 582f.
 Wirkungsquantum, Bestimmungsmethoden 279.
 Wirkungsquerschnitt 642ff.
 —, Theorie 650.
- X**enon s. Edelgase.
- Z**emaneffekt 147.
 —, anomaler 220.
 —, Beziehung zu anderen magn. Erscheinungen 271.
 —, Ersatzmodell für den anomalen — 235ff.
 —, Intensitätsschema 66.
- Z**emaneffekt der Phosphoreszenz 584.
 — der relativistischen Feinstruktur 155.
 — von Resonanzlinien 486f.
 —, Summenregel 65.
 — für Dublet- und Einfachtripletspektren 224ff.
 Zentrenmoleküle 572.
 Zentrentheorie von LENARD 568ff.
 Zerstreuung s. Streuung und Streustrahlung.
 —, Theorie von THOMSON 376.
 Zinksilikatphosphore 571, 582f.
 Zinksulfid 571.
 Zinksulfidphosphore 558.
 Zweikörperproblem 108.

Handbuch der Physik

Inhaltsübersicht des Gesamtwerkes:

Band I: Geschichte der Physik — Vorlesungstechnik

- Geschichte der Physik.** Von Professor Dr. Edmund Hoppe, Göttingen.
Physikalische Literatur. Von Professor Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem.
Unterricht und Forschung. Von Professor Dr. H. Timmerding, Braunschweig.
Vorlesungstechnik. Von Dr. Anton Lambertz, Köln a. Rh., und Dr. R. Mecke, Bonn a. Rh.

Band II: Elementare Einheiten und ihre Messung

- Einheiten, Dimensionen, Maßsysteme.** Von Professor Dr. J. Wallot, Charlottenburg.
Längenmessung, Winkelmessung. Von Professor Dr. F. Göpel, Charlottenburg.
Massenmessung. Von Dr. W. Felgentraeger, Charlottenburg.
Raummessung und spezifisches Gewicht. Von Professor Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem.
Zeitmessung, Geschwindigkeitsmessung. Von Professor Dr. C. Cranz, Charlottenburg, Gen.-Ing. V. Ritter
von Niesiolowski-Gawin, Wien, und Dipl.-Ing. W. Schmundt, Königsberg i. Pr.
Erzeugung und Messung von Drucken. Von Dr. H. Ebert, Charlottenburg.
Schweremessungen. Von Professor Dr.-Ing. A. Berroth, Potsdam.
Allgemeine physikalische Konstanten. Von Professor Dr. F. Henning und Professor Dr. W. Jaeger, Charlottenburg.

Band III: Mathematische Hilfsmittel in der Physik

- Infinitesimalrechnung, Algebra.** Von Dr. Adalbert Duschek, Wien.
Vektor- und Tensorrechnung. Von Dr. Theodor Radakovic, Wien.
Geometrie. Von Dr. Adalbert Duschek, Wien.
Funktionentheorie. Von Dr. Theodor Radakovic, Wien.
Spezielle Funktionen. Von Dr. Josef Lense, Wien.
Gewöhnliche Differentialgleichungen. Von Dr. Theodor Radakovic, Wien.
Partielle Differentialgleichungen. Von Dr. Josef Lense, Wien.
Variationsrechnung. Von Dr. Theodor Radakovic, Wien.
Differentialgeometrie. Von Dr. Adalbert Duschek, Wien.
Integralgleichungen, Potentialtheorie. Von Dr. Josef Lense, Wien.
Mathematische Statistik und Wahrscheinlichkeitsrechnung. Von Professor Dr. F. Zernike, Groningen.
Ausgleichsrechnung, Nomographie, Numerische Differentiation und Integration. Von Dr. Karl Mader, Wien.

Band IV: Allgemeine Grundlagen der Physik

- Ziele und Wege der physikalischen Erkenntnis.** Von Professor Dr. H. Reichenbach, Stuttgart.
Der Aufbau der theoretischen Physik. Von Professor Dr. H. Thirring, Wien.
Prinzipien der Statistik. Von Dr. O. Halpern, Wien.
Allgemeine Relativitätstheorie. Von Dr. G. Beck, Bern.
Der Bau des Kosmos. Von Dr. W. E. Bernheimer, Wien.

Band V: Grundlagen der Mechanik — Mechanik der Punkte und starren Körper

- Die Axiome der Mechanik.** Von Professor Dr. G. Hamel, Berlin.
Prinzipie der Dynamik. Von Dr. L. Nordheim, Göttingen.
Störungstheorie. Von Dr. E. Fues, Zürich.
Geometrie der Bewegungen. Von Professor Dr. H. Alt, Dresden.
Geometrie der Kräfte und Massen. Von Professor Dr. C. B. Biezeno, Delft.
Mechanik der Massenpunkte. Von Professor Dr. R. Grammel, Stuttgart.
Kinetik der starren Körper. Von Professor Dr. M. Winkelmann, Jena.
Technische Anwendungen der Stereomechanik. Von Professor Dr.-Ing. Th. Pöschl, Prag.
Relativitätsmechanik. Von Dr. Otto Halpern, Wien.

Band VI: Mechanik der elastischen Körper

- Physikalische Grundlagen der Elastomechanik.** Von Professor Dr. Otto Föppel und Dr. Busemann, Braunschweig.
Mathematische Elastizitätstheorie. Von Professor Dr. E. Trefftz, Dresden.
Elastostatik. Von Professor Dr. O. Domke, Aachen.
Elastokinetik. Von Professor Dr. F. Pfeiffer, Stuttgart.
Theorie der Erdbebenwellen. Von Professor Dr. G. Angenheister, Göttingen.
Plastizität. Von Dr.-Ing. A. Náday, Göttingen.

Band VII: Mechanik der flüssigen und gasförmigen Körper

- Ideale Flüssigkeiten.** Von Professor Dr. M. Lagally, Dresden.
Zähe Flüssigkeiten. Von Professor Dr. L. Hopf, Aachen.
Kapillarität. Von Dr. A. Gyemant, Charlottenburg.
Strömungen. Von Professor Dr. Ph. Forchheimer, Wien.
Tragflügel und hydraulische Maschinen. Von Dipl.-Ing. Dr. A. Betz, Göttingen.
Gasdynamik. Von Dr. J. Ackeret, Göttingen.

Band VIII: Akustik

- Einleitung.** Von Dr. Ferd. Trendelenburg, Berlin-Nikolassee.
Mathematische Darstellungen. Von Dr. H. Backhaus, Charlottenburg.
Schallerzeugung mit mechanischen Mitteln. Von Professor Dr. A. Kalähne, Danzig-Oliva.
Elektrische Schallsender. Von Dr. H. Lichte, Berlin-Schöneberg.
Thermodynamische Schallerzeugung. Von Dr. Johann Friese, Breslau.
Musikinstrumente. Von Professor Dr. C. V. Raman, Kalkutta.
Musikalische Tonsysteme. Von Professor Dr. E. von Hornbostel, Berlin-Steglitz.
Physik der Sprachklänge. Von Dr. Ferd. Trendelenburg, Berlin-Nikolassee.
Empfang, Messung und Umformung akustischer Energie. Von Dr. E. Lübcke, Berlin-Siemensstadt, Dr. H. Sell, Berlin-Siemensstadt, Dr. Ferd. Trendelenburg, Berlin-Nikolassee.
Das Gehör. Von Dr. E. Meyer, Berlin-Wilmersdorf.
Die Ausbreitung akustischer Schwingungsvorgänge. Von Dr. E. Lübcke, Berlin-Siemensstadt.
Raumakustik. Von Professor Dr. E. Michel, Hannover.

Band IX: Theorien der Wärme

- Klassische Thermodynamik. Von Professor Dr. K. F. Herzfeld, München.
 Der Nernstsche Wärmesatz. Von Dr. K. Bennowitz, Charlottenburg.
 Statistische und molekulare Theorie der Wärme. Von Dr. A. Smekal, Wien.
 Axiomatische Begründung der Thermodynamik durch Carathéodory. Von Professor Dr. A. Landé, Tübingen.
- Quantentheorie der molaren thermodynamischen Zustandsgrößen. Von Professor Dr. A. Byk, Charlottenburg.
 Die kinetische Theorie der Gase und Flüssigkeiten. Von Professor Dr. G. Jäger, Wien.
 Erzeugung von Wärme aus anderen Energieformen. Von Professor Dr. W. Jaeger, Charlottenburg.
 Temperaturmessung. Von Professor Dr. F. Hennig, Charlottenburg.

Band X: Thermische Eigenschaften der Stoffe

Mit 207 Abbildungen. — 494 Seiten. — RM 35.40; gebunden RM 37.50

- Zustand des festen Körpers. Von Professor Dr. E. Grüneisen, Charlottenburg.
 Schmelzen, Erstarren, Sublimieren. Von Professor Dr. F. Körber, Düsseldorf.
 Zustand der gasförmigen und flüssigen Körper. Von Professor Dr. J. D. van der Waals, Amsterdam.
 Thermodynamik der Gemische. Von Professor Dr. Ph. Kohnstamm, Amsterdam.
- Spezifische Wärme (theoretischer Teil). Von Professor Dr. E. Schrödinger, Zürich.
 Spezifische Wärme (experimenteller Teil). Von Professor Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem.
 Die Bestimmung der freien Energie. Von Dr. F. Simon, Berlin.
 Thermodynamik der Lösungen. Von Professor Dr. C. Drucker, Leipzig.

Band XI: Anwendung der Thermodynamik

Mit 198 Abbildungen. — 462 Seiten. — RM 34.50; gebunden RM 37.20

- Thermodynamik der Erzeugung des elektrischen Stromes. Von Professor Dr. W. Jaeger, Charlottenburg.
 Wärmeleitung. Von Professor Dr. M. Jakob, Charlottenburg.
 Thermodynamik der Atmosphäre. Von Professor Dr. A. Wegener, Graz.
 Hygrometrie. Von Dr. M. Robitzsch, Lindenberg.
 Thermodynamik der Gestirne. Von Professor Dr. E. Freundlich, Neubabelsberg.
- Thermodynamik des Lebensprozesses. Von Professor Dr. O. Meyerhof, Berlin-Dahlem.
 Erzeugung tiefer Temperaturen und Gasverflüssigung. Von Dr. W. Meißner, Berlin.
 Erzeugung hoher Temperaturen. Von Dr. C. Müller, Charlottenburg.
 Wärmeumsatz bei Maschinen. Von Professor Dr. K. Neumann, Hannover.

Band XII: Theorien der Elektrizität und des Magnetismus — Elektrostatik

- Maxwell-Hertz'sche Theorie. Von Dr. F. Zerner, Wien.
 Elektronentheorie. Von Dr. F. Zerner, Wien.
 Elektrodynamik bewegter Körper und spezielle Relativitätstheorie. Von Professor Dr. H. Thirring, Wien.
- Das Elektron und die Ionen. Von Professor Dr. E. Meyer, Zürich.
 Elektrostatik der Leiter. Von Professor Dr. F. Kottler, Wien.
 Dielektrika. Von Prof. Dr. A. Güntherschulze, Berlin.

Band XIII: Elektrizitätsbewegung in festen und flüssigen Körpern

- Leitfähigkeit der Metalle. Von Professor Dr. E. Grüneisen, Berlin.
 Berechnung von Strömungsfeldern. Von Professor Dr. F. Noether, Breslau.
 Thermoelektrizität. Von Dr. Gerda Laski, Berlin.
 Thermomagnetische und galvanomagnetische Erscheinungen. Von Professor Dr. W. Gerlach, Tübingen.
 Austritt von Ionen und Elektronen aus glühenden Körpern. Von Dr. O. Halpern, Wien.
 Lichtelektrische Erscheinungen. Von Professor Dr. B. Gudden, Erlangen.
- Pyro- u. Piezoelektrizität. Von Dr. H. Falkenhagen, Köln.
 Elektrolytische Leitung in festen Körpern. Von Professor Dr. G. v. Hevesy, Kopenhagen.
 Berührungs- und Reibungselektrizität. Von Professor Dr. A. Coehn, Göttingen.
 Elektrizitätsleitung in Flüssigkeiten und Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Von Dr. E. Baars, Marburg, Lahn.
 Elektrolyse. Von Dr. E. Baars, Marburg, Lahn.
 Elektrokinetik. Von Dr. G. Ettisch, Berlin.
 Elektrokapillarität. Von Dr. G. Ettisch, Berlin.
 Wasserfallelektrizität. Von Prof. Dr. A. Coehn, Göttingen.

Band XIV: Elektrizitätsbewegung in Gasen

- Unselbständige Entladung. Von Dr. H. Stücklen, Zürich.
 Flammenleitung und reine Temperaturionisation. Von Dr. H. Stücklen, Zürich.
 Über die stille Entladung in Gasen. Von Professor Dr. E. Warburg, Berlin.
 Die Glimmentladung. Von Dr. R. Bär, Zürich.
- Der elektrische Lichtbogen. Von Professor Dr. A. Hagenbach, Basel.
 Funkenentladung. Von Professor Dr. E. Warburg, Berlin.
 Die elektrischen Figuren. Von Professor Dr. Karl Przibram, Wien.
 Atmosphärische Elektrizität. Von Professor Dr. G. Angenheister, Potsdam.

Band XV: Magnetismus — Elektromagnetisches Feld

- Magnetostatik. Von Professor Dr. Paul Hertz, Göttingen.
 Magnetische Felder von Strömen. Von Professor Dr. Paul Hertz, Göttingen.
 Dia- u. Paramagnetismus. Von Dr. W. Steinhaus, Berlin.
 Ferromagnetismus. Von Professor Dr. E. Gumlich, Berlin und Dr. W. Steinhaus, Berlin.
- Erdmagnetismus. Von Professor Dr. G. Angenheister, Potsdam.
 Elektromagnetische Induktion. Von Professor Dr. S. Valentiner, Clausthal.
 Wechselströme. Von Dr. R. Schmidt, Berlin.
 Elektrische Schwingungen. Von Dr. E. Alberti, Berlin.

Band XVI: Apparate und Meßmethoden für Elektrizität und Magnetismus

- Die elektrischen Maßsysteme und Normalien. Von Professor Dr. W. Jaeger, Charlottenburg.
 Auf Influenz und Reibungselektrizität beruhende Apparate und Geräte. Von Dr. G. Michel, Berlin.
 Elemente, Normalelemente, Akkumulatoren. Von Professor Dr. H. v. Steinwehr, Berlin.
 Auf der Induktion beruhende Apparate. Von Professor Dr. S. Valentiner, Clausthal.
 Ventile, Gleichrichter, Verstärkerröhren, Relais. Von Professor Dr. A. Güntherschulze, Berlin.
 Telefon und Mikrophon. Von Dr. W. Meißner, Berlin.
 Schwingung und Dämpfung in Meßgeräten u. elektr. Stromkreisen. Von Professor Dr. W. Jaeger, Charlottenburg.
- Elektrostatische Meßinstrumente. Von Professor Dr. F. Kottler, Wien.
 Auf dem magnetischen Feld beruhende Meßinstrumente. Von Dr. R. Schmidt und Professor Dr. A. Schering, Berlin.
 Auf dem thermischen Effekt beruhende Meßinstrumente. Von Professor Dr. A. Schering, Berlin.
 Auf elektrolytischer Wirkung beruhende Meßinstrumente. Von Professor Dr. A. Güntherschulze und Dr. R. Schmidt, Berlin.
 Widerstände. Von Professor Dr. H. v. Steinwehr, Berlin.

Selbstinduktionen und Kapazitäten. Von Professor Dr. E. Giebe, Berlin.
 Meßwandler, Stromwandler, Spannungswandler. Von Professor Dr. A. Schering, Berlin.
 Allgemeines und Technisches über elektrische Messungen. Von Professor Dr. W. Jaeger, Charlottenburg.
 Messung der Elektrizitätsmenge, des Stromes, der Leistung und der Arbeit. Von Professor Dr. A. Schering und Dr. R. Schmidt, Berlin.
 Elektrometrie. Von Professor Dr. A. Schering, Berlin.
 Widerstandsmessungen. Von Professor Dr. H. v. Steinhewer, Berlin.

Messung von Selbstinduktionen und Kapazitäten. Von Professor Dr. E. Giebe, Berlin.
 Messung von Dielektrizitätskonstanten und dielektrischen Verlusten. Von Professor Dr. A. Schering, Berlin.
 Elektrochemische Messungen. Von Dr. E. Baars, Marburg a. Lahn.
 Messung der magnetischen Eigenschaften der Körper. Von Professor Dr. E. Gumlich, Berlin, und Dr. W. Steinhaus, Berlin.
 Herstellung und Ausmessung magnetischer Felder. Von Professor Dr. E. Gumlich, Berlin.
 Erdmagnetische Messungen. Von Professor Dr. G. Angenheister, Potsdam.

Band XVII: Elektrotechnik

Telegraphie und Telephonie auf Leitungen. Von Professor Dr. F. Breisig, Berlin.
 Drahtlose Telegraphie und Telephonie. Von Professor Dr. F. Kiebitz, Berlin.
 Röntgentechnik. Von Dr. H. Behnken, Berlin.
 Elektromedizin. Von Dr. H. Behnken, Berlin.
 Transformatoren. Von Dr. R. Vieweg, Berlin, und Dipl.-Ing. V. Vieweg, Berlin.

Elektrische Maschinen. Von Dr. R. Vieweg, Berlin, und Dipl.-Ing. V. Vieweg, Berlin.
 Technische Quecksilberdampf-Gleichrichter. Von Professor Dr. A. Guntherschulze, Berlin.
 Hochspannungstechnik. Von Professor Dr. W. Schumann, München.
 Überspannungen und Überströme. Von Dr. A. Fraenckel, Berlin.

Band XVIII: Geometrische Optik — Optische Konstanten — Optische Instrumente

Geometrische Optik. Von Dr. O. Eppenstein, Jena, Dr. Hartinger, Jena, Professor Dr. F. Jentsch, Berlin, Dr. W. Merté, Jena.
 Spiegel aller Arten und daraus entstehende Instrumente, Prismen, Prismensätze usw. Von Dr. F. Löwe, Jena.
 Fernrohre aller Art. Von Dr. O. Eppenstein, Jena.
 Das photographische Objektiv, Das Auge und das Sehen,

Brillen. Von Professor Dr. M. v. Rohr, Jena.
 Beleuchtungsapparate, Mikroskope, Lupen, Ultramikroskope. Von Dr. H. Boegehold, Jena.
 Besondere optische Instrumente, soweit nicht anderwärts behandelt. Von Professor Dr. H. Konen, Bonn.
 Optische Konstanten. Von Dr. H. Kessler, Jena, und Professor Dr. H. Konen, Bonn.

Band XIX: Herstellung und Messung des Lichtes

Natürliche und künstliche Lichtquellen.
 1. Sonnenstrahlung. Von Professor Dr. H. Rosenberg, Kiel. 2. Himmelsstrahlung. 3. Blitz, Nordlicht, atmosphärische Erscheinungen. Von Professor Dr. C. Jensen, Hamburg. 4. Übersicht über die kosmischen Lichtquellen. Von Professor Dr. J. Hopmann, Bonn. 5. Glühende Körper, insbesondere schwarze. Von Frl. Dr. E. Lax, Berlin, und Professor Dr. M. Pirani, Berlin-Wilmersdorf. 6. Bogenlicht, Funke. Von Professor Dr. H. Konen, Bonn, und Dr. R. Frerichs, Bonn. 7. Gasentladungen. Von Professor Dr. H. Konen, Bonn, und Dr. R. Frerichs, Bonn. 8. Röntgenstrahlen (Technisches, Art, Verteilung und Zusammensetzung). Von Dr. H. Behnken, Charlottenburg. 9. Lumineszenzquellen. Von Professor Dr. P. Pringsheim, Berlin. 10. Flammen, chemische Prozesse. Von Professor Dr. H. Konen, Bonn, und Dr. R. Frerichs, Bonn.

ladungsampe. 7. Die Bewertung der elektrischen Lichtquellen. Von Frl. Dr. E. Lax, Berlin, und Professor Dr. M. Pirani, Berlin-Wilmersdorf. 8. Reflektoren. Von Dipl.-Ing. L. Schneider, Berlin.

Methoden der Untersuchung.

1. Photometrie. Von Professor Dr. E. Brodhun, Berlin-Grunewald. 2. Photographie. Von Professor Dr. J. Eggert, Berlin-Friedenau, und Dr. W. Rahts, Berlin. 3. Spectralphotometrie, Absorptionsphotometrie. Von Professor Dr. H. Ley, Münster i. W. 4. Colorimetrie. Von Dr. F. Löwe, Jena. 5. Energieverteilung, Gesamtenergie, Meßmethoden, Linienintensitäten. Von Dr. Th. Dreisch und Dr. R. Frerichs, Bonn. 6. Polarimetrie. Von Professor Dr. O. Schönrock, Berlin. 7. Wellenlängenmessungen. Von Professor Dr. H. Konen, Bonn. 8. Besondere Methoden: a) Ultrarot. Von Frl. Dr. G. Laszki, Berlin. b) photographisch erreichbarer Teil. Von Professor Dr. H. Konen, Bonn. c) Röntgengebiet. Von Dr. H. Behnken, Charlottenburg. 9. Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes. Von Professor Dr. H. Rosenberg, Kiel. 10. Besondere Meßmethoden, elliptisches Licht, teilweise polarisiertes Licht. Von Professor Dr. G. Szivessy, Münster.

Lichttechnik.

1. Allgemeines, wirtschaftliche Grundsätze, physiologische Gesichtspunkte, Stellung der Aufgabe. 2. Methoden zur Strahlungserzeugung, schwarze, nicht schwarze Körper, Lumineszenz. 3. Historische Übersicht über die Entwicklung der Lichttechnik. 4. Gaslicht. 5. Elektrische Lichtquellen. 6. Lumineszenzlampe, Gasent-

Band XX: Natur des Lichtes

Experimentelle Grundlagen und elementare Theorie.

1. Klassische und neuere Interferenzversuche und Interferenzapparate. a) Elementare Theorie derselben. 2. Beugungsversuche. a) Einfachste Beugungsversuche mit elementarer Theorie. b) Auf Beugung beruhende Instrumente und Anordnungen; genauere Theorie der einfachsten Versuche. Von Professor Dr. L. Grebe, Bonn. c) Die Beugung in den optischen Instrumenten in Beziehung zur Grenze des Auflösungsvermögens. Von Professor Dr. F. Jentsch, Berlin. d) Andere Fälle von Beugung (Regenbogen, Halos); fein verteilte Substanzen. Von Dr. R. Mecke, Bonn. 3. Polarisation. a) Grundversuche über Erzeugung und Eigenschaften des polar. Lichtes, mit Ausschluß der Krystalloptik. b) Interferenz und Beugung des polar. Lichtes. Von Professor Dr. G. Szivessy, Münster. 4. Beziehung zu anderen Erscheinungen, Zeemaneffekt, Kerreffekt, Doppelbrechung, magn. Drehung, Metallreflektion, Beziehungen zu lichtelektrischen Erscheinungen usw. elementar, nur in Übersicht. Von Professor Dr. H. Konen, Bonn.

5. Der Energietransport durch das Licht auf Grund der Versuche. a) Weißes Licht, seine Eigenschaften; schwarze Strahlung. Von Professor Dr. L. Grebe, Bonn. b) Gesetze der schwarzen Strahlung, Strahlung nicht-schwarzer Körper. Von Professor Dr. L. Grebe, Bonn.

Lichttheorien.

1. Historische Übersicht. 2. Elektromagnetische Theorie. a) Grundsätzliches, Maxwell, Elektronentheorie, allgemeine Sätze. b) Grenzbedingungen. c) Anisotrope Medien. d) Strenge Theorie der Interferenz und Beugung mit Übersicht über die behandelten Fälle. e) Grundsätzliches über Reflexion, Brechung, Dispersion und Absorption. f) Metallreflektion. Von Professor Dr. Walter König, Gießen. 3. Beziehungen zur Thermodynamik. Allgemeine Sätze, Beziehungen zur Relativitätstheorie, Quanten und Korrespondenzprinzip. Vergleich mit Erfahrung. 4. Zusammenfassende Übersicht über den zeitigen Stand der Wellentheorie des Lichtes. Von Professor Dr. A. Landé, Tübingen.

Krystalloptik.

1. Optisches Verhalten der Krystalle, Wellenflächen, elementare Theorie. 2. Interferenz des polarisierten Lichtes. a) Ebene Wellen. b) Convergentes Licht. c) Rotationspolarisation. 3. Beziehungen zur Temperatur, Elastizität usw. 4. Feinere Theorie der Polari-

sationsapparate, Polariscope usw. Von Professor Dr. G. Szivessy, Münster. 5. Polarisation und chemische Konstitution. Von Professor Dr. H. Ley, Münster i. W. 6. Inhomogene Körper, technische Anwendungen. Künstliche Doppelbrechung. Von Professor Dr. Walter König, Gießen.

Band XXI: Licht und Materie

Absorption und Dispersion.

1. Absorption der festen Körper, abhängig vom Spektralbereich, Temperatur usw., Schwingungsrichtung, Magnetfeld, Körperfarben, Definitionen. Von Professor Dr. L. Grebe, Bonn. 2. Absorption der Lösungen und Flüssigkeiten. Einfluß von Aggregatzustand usw. 3. Absorption und Konstitution. Von Professor Dr. H. Ley, Münster i. W. 4. Absorption und Streuung der Gase. Übersicht. Von Dr. R. Mecke, Bonn. 5. Absorption und Streuung im Bereiche kurzer Wellen. Von Professor Dr. L. Grebe, Bonn. 6. Experimentelles über normale und anormale Dispersion. 7. Dispersionsformeln und Eigenwellenlängen. 8. Dispersionstheorie. Schlüsse aus Konstanten. Von Professor Dr. K. F. Herzfeld, München, und Dr. L. Wolf, Potsdam.

Emission.

1. Allgemeines, Beziehung von Emission und Absorption. Von Professor Dr. H. Koenen, Bonn. 2. Emission fester Körper. Von Frh. Dr. E. Lax, Berlin, und Professor Dr. M. Pirani, Berlin-Wilmersdorf. 3. Linienspektren mit Einschluß der Röntgenspektren. a) Allgemeines. b) Charakter der Linien, Intensitätsverteilung, Verbreiterung, Umkehr, Feinstruktur. c) Konstanz und Veränderlichkeit der Wellenlängen.

d) Bau der Spektren, historisch. Von Professor Dr. H. Koenen, Bonn. e) Typen, Multiplets, Serien. f) Systematische Übersicht über die bekannten Linienspektren. Von Dr. R. Frerichs, Bonn. g) Röntgenspektren. Von Professor Dr. L. Grebe, Bonn. h) Zeemaneffekt, Starkeffekt. Von Professor Dr. A. Landé, Tübingen. Druckeffekt. Von Professor Dr. H. Koenen, Bonn. i) Energiestufen, Anregung. Von Dr. P. Jordan, Göttingen. k) Intensitätsregeln. Von Dr. R. Frerichs, Bonn. 4. Molekülspektren. a) Allgemeines; b) Ultrarote Serien. c) Feinstruktur, Systematik, Kombinationen. d) Einfluß des Magnetfeldes usw. e) Bandenspektren und chemische Konstitution. Von Dr. R. Mecke, Bonn. 5. Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Übersicht, 6. Andere Luminiszenzen. Von Professor Dr. P. Pringsheim, Berlin. 7. Fluoreszenz und chemische Konstitution. Von Professor Dr. H. Ley, Münster i. W. 8. Kontinuierliche Gasspektren. Von Professor Dr. L. Grebe, Bonn. 9. Spektralanalyse. a) Optisches Gebiet. Von Dr. F. Löwe, Jena. b) Röntgengebiet. Von Professor Dr. L. Grebe, Bonn. 10. Anwendung auf kosmische Fragen. Von Professor Dr. J. Hopmann, Bonn.

Band XXII: Elektronen — Atome — Moleküle

Mit 148 Abbildungen. — 576 Seiten. — RM 42.—; gebunden RM 44.70

Elektronen. Von Professor Dr. W. Gerlach, Tübingen. **Atomkerne:** Kernladung, Kernmasse. Von Dr. K. Philipp, Berlin-Dahlem. Das α -Teilchen als Heliumkern. Von Professor Dr. O. Hahn, Berlin-Dahlem. Kernstruktur. Von Professor Dr. Lise Meitner, Berlin-Dahlem. Atomzertrümmerungen. Von Dr. H. Pettersson, Göteborg, und Dr. G. Kirsch, Wien. **Radioaktivität:** Der radioaktive Zerfall. Von Dr. W. Bothe, Charlottenburg. Die radioaktiven Stoffe. Von Professor Dr. St. Meyer, Wien. Die Bedeutung der Radioaktivität für chemische Untersuchungs-

methoden. Die Bedeutung der Radioaktivität für die Geschichte der Erde. Von Professor Dr. O. Hahn, Berlin-Dahlem. **Die Ionen in Gasen.** Von Professor Dr. K. Przibram, Wien. **Größe und Bau der Moleküle.** Von Professor Dr. K. F. Herzfeld, München, und Professor Dr. H. G. Grimm, Würzburg. **Das natürliche System der chemischen Elemente.** Von Professor Dr. F. Paneth, Berlin.

Band XXIII: Quanten

Quantentheorie. Von Dr. W. Pauli, Hamburg. **Methoden zur h -Bestimmung und ihre Ergebnisse.** Von Professor Dr. R. Ladenburg, Berlin. **Absorption und Zerstreung der Röntgenstrahlen.** Von Dr. W. Bothe, Charlottenburg. **Das kontinuierliche Röntgenspektrum.** Von Dr. H. Kullenkampff, München.

Anregung von Emission durch Einstrahlung. Von Professor Dr. P. Pringsheim, Berlin. **Photochemie.** Von Dr. W. Noddack, Charlottenburg. **Anregung von Quantensprüngen durch Stöße.** Von Professor Dr. J. Franck und Dr. P. Jordan, Göttingen.

Band XXIV: Negative und positive Strahlen — Zusammenhängende Materie

Durchgang von Elektronen durch Materie. Von Dr. W. Bothe, Charlottenburg. **Durchgang von Kanalstrahlen durch Materie.** Von Professor Dr. E. Ruchardt, München, und Professor Dr. H. Baerwald, Darmstadt. **Durchgang von α -Strahlen durch Materie.** Von Professor Dr. H. Geiger, Kiel.

Bau der zusammenhängenden Materie, Theoretische Grundlagen. Von Professor Dr. M. Born und Dr. A. Bollnow, Göttingen. **Aufbau der Kristalle.** Von Professor Dr. P. P. Ewald, Stuttgart. **Atom Aufbau und Chemie.** Von Prof. Dr. H. G. Grimm, Würzburg.

Die einzelnen Bände erscheinen nicht der Reihe nach; vielmehr werden diejenigen Bände zuerst gedruckt, von denen alle Beiträge eingelaufen sind.

Bisher erschienen:

- Band X: Mit 207 Abbildungen. (494 Seiten) RM 35.40; gebunden RM 37.50
- Band XI: Mit 198 Abbildungen. (462 Seiten) RM 34.50; gebunden RM 37.20
- Band XXII: Mit 148 Abbildungen. (576 Seiten) RM 42.—; gebunden RM 44.70