

# Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München

---

1919. Heft I

Januar- bis Märzszitzung

---

München 1919

Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften

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



# Über die Interferenzfähigkeit von Spektrallinien vom Standpunkt der Quantentheorie.

Von Paul S. Epstein.

Vorgelegt von A. Sommerfeld in der Sitzung am 11. Januar 1919.

§ 1. Die Emission von Spektrallinien erfolgt nach den Vorstellungen von N. Bohr während des Überspringens eines Elektrons aus einer „statischen“ Bahn in eine andere. Die Wellenlänge bestimmt sich dabei aus den Energien der Anfangs- und Endbahn nach der sogenannten Frequenzbedingung, und der rein phänomenologische Charakter dieser Bedingung bei gänzlichem Fehlen eines Einblickes in das Verhalten des Elektrons während des Überganges bildete den schwächsten Punkt der ganzen Bohrschen Theorie. Erst in jüngster Zeit sind unabhängig von N. Bohr<sup>1)</sup> selbst und von Rubinowicz<sup>2)</sup> Versuche gemacht worden, tiefer in den Mechanismus dieses Vorganges einzudringen, und die sich aus ihren Ansätzen ergebenden Folgerungen haben bereits zu einer bemerkenswerten Übereinstimmung mit der Erfahrung geführt<sup>3)</sup>, welche zu einem weiteren Ausbau dieser Theorie ermutigt.

Dabei sind es zwei Gesichtspunkte, an welche man anknüpfen kann: Während Bohr im wesentlichen von der Äquivalenz von Elektrodynamik und Quantentheorie im

1) N. Bohr, Kgl. Danske Nidesk. Selsk. Skrifter. Naturvidensk. Afd., 8. Raekke, IV, 1. Eine Darstellung findet sich auch in meiner in Fußnote 3) erwähnten Arbeit.

2) A. Rubinowicz, Phys. Zs. 19, p. 445, 465, 1918.

3) Vgl. auch P. S. Epstein, Ann. d. Phys.

Gebiete großer Wellenlängen ausgeht, rückt Rubinowicz die Giltigkeit der Energie- und Impulsstätte in den Vordergrund, wobei er annimmt, daß die gesamte Energie in Form einer einzigen Wellenlänge emittiert werde. Im folgenden soll gezeigt werden, daß man durch gleichzeitige Anwendung dieser beiden Gesichtspunkte zu einer noch etwas weiter gehenden Hypothese gedrängt wird, welche präzise Aussagen über die Interferenzfähigkeit von Spektrallinien gestattet. Die so gezogenen Folgerungen sind im Gebiete der Röntgenwellen experimentell prüfbar, wodurch sich eine Mitteilung derselben rechtfertigt.

§ 2. Die Mechanismen der Lichtemission durch Elektronen weisen, von den Standpunkten der klassischen Elektrodynamik und der Quantentheorie betrachtet, die folgenden Hauptunterschiede auf: In der Elektrodynamik erfolgt die Energieabgabe an den Äther kontinuierlich unter gleichzeitiger stetiger Veränderung der Bahn. Dagegen findet in der Quantentheorie die Bewegung im allgemeinen in stationären Bahnen ohne Energieverlust statt, und die Emission ist ein Ausnahmevergange von begrenzter Dauer beim Übergang aus einer stationären Bahn in eine andere. Im übrigen sollen nach Bohr und besonders nach Rubinowicz die Gesetze der Elektrizitätslehre für diesen zeitlich begrenzten Vorgang der Lichtaussendung in weitgehendem Maße gültig bleiben. Ferner verlangt Bohr, daß beide Betrachtungsweisen für sehr große Wellenlängen zu den gleichen Resultaten in Bezug auf Schwingungszahl, Polarisation und relative Intensität der emittierten Spektrallinien führen. Die einfachste Hypothese über die quantentheoretische Emission, die wir machen können, um eine solche Übereinstimmung zu erreichen, besteht darin, daß im Grenzfall großer Wellenlängen mit dem Anfang dieses Vorganges die Elektrodynamik in ihre Rechte eingesetzt wird<sup>1)</sup> und die Bewegung des Elektrons so lange unter Energieausstrahlung nach den Regeln derselben verläuft, bis die

---

<sup>1)</sup> Über gewisse Einschränkungen vgl. § 4.

Energiestufe der nächsten stationären Bahn erreicht ist. Darin besteht unsere über Bohr und Rubinowicz hinausgehende Hypothese, auf welche sich unsere weiteren Folgerungen gründen.

Die Anfangs- und Endbahn eines Elektrons seien durch die Quantenzahlen  $m_1, m_2, m_3$  bzw.  $n_1, n_2, n_3$  gekennzeichnet. Den Grenzfall langer Wellen haben wir dann, wenn die Differenzen  $m_1 - n_1, m_2 - n_2, m_3 - n_3$  im Verhältnis zu den Quantenzahlen selbst klein sind. D. h. die Anfangs- und die Endbahn sind praktisch identisch, und der geschilderte Vorgang stellt sich so dar, daß das Elektron in dieser Bahn zunächst ohne Energieverlust umläuft. Zu einem gewissen Zeitpunkt  $t_1$  möge die Emission einsetzen; das Elektron bleibt praktisch immer noch in derselben Bahn, strahlt aber in einer in den nächsten Paragraphen näher erörterten Weise mit der Schwingungszahl  $\nu$ , bis es zur Zeit  $t_2$  die Energie

$$(1) \quad A(m_1, m_2, m_3) - A(n_1, n_2, n_3) = h\nu$$

verloren hat. Von da ab hört die Energieabgabe wieder auf. Für diesen Grenzfall läßt sich demnach die Emissionsdauer ohne Schwierigkeiten berechnen. Die unter diesen Voraussetzungen gewonnenen Formeln wollen wir auf den Fall kürzerer Wellenlängen übertragen; eine Extrapolation, welche sich bei verwandten Fragen in den Händen von Bohr bestens bewährt hat.

§ 3. Wir gehen daran, die eben angedeutete Berechnung für ein wasserstoffähnliches Atom durchzuführen. Dabei werden wir relativistische Massenveränderlichkeit und Mitbewegung des Kerns vernachlässigen, also nur die gewöhnliche Keplerellipse betrachten, welche ein Elektron um ein festes Coulombsches Zentrum (von der Ladung  $+ze$ ) beschreibt.

Als begrifflich und rechnerisch einfachsten Fall wollen wir die Kreisbewegung und Bohrsche Übergänge zwischen benachbarten Kreisen ins Auge fassen. Die cartesischen Koordinaten des Elektrons in der Bahnebene stellen sich, wenn  $a$  den Bahnradius und  $\varphi$  das Azimut bedeutet, einfach so dar:

$$(2) \quad \begin{aligned} x &= a \cos \varphi = a \cos \Omega (t - t_0), \\ y &= a \sin \varphi = a \sin \Omega (t - t_0). \end{aligned}$$

Bedeutet  $p (= n h / 2 \pi)$  den  $\varphi$  zugeordneten Winkelimpuls,  $e$  und  $\mu$  Ladung und Masse eines Elektrons, so sind bekanntlich Energie und Radius gleich

$$(3) \quad A = - \frac{\mu \kappa^2 e^4}{2 p^2}, \quad a = \frac{p^2}{\mu \kappa e^2},$$

und daher die Umlauffrequenz (mittlere Bewegung)

$$(4) \quad \dot{\varphi} = \Omega = \frac{\partial A}{\partial p} = \frac{\mu \kappa^2 e^4}{p^3}, \text{ also}$$

$$(5) \quad a = \left( \frac{\kappa e^2}{\mu \Omega^2} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Das Quadrat der Beschleunigung wird

$$j^2 = \ddot{x}^2 + \ddot{y}^2 = a^2 \Omega^4,$$

was zu einem Energiegewinn durch Strahlung vom Betrage<sup>1)</sup>

$$\frac{dA}{dt} = - \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} j^2 = - \frac{2}{3} \frac{e^2 a^2 \Omega^4}{c^3}$$

pro Zeiteinheit führt. Der gesamte Verlust während der Dauer der Ausstrahlung  $t_2 - t_1$  ist daher

$$A_1 - A_2 = \frac{2}{3} \frac{e^2 a^2 \Omega^4}{c^3} (t_2 - t_1).$$

Andererseits ist diese Energiedifferenz nach der Frequenzbedingung (1)

$$A_1 - A_2 = h \nu = \frac{h}{2 \pi} \Omega.$$

Durch Vergleich dieser beiden Beziehungen folgt unter Berücksichtigung von (4) und (5)

$$(6) \quad t_2 - t_1 = \frac{3}{2} \cdot \frac{h c^3}{2 \pi} \cdot \left( \frac{\mu^2}{\kappa^2 e^{10} \Omega^5} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{3}{2} \left( \frac{h}{2 \pi} \right)^6 \frac{c^3}{\mu e^{10}} \frac{n^5}{\kappa^4}.$$

<sup>1)</sup> Vgl. M. Abraham, Theorie der Elektrizität, II, p. 66, Leipzig 1905.

Damit haben wir die Dauer des Emissionsaktes ermittelt. Ist die Periode der Schwingung  $\tau = 2\pi/\Omega$ , so entspricht dieselbe einem Wellenzug von der Anzahl der Wellenlängen

$$(7) \quad \mathfrak{N} = \frac{t_2 - t_1}{\tau} = \frac{3}{4\pi} \left( \frac{hc}{2\pi e^2} \right)^3 \frac{n^2}{\kappa^2},$$

dessen Gesamtlänge durch den Ausdruck

$$(7a) \quad l = c(t_2 - t_1) = \frac{3}{2} \left( \frac{h}{2\pi} \right)^6 \frac{c^4}{\mu e^{10}} \frac{n^5}{\kappa^4}$$

dargestellt wird. Schließlich berechnet sich die wahre Linienbreite (Halbweite) zu

$$(7b) \quad \Delta\lambda = \frac{\lambda}{\mathfrak{N}} = \frac{8\pi^2 e^2}{3c^2 \mu} n^4).$$

Im Interesse einer bequemen Extrapolation auf kurze Wellenlängen wollen wir noch angeben, wie sich diese Größen durch die Wellenlänge  $\lambda = 2\pi c/\Omega$  ausdrücken. Es bedeute  $k$  eine Konstante mit dem numerischen Wert

$$(8) \quad k = \frac{3h}{16\pi^3} \left( \frac{2\pi c^7 \mu^2}{e^{10}} \right)^{\frac{1}{3}} = 2,27 \cdot 10^9,$$

dann ist

$$(9) \quad l = \frac{k}{\kappa^{\frac{5}{3}}} \lambda^{\frac{5}{3}}, \quad \mathfrak{N} = \frac{k}{\kappa^{\frac{2}{3}}} \lambda^{\frac{2}{3}}, \quad \Delta\lambda = \frac{\kappa^{\frac{2}{3}}}{k} \lambda^{\frac{1}{3}}.$$

§ 4. Etwas komplizierter, aber um so interessanter gestalten sich die analogen Betrachtungen im allgemeinen Fall einer durch die Quantenzahlen  $n, n'$  und die Winkelkoordinaten  $w, w'$  gekennzeichneten elliptischen Bewegung. Ohne die Rechnungen auszuführen, wollen wir die Ausdrücke<sup>2)</sup> angeben, welche an Stelle von (2) für die kartesischen Koordinaten des Elektrons treten:

$$(10) \quad \left. \begin{matrix} x \\ y \end{matrix} \right\} = \frac{h^2(n+n')^2}{4\pi^2 \mu \kappa e^2} \left\{ \sum_{-\infty}^{+\infty} i(\pm 1)^i \sigma_i(\varepsilon) \cos(w + i w') - 2\varepsilon \cos(w - w') \right\}.$$

<sup>1)</sup> Genauer:  $\Delta\lambda = 0,89 \lambda/\mathfrak{N}$ ; auf so große Genauigkeit kommt es uns indessen nicht an.

<sup>2)</sup> Die Rechnung verläuft analog der bei P. S. Epstein (Ann. d. Phys., 58, 1. c.) für den Fall des Starkeffektes durchgeführten.

Dabei ist zur Abkürzung gesetzt

$$(11) \quad \sigma_i(\varepsilon) = J_i(\varepsilon) - \frac{n'}{2(n+n')} [J_i(\varepsilon) - J_{i+2}(\varepsilon)],$$

wo  $\varepsilon$  die Exzentrizität ( $\sqrt{1 - \varepsilon^2} = n/n + n'$ ) und  $J_i(\varepsilon)$  die  $i$ -te Besselsche Zylinderfunktion des Argumentes  $\varepsilon$  bedeutet. In der Tat reduziert sich diese Formel im Falle der Kreisbewegung ( $n' = 0$ ,  $\varepsilon = 0$ ,  $w = \varphi$ ) auf den Ausdruck (2).

Wir erinnern daran, daß die Winkelkoordinaten lineare Funktionen der Zeit sind

$$w = \Omega t + \delta, \quad w' = \Omega' t + \delta',$$

wobei die Beziehungen gelten

$$(12) \quad \Omega = \Omega' = \frac{\partial \Omega}{\partial p} = \frac{\partial A}{\partial p'} = \frac{8\pi^2 \mu \kappa^2 e^4}{h^3 (n + n')^3},$$

wenn

$$(13) \quad A = -\frac{\mu \kappa^2 e^4}{2(p + p')^2}, \quad p = \frac{n h}{2\pi}, \quad p' = \frac{n' h}{2\pi}.$$

Daher sind die Frequenzen der Partialschwingungen von (10) gleich

$$(14) \quad \pm (\Omega + i \Omega') = \pm (1 + i) \Omega = Q \Omega.$$

Andererseits ergeben sich aus der Frequenzbedingung (1) im Grenzfall langer Wellen<sup>1)</sup> die Frequenzen

$$(m - n) \Omega + (m' - n') \Omega'.$$

Aus seinem Prinzip, daß in diesem Bereich Elektrodynamik und Quantentheorie zu gleichen Resultaten führen, würde Bohr folgern, daß nur solche Übergänge möglich sind, bei welchen  $m - n = \pm 1$ ,  $m' - n' = \pm i = 0, 1, 2, 3, \dots$ <sup>2)</sup>. Die Zahl  $Q$  bedeutet dann die gesamte Quantendifferenz

$$(15) \quad Q = (m + m') - (n + n').$$

<sup>1)</sup> Vgl. N. Bohr, l. c. oder P. S. Epstein, l. c.

<sup>2)</sup> Daß in der Reihe (10) die azimutale Koordinate  $w$  nur mit dem Faktor 1 vorkommt, was auf  $m - n = \pm 1$  führt, liegt in der Natur der Sache und folgt aus der Symmetrie des Problems. Es bietet auch in

Wenn Bohr verlangt, daß Intensität und Polarisation des bei irgend einem Quantenübergang emittierten Lichtes mit den Werten übereinstimmt, welche man elektrodynamisch aus dem entsprechenden Gliede der Fourierschen Reihe (10) berechnet, so gehen wir, gestützt auf die Annahme von Rubinowicz, daß nur eine einzige Wellenlänge emittiert wird, und gemäß den in §§ 1, 2 entwickelten Grundsätzen noch einen Schritt weiter und fordern, daß sich auch die Emissionsdauer elektrodynamisch berechnen läßt. Dies führt zu der folgenden Vorstellung vom Strahlungsvorgang: So lange das Elektron, ohne zu strahlen, in einer elliptischen Bahn kreist, enthält das System die Partialschwingungen der Reihe (10) gewissermaßen in latenter Form. Diese latenten Schwingungen haben aber nicht nur einen mathematischen Sinn, sondern auch eine physikalische Existenz insofern, als jede von ihnen unabhängig von den andern zum Strahlen gebracht werden kann. Die Energieabgabe vollzieht sich dann nach den Regeln der Elektrodynamik, bis die nächste resp. Energiestufe erreicht ist, um dann wieder aufzuhören.

Eine der Hauptschwierigkeiten für das Verständnis des Bohrschen Modells, auf welche besonders nachdrücklich von J. Stark<sup>1)</sup> hingewiesen wurde, bestand darin, daß die emittierte Wellenlänge durch die Endbahn bestimmt wird; das

---

dieser Hinsicht keinen Vorteil, anzunehmen, daß molekulare Ursachen eine Richtung auszeichnen, und in räumlichen Polarkoordinaten zu quanteln. In den Sommerfeldschen Feinstrukturformeln treten dann bekanntlich an Stelle von  $m$  und  $n$  die Summen zweier Quantenzahlen  $m_1 + m_2$  bzw.  $n_1 + n_2$  auf. Die entsprechende Rechnung zeigt, daß als azimutale Quantendifferenz sowohl  $m_1 - n_1 = 0$  (axiale Schwingung) als auch  $m_1 - n_1 = \pm 1$  (radiale Schwingung) auftreten kann, jedoch ist stets  $(m_1 + m_2) - (n_1 + n_2) = \pm 1$ . — Dagegen folgt aus den Beobachtungen, besonders aus denjenigen an der  $K$ -Serie der Röntgenstrahlen, mit Sicherheit, daß es auch Übergänge gibt, welche der Differenz  $m - n = 0$  entsprechen. Nach einer brieflichen Mitteilung von Herrn Bohr gelingt es, diese Schwierigkeit durch Berücksichtigung von molekularen elektrischen Feldern zu überwinden.

<sup>1)</sup> J. Stark, Ann. d. Phys., 54, p. 113, 1918.

Elektron schien bereits die Endbahn vor ihrer Erreichung zu kennen und die Strahlungsabgabe entsprechend einzurichten. Auf Grund der eben dargelegten Auffassung kann man diesen Sachverhalt mit einem Vorstellungsinhalt verbinden: Die Wellenlängen, welche zur Emission gelangen können, sind bereits im System in Form der latenten Partialschwingungen prästabilisiert. Je nachdem welche Partialschwingung angeregt wird, wird das System zwangsläufig auf die eine oder die andere der möglichen Endbahnen geführt. Wir brauchen wohl kaum zu wiederholen, daß nur im Grenzfall langer Wellen die emittierte Frequenz vollständig mit derjenigen der entsprechenden latenten Schwingung übereinstimmt.

Eine der in § 3 durchgeführten vollständig analoge Rechnung führt zu den folgenden Ausdrücken für die charakteristischen Größen

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} l' = \frac{k}{\kappa^{\frac{2}{3}}} \frac{\lambda^{\frac{5}{3}}}{\sigma_i^2 Q^3}, \quad \mathfrak{N}' = \frac{k}{\kappa^{\frac{2}{3}}} \frac{\lambda^{\frac{2}{3}}}{\sigma_i^2 Q^3}, \\ \Delta \lambda' = \frac{\kappa^{\frac{2}{3}}}{k} \lambda^{\frac{1}{3}} \sigma_i^2 Q^3, \end{array} \right.$$

welche sich nur um den Faktor  $\sigma_i^2 Q^3$  (bzw. den reziproken Wert) von den entsprechenden im Falle der Kreisbewegung (9) unterscheiden. Falls die Exzentrizität  $\varepsilon$  in der Anfangs- und Endbahn verschieden ist, wird man dem Übergang zwischen beiden einen mittleren Wert von  $\varepsilon$  zuschreiben müssen. Es bleibt bis zu einem gewissen Grade willkürlich, welche Art der Mittelung man wählt; auf Grund unserer bei der Berechnung von Intensitäten gewonnenen Erfahrung<sup>1)</sup> wollen wir einfach das arithmetische Mittel der Werte  $\sigma_i^2$  für den Anfangs- und den Endzustand benutzen.

Z. B. wollen wir  $\sigma_i^2 Q^3$  für den Übergang vom  $m = 2$ ,  $m' = 2$  zu  $n = 1$ ,  $n' = 1$ , welcher uns noch in § 7 beschäftigen wird, berechnen. In diesem Falle ist  $i = 1$ ,  $Q = 2$  und

<sup>1)</sup> P. S. Epstein, l. c.

für Anfangs- und Endbahn übereinstimmend  $\varepsilon = 0,87$ , so daß die Unsicherheit der Mittelung wegfällt. Daher:

$$Q^3 \sigma_i^2 = 8 \left[ \frac{3}{4} J_1(0,87) + \frac{1}{4} J_3(0,87) \right]^2 = 0,72.$$

Als zweites Beispiel betrachten wir den Übergang von  $m_2 = 2$ ,  $m' = 1$  zu  $n = 1$ ,  $n' = 1$ . Die Exzentrizitäten werden bzw. 0,75 und 0,87, was mit  $i = 0$ ,  $Q = 1$  auf die beiden Werte von  $\sigma_i$  führt:

$$1) \quad \sigma_i = \left[ \frac{5}{8} J_0(0,75) + \frac{1}{8} J_2(0,75) \right] = 0,73,$$

$$2) \quad \sigma_i = \left[ \frac{3}{4} J_0(0,87) + \frac{1}{4} J_2(0,87) \right] = 0,64.$$

Daraus ergibt sich als Mittelwert der Ausdrücke  $Q^3 \sigma_i^2$  die Zahl 0,47.

§ 5. Die in den §§ 3, 4 bestimmten Größen  $l$  und  $\Delta\lambda$  wollen wir als wahre Kohärenzlänge und wahre Linienbreite bezeichnen; sie kämen nur dann in reiner Form zur Geltung, wenn sich alle an der Strahlung beteiligten Atome in Ruhe befänden. Unter den tatsächlichen Verhältnissen überlagert sich ihnen jedoch bekanntlich ein sekundärer von dem regellosen Bewegungszustande der Atome nach dem Dopplerschen Prinzip herrührender Effekt, der zu einer Verkürzung der Kohärenzlänge und entsprechender Verbreiterung der Halbwerte führt. Und zwar würde selbst ein monochromatischer, unendlich langer Wellenzug durch diese Ursache bis zur sogenannten thermokinetischen Kohärenzlänge

$$(17) \quad l_t = 1,22 \cdot 10^6 \lambda \sqrt{\frac{M}{T}}$$

verkürzt werden (wo  $M$  das betreffende Atom- bzw. Molekulargewicht und  $T$  die absolute Temperatur des leuchtenden Mediums bedeutet), während die thermokinetische Halbwerte der Linie durch

$$(17') \quad \Delta_t \lambda = 0,82 \cdot 10^{-6} \lambda \sqrt{\frac{T}{M}}$$

gegeben ist.

Im Gebiete sichtbarer Wellen überwiegt  $\Delta_t \lambda$  in solchem Maße über die wahre Linienbreite  $\Delta\lambda$ , daß die letztere vernach-

lässigt werden kann, so daß  $l_t$  und  $\Delta_t \lambda$  die effektiv beobachtbaren Werte darstellen. In der Tat haben Fabry und Buisson<sup>1)</sup> die Kohärenzlängen an Linien von Helium, Argon und Krypton sowohl bei Zimmertemperatur als bei Kühlung durch flüssige Luft interferometrisch untersucht und eine sehr gute Übereinstimmung mit den nach Formel (17) berechneten Werten von  $l_t$  gefunden. Nun sieht man aber beim Vergleich der Ausdrücke (17) und (9), daß bei festgehaltenen  $M$  und  $T$  (derselbe Stoff bei derselben Temperatur)  $l$  mit der Wellenlänge viel schneller abnimmt als  $l_t$ , und die Rechnung zeigt, daß im Bereiche der Schumannwellen beide Längen bereits die gleiche Größenordnung aufweisen. Z. B. gestalten sich für die Grundlinien (und die den Kreisbahnen entsprechenden Komponenten) des Wasserstoffs die Verhältnisse wie folgt:

|                    |                     |                |                 |
|--------------------|---------------------|----------------|-----------------|
| Ritz-Paschen-Serie | $\lambda = 18571$ , | $l = 1370$ cm, | $l_t = 22,6$ cm |
| Balmer-            | "                   | 6563,          | 242 "           |
| Ritz-Lyman-        | "                   | 1216,          | 14,6 "          |
|                    |                     |                | 1,5 "           |

(wobei  $l_t$  für die Temperatur  $T = 100^\circ$  abs. berechnet ist). Im extremen Ultraviolett ist also das Verhältnis  $l:l_t$  auf rund 10 gesunken, und dabei liegen bei Wasserstoff wegen seines niedrigen Atomgewichts die Verhältnisse noch besonders ungünstig. Auf Grund eines eingehenden Studiums der spektralen Besonderheiten der Edelgase scheint es dem Verfasser wahrscheinlich, daß die Atome dieser Elemente in strahlendem Zustande insofern eine gewisse Wasserstoffähnlichkeit besitzen, als ihr äußerster Elektronenring durch ein einziges Elektron gebildet wird. Faßt man also in erster ganz grober Annäherung den Kern mit den übrigen Elektronen zu einem einwertigen Kern zusammen, so kann man unsere Theorie auch auf die Grundlinien der entsprechenden Serien der Edelgase anwenden. Für Helium hat ja Lyman<sup>2)</sup> im Schumannbereich und bei noch kürzeren, zwischen 900 und 600 Å liegenden Wellenlängen zahlreiche Linien gefunden, dagegen sind Argon und

<sup>1)</sup> Ch. Fabry et Ch. Buisson, C. R. 154, p. 1224, 1912.

<sup>2)</sup> Th. Lyman, Proc. American Nat. Acad. 1, p. 368. 1915.

Krypton in dieser Richtung noch nicht untersucht. Allein auch für das schwere Krypton wäre die thermokinetische Kohärenzlänge in diesem Gebiete nur etwa 16,5 cm, also kaum länger als die wahre, so daß das extreme Ultraviolett für eine Prüfung unserer Theorie nicht in Betracht kommt.

§ 6. Bevor wir uns der Diskussion der Verhältnisse im Bereich der Röntgenwellen zuwenden, wollen wir noch einige Worte darüber sagen, wie sich unsere Theorie zu den direkten Messungen der Emissionsdauer in der Balmerreihe, wie sie von J. Stark<sup>1)</sup> ausgeführt wurden, verhält. Unter Voraussetzung eines exponentiellen Abfalls der Intensitäten während der Strahlung findet Stark, daß die Zeit, während welcher die Intensität auf  $1/e$  sinkt, mit der Ordnungszahl der Linie zunimmt. Bei den Linien  $H_\alpha$  und  $H_\beta$  läßt sich für diese Dauer nur eine obere Grenze angeben, für  $H_\gamma$  und  $H_\delta$  sind ihre ungefähren Werte  $2 \cdot 10^{-7}$  bzw.  $4 \cdot 10^{-7}$  sec. Diese Zahlen bezeichnet Stark als scheinbare Leuchtdauer, weil sie „in dem Falle, daß der maximale Wert der Intensität einer Serienlinie nicht unmittelbar nach dem erregenden Stoß, sondern erst merkliche Zeit später sich einstellt“, diese bis zur Erreichung des Maximalwertes verfließende Zeit mit enthält. Vom Standpunkte der Quantentheorie würden wir sagen: die von Stark beobachteten Leuchtzeiten umfassen die ganze Periode vom Moment, in welchem die Vorbedingung des Strahlens dadurch geschaffen war, daß das Elektron in eine äußere Bahn befördert wurde, bis zum Ende des Strahlungsvorgangs; sie setzen sich also aus den Zeiten des Umlaufens in der Anfangsbahn und des eigentlichen Leuchtens zusammen. Da es jedoch allen unseren Anschauungen widerspricht, daß sich ein Elektron in einer weiteren Bahn länger ungestört bewegen sollte als in einer engeren, so müssen wir die Verlängerung der Leuchtzeit mit der Seriennummer der Linie auf Rechnung der wahren Leuchtdauer setzen.

Es ist nun interessant, daß unsere Theorie qualitativ zu demselben Resultat führt, wie man aus der folgenden Tabelle

<sup>1)</sup> J. Stark, Ann. d. Phys., 49, p. 731, 1916.

ersieht, in der die nach (16) berechneten Leuchtzeiten  $t_2 - t_1 = l/c$  für die verschiedenen in der Reihe (10) enthaltenen Komponenten der ersten Linien der Balmerreihe zusammengestellt sind.

|            | $(n, n') = (2, 0)$<br>$m = 3$ |                      | $(n, n') = (2, 0)$<br>$m = 1$ |                      | $(n, n') = (1, 1)$<br>$m = 2$ |                      | Mittelwert           |
|------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------|
|            | $m'$                          | $t_2 - t_1$          | $m'$                          | $t_2 - t_1$          | $m'$                          | $t_2 - t_1$          | $t_2 - t_1$          |
| $H_\alpha$ | 0                             | $0,81 \cdot 10^{-8}$ | 2                             | $1,47 \cdot 10^{-7}$ | 1                             | $1,72 \cdot 10^{-8}$ | $1,59 \cdot 10^{-8}$ |
| $H_\beta$  | 1                             | 1,63 „               | 3                             | 0,41 „               | 2                             | 0,68 „               | 1,29 „               |
| $H_\gamma$ | 2                             | $0,81 \cdot 10^{-7}$ | 4                             | 1,50 „               | 3                             | 3,07 „               | $0,58 \cdot 10^{-7}$ |
| $H_\delta$ | 3                             | $1,19 \cdot 10^{-6}$ | 5                             | $1,76 \cdot 10^{-6}$ | 4                             | $5,28 \cdot 10^{-7}$ | 9,08 „               |

Für die Bestimmung des Mittelwertes wurde jede Komponente mit einem ihrer Intensität ( $\sigma_i^2$ ) proportionalen Gewicht in Rechnung gesetzt. Man erkennt, daß die theoretischen Ergebnisse sowohl in ihrem Gange von Linie zu Linie als auch in der Größenordnung der Absolutwerte mit den erwähnten Messungsergebnissen übereinstimmen. Eine weitergehende Übereinstimmung dürfen wir auch gar nicht erwarten: Einerseits können die theoretischen Werte wegen der Extrapolation auf kurze Wellenlängen und der Unsicherheit des Mittelungsverfahrens bei Berechnung der Koeffizienten  $\sigma_i(\epsilon)$  keine große Zuverlässigkeit beanspruchen. Andererseits stellen die Stark'schen Zahlen gar nicht die eigentliche Leuchtdauer dar; denn abgesehen davon, daß sie die Umlaufszeit in der äußeren Bahn mit enthalten, sind sie unter der Voraussetzung exponentiellen Abklingens der Intensitäten ermittelt, welche für unsere Theorie gar nicht zutrifft, und sollen nur über die Zeit des Abfalls der Lichtstärke um  $1/e$  orientieren. Aus diesem Grunde sind wir geneigt, die Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Werte für eine genügende zu halten und in ihr eine Bestätigung unserer Theorie zu erblicken.

§ 7. Eine schärfere Prüfung unserer Theorie scheinen die Verhältnisse im Bereiche der Röntgen-Strahlen zuzulassen. Entsprechend den in § 5 über die Abhängigkeit der Kohärenz-

länge und Linienhalbweite von der Wellenlänge gemachten Bemerkungen dominiert hier die wahre Linienbreite in solchem Maße über die thermokinetische, daß man von dem letzteren Effekt ganz absehen kann. Es fragt sich nur, inwiefern diese Erscheinungen hier überhaupt der Beobachtung zugänglich sind. Offenbar kann man nicht daran denken, Kohärenzlängen von Röntgen-Strahlen auf interferometrischem Wege zu messen; wir werden aber gleich sehen, daß es wohl möglich ist, die Erscheinung durch Messung von Linienbreiten zu erfassen.

Nach Gleichung (7 b) ist die Halbweite der zu Kreisbahnen gehörigen Linien von der Ordnungszahl  $n$  unabhängig und nur der Quantenzahl proportional. Mit Hilfe der für die Extrapolation geeigneteren Formeln (9) berechnet sie sich für die entsprechenden Linien (in Sommerfeldscher Bezeichnung  $\alpha$ , in Siegbahnscher  $\alpha_1$ ) der  $K$ -,  $L$ - und  $M$ -Serien zu

|            |                                     |
|------------|-------------------------------------|
| $K_\alpha$ | $\Delta\lambda = 0,001 \text{ \AA}$ |
| $L_\alpha$ | $0,002 \text{ \AA}$                 |
| $M_\alpha$ | $0,003 \text{ \AA}$                 |

Die entsprechende Kohärenzlänge ist jedoch von der Wellenlänge abhängig. In der  $L$ -Serie und für schwere Elemente hat z. B.  $\lambda$  die Größenordnung  $1,5 \text{ \AA}$ , was  $l = \lambda^2 / \Delta\lambda = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$  ergibt.

Um die Abmessungen, welche den angegebenen Breiten im Röntgen-Spektrogramm entsprechen, zu ermitteln, müssen wir auf die Entstehung der Interferenzen am Kristall eingehen. Bei monochromatischem Licht ist die Röntgen-Optik des Kristalls von seiner Regelmäßigkeit abhängig, da ein Kristall nur auf kleinen Strecken homogen ist. Die angegebene Kohärenzlänge entspricht für Steinsalz ( $d = 2,814 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ) etwa 400 für Gips ( $d = 7,621 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ) nur 150 Gitterkonstanten. Wir wollen annehmen, daß diese relativ regelmäßigen Kristalle auf bedeutend längeren Strecken homogen sind als diese. D. h. wir stellen sie uns als Gemisch von vollständig regelmäßigen Kriställchen vor, deren Dimensionen ( $D$ ) die Kohärenzlänge der  $K$ - und  $L$ -Linien um ein mehrfaches übertreffen. In welchem

Maße diese Vorstellung zutrifft, werden wir später sehen; dagegen scheint es uns zweifelhaft, ob dies für die *M*-Serie richtig ist, in der die Wellenlängen auch bei ziemlich schweren Elementen bis zu  $10 \text{ \AA}$  (entsprechend  $l = 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ ) betragen. Denken wir uns nun das einfallende Licht (nach Fourier) spektral zerlegt und betrachten das Beugungsbild, welches der Kristall von einem monochromatischen Bestandteil desselben erzeugt, so erhält dasselbe durch die Begrenzung der Kriställchen eine endliche Breite von der Größenordnung  $\lambda^2/D$ , welche jedoch nach dem eben Gesagten schmal ist im Verhältnis zur wahren Linienbreite  $\Delta\lambda (= \lambda^2/l)$ . Wir werden also im Spektrogramm im wesentlichen die wahre Verteilung der spektralen Intensitäten und die wahre Linienbreite erhalten. Diesen Sachverhalt wollen wir ausdrücken, wenn wir sagen, daß die Röntgen-Linien unter den gemachten Voraussetzungen vollständig aufgelöst werden.

Aus der Vollständigkeit der Auflösung ergeben sich wichtige praktische Konsequenzen: Nach obigem hat eine Linie bei Anwendung beliebiger Kristalle für die Herstellung der Spektrogramme in der Skala der Wellenlängen gemessen stets die gleiche Breite, nämlich die wahre Halbweite  $\Delta\lambda$ . Hieraus folgt, daß auch das Verhältnis der Breite einer Linie zum Abstand bis zu einer benachbarten Linie in allen Spektrogrammen konstant ist. D. h. wenn zwei Linien übereinander greifen, können wir sie durch keinerlei Kunstgriffe trennen, welche Gitterkonstanten, Reflexionswinkel oder spektrale Ordnungen wir auch verwenden mögen. Jedes neue Spektrogramm wird nur eine Wiederholung des ersten in verändertem Maßstabe sein. Dabei sehen wir allerdings vom geometrisch-optischen Einfluß der Spaltbreite, Eindringungstiefe etc. ab und setzen voraus, daß diese Bedingungen geeignet gewählt sind. Das Bedenken, daß die Verhältnisse durch die Wärmebewegung im Kristall getrübt werden könnten, erledigt sich durch das Hauptresultat der Debyeschen, den Temperatureinfluß berücksichtigenden Theorie: Die ungeordnete Bewegung der Kristallatome

beeinflusst nicht die Lage und Schärfe der Interferenzen, sondern setzt nur deren Intensität herab<sup>1)</sup>.

Die Breite im Spektrophotogramm, welche  $\Delta\lambda$  in der Skala der Wellenlängen entspricht, ergibt sich ohne weiteres aus der Braggschen Beziehung

$$(18) \quad 2d \sin \varphi_k = k\lambda,$$

wo  $k$  die Ordnung des Spektrums,  $\varphi_k$  den von der Kristallfläche aus gemessenen sogenannten „Glanzwinkel“ in der  $k$ -ten Ordnung und  $d$  die Gitterkonstante bedeutet. Durch Differentiation erhält man für die Winkelhalbwerte

$$\Delta \varphi_k = \frac{k \Delta \lambda}{2 d \cos \varphi_k},$$

falls der Kristall fest steht; ist dagegen der Spalt fest und der Kristall beweglich, wie dies gewöhnlich der Fall ist, so muß die Winkelbreite verdoppelt werden:

$$\Delta \varphi_k = \frac{k \Delta \lambda}{d \cos \varphi_k}.$$

Bezeichnen wir schließlich mit  $r$  die Entfernung vom Kristall zur photographischen Platte, so wird die Linienbreite auf der letzteren

$$(19) \quad \delta = r \cdot \Delta \varphi_k = \frac{kr \Delta \lambda}{d \cos \varphi_k}.$$

Für  $d = 2,814 \cdot 10^{-8}$  cm (Steinsalz),  $r = 16$  cm (der Anordnung von Siegbahn und Friman<sup>2)</sup>) entsprechend,  $k = 1$  und kleine Glanzwinkel ( $\cos \varphi_k = 1$ ) ergeben sich für  $\delta$  die numerischen Werte 0,057 mm für  $K_\alpha$ , 0,11 mm für  $L_\alpha$ , 0,17 mm für  $M_\alpha$ . In Wirklichkeit sind jedoch die Winkel  $\varphi$  auch in der ersten Ordnung nicht sehr klein und für leichtere Elemente sogar ziemlich groß; z. B. hat  $L_\alpha$  für Silber  $\lambda = 4,146 \text{ \AA}$ ,  $\varphi_1 = 47^\circ 27'$ , 30, was einer Halbwerte von 0,16 mm entspricht. Durch geeignete Wahl von  $k$  und  $d$  kann man günstige Bedingungen für eine Prüfung der Beziehung (19) erreichen.

<sup>1)</sup> Vgl. M. v. Laue, Enzykl. der Math. Wiss., V, 24, p. 478.

<sup>2)</sup> M. Siegbahn und E. Friman, Ann. d. Phys., 49, p. 611, 1916.

Eine qualitative Bestätigung unserer Theorie bildet nach einer privaten Mitteilung von Herrn M. Siegbahn der Umstand, daß man einen Dublettabstand experimentell am besten aus einer Aufnahme in erster Ordnung bestimmen kann. Für eine direkte quantitative Prüfung ist nach Meinung dieses Forschers die Linie  $L_\beta$  (oder in Siegbahnscher Bezeichnung  $L_{\beta_1}$ ) am besten geeignet. Wir wollen deshalb angeben, wie groß die Halbweite dieser Linie nach unserer Theorie wird. Die Endbahn entspricht hier nach Sommerfeld den Quantenzahlen  $n = 1$ ,  $n' = 1$ , soll die Linie in unserer Reihe (10) enthalten sein, so müssen wir (da  $m + m' = 3$  sein soll)  $m = 2$ ,  $m' = 1$  setzen. Es ist dies als das zum Schlusse des § 4 betrachtete Beispiel, welches  $Q^3 \sigma_i^2 = 0,47$  ergab: Die Linienbreite von  $L_\beta$  verhält sich zu derjenigen von  $L_\alpha$  wie  $0,47 \lambda_\beta^{\frac{1}{3}} : \lambda_\alpha^{\frac{1}{3}}$ . Dagegen bezieht sich die auf derselben Seite berechnete Zahl  $Q^3 \sigma_i^2 = 0,72$  auf die Linie  $L_\delta$  (bei Siegbahn  $L_{\gamma_1}$ ).

Spektrale Intensitätskurven für Röntgen-Linien sind bis jetzt nur von Stenström<sup>1)</sup> für die *M*-Serie veröffentlicht worden. In den Elementen von *Ur* bis *W* scheinen zwei Linien, die nach Siegbahn mit  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnet werden, eine für die verschiedenen Stoffe leidlich analoge Struktur zu besitzen. Stenström gibt an, daß diese Linien mit fallender Ordnungszahl  $z$  des Elementes immer breiter und diffuser werden. Es geht jedoch aus seinen Protokollen hervor, daß in derselben Reihenfolge auch die Glanzwinkel  $\varphi_1$  anwachsen, unter denen diese Linien an Steinsalz reflektiert werden. Daher entsteht die Frage, ob das scheinbare Diffuswerden nicht einfach eine Folge wachsender Dispersion ist, entsprechend dem Faktor  $1/\cos \varphi_1$  in unserer Formel (19). Soweit die Genauigkeit der von Stenström mitgeteilten Kurven einen Rückschluß gestattet, bestätigt sich dies durchaus: Die Breite der Linien  $\alpha$  und  $\beta$  steht in einem konstanten Verhältnis zu ihrem Abstand, und da letzterer einen nahezu konstanten Wellenlängenwert hat, so ist auch die in der Skala der Wellenlängen gemessene

<sup>1)</sup> W. Stenström, Ann. d. Phys., 57, p. 347, 1918.

Linienbreite von der Ordnungszahl  $k$  unabhängig, wie es Formel (19) fordert. Bei den leichteren Elementen wird die Beurteilung der Linienbreite schwieriger, weil die Komponenten, aus denen die komplexen Linien  $\alpha$  und  $\beta$  zusammengesetzt sind, hier bereits merklich auseinander rücken; indessen hat man auch hier den Eindruck, daß die Breite der einzelnen Komponenten dem Abstände  $\alpha\beta$  proportional läuft. Der Umstand, daß die Linien bei kleineren  $z$  aufgelöst werden, widerspricht unserer Theorie in keiner Weise, denn er ist in den Eigenschaften des Röntgen-Lichtes selbst und nicht in der Art der Beugung am Kristall begründet. Die Komponenten rücken mit fallender Ordnungszahl auseinander, trotzdem ihre Breite konstantes Wellenlängenmaß hat, weil ihr in Wellenlängen gemessener Abstand von Element zu Element als Funktion der Ordnungszahl variiert. Nach Angabe von Stenström ist nämlich die Entfernung  $\alpha\alpha'$  für  $Th$  0,015 Å,  $Jr$  0,022 Å,  $Ta$  0,029 Å,  $Ad$  0,032 Å. Aus der Übereinstimmung mit Formel (19) dürfen wir indessen keine Schlüsse zu Gunsten unserer Theorie ziehen: Alle Aufnahmen sind nämlich bei Stenström am selben Kristall und in derselben (ersten) Spektralordnung gemacht. Und unter diesen Umständen führt die Voraussetzung, daß die Kohärenzlänge größer ist als die Dimensionen der homogenen Kriställchen und daß deren kürzeste Abmessungen ( $D$ ) senkrecht zur Oberfläche des Gesamtkristalls orientiert waren, zu derselben Formel (19), nur daß unter  $\lambda$  eine durch die Kriställchen gegebene Linienbreite ( $\lambda^2/D$ ) zu verstehen ist. Da bei Erzeugung der Oberfläche durch Spalten oder Schleifen die Normale genügend ausgezeichnet wird, halten wir dies sogar für wahrscheinlicher und haben die Stenströmschen Messungen nur deshalb besprochen, weil man aus ihnen Rückschlüsse auf eine möglichst zweckmäßige Versuchsanordnung zur Prüfung unserer Theorie in der  $K$ - und  $L$ -Serie ziehen kann. \* Aus der Aufnahme an Aldebaranium (Linie  $\beta_1$ ) können wir nämlich den Absolutwert der Halbweite zu etwa 1,7 mm ermitteln, was in Wellenlängen 0,030 Å entspricht. Dies ist zehn Mal so viel als der theoretisch für die wahre Halbweite zu erwartende Wert und könnte

zum Teil auf unvollständiger Auflösung und komplexer Struktur der Linie, zum Teil auf dem eben erwähnten Einfluß der Inhomogenitäten beruhen. Wir wollen den ungünstigsten Fall annehmen, daß die Verbreiterung gänzlich auf Rechnung der Kriställchen zu setzen ist, dann erhalten wir für die kleinste Dimension derselben  $D = \lambda^2/0,030 = 2,1 \cdot 10$ . Das ist nur doppelt so viel als der oben für  $\lambda = 1,5 \text{ Å}$  berechnete Wert der Kohärenzlänge in der  $L$ -Serie. Man wird daher gut tun, für die Prüfung an Steinsalzkristallen nur Wellenlängen von  $1 \text{ Å}$  und weniger zu benutzen, für welche man ein Verhältnis  $D/\lambda$  größer als 4,5 findet.

Indem wir alles über das Verhältnis der einschlägigen Experimentaluntersuchungen zu unserer Theorie gesagte zusammenfassen, können wir feststellen, daß deren bisherige Ergebnisse in allen Punkten zwanglos mit unserer Theorie zu vereinbaren sind. Dagegen können nur speziell zu diesem Zwecke unternommene Messungen endgiltig über die Brauchbarkeit derselben entscheiden. Solche experimentellen Prüfungen scheinen uns um so wünschenswerter, als die berührten Probleme, auch abgesehen von unseren speziellen Vorstellungen, ein großes Interesse besitzen.

München, Januar 1919.