

700

600

500

400

### Nutzungsbedingungen

300



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

### Terms of use

200



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

100

100

200

300

400

500

Digizeitschriften e.V.  
SUB Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen

[info@digizeitschriften.de](mailto:info@digizeitschriften.de)

## **Kontakt/Contact**

Digizeitschriften e.V.  
SUB Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen

✉ [info@digizeitschriften.de](mailto:info@digizeitschriften.de)

die klassische Thermodynamik, die sich bekanntlich immer nur auf hinreichend große, viele Atome umfassende, Körper bezieht.

### Die Quantentheorie.

#### Ihr Ursprung und ihre Entwicklung.

Von Dr. Fritz Reiche, Berlin.

Der Satz, daß kleine Ursachen große Wirkungen erzeugen, hat in der Geschichte der Physik mehr als einmal seine Bestätigung gefunden. Denn oft ist aus den unscheinbarsten Differenzen zwischen Theorie und Experiment, die der gewissenhafte Beobachter als reell und systematisch erkannte, eine neue und bedeutsame Theorie hervorgewachsen.

So entstand aus dem negativen Ergebnis des bekannten Michelson-Morleyschen Interferenzversuches, der mit den schärfsten Mitteln der optischen Feinmessung die Wirkung der Erdbewegung auf die Lichtausbreitung aufdecken sollte, das Gebäude der Einsteinschen Relativitätstheorie mit allen ihren umwälzenden Konsequenzen.

So hat sich auch aus geringfügigen Diskrepanzen zwischen den gemessenen und berechneten Werten der Strahlung des schwarzen Körpers die von Max Planck begründete Quantentheorie entwickelt, die berufen war, im Laufe der Zeit in fast allen Gebieten der Physik Revolutionen größten Stils zu entfachen.

Die Quantentheorie ist noch verhältnismäßig jung, und es ist daher nicht zu verwundern, daß wir einer unabgeschlossenen, im stärksten Entwicklungsflusse befindlichen Theorie gegenüberstehen. Aber gerade aus diesem Grunde und wegen ihrer umfassenden und erstaunlichen Leistungen, die sich — man möchte fast sagen — täglich vermehren, ist es von großem Reiz, einen Überblick über die bisherige Lebensgeschichte der Quantenlehre zu versuchen.

#### I. Der Ursprung der Quantenhypothese.

Das Geburtsjahr der Quantentheorie ist das Jahr 1900. Als in den vorangehenden Jahren (1897—99) Lummer und Pringsheim ihre grundlegenden Strahlungsmessungen am schwarzen Körper durchführten, da konnten sie nicht ahnen, daß ihre sorgfältigen Versuche zum Ausgangspunkt einer so weittragenden Umwälzung wurden, wie sie die Physik wohl selten erlebt hat. Im Vordergrund des Interesses auf dem Gebiete der Wärmestrahlung stand damals die Strahlung des „schwarzen Körpers“, d. h. desjenigen Körpers, der alle auf ihn fallende Strahlungsenergie vollständig verschluckt. Er allein besitzt, wie Gustav Kirchhoff bewiesen hat, unter allen Körpern die folgende ausgezeichnete Eigenschaft: die Strahlung, die er aussendet, hängt, wenn man sie spektral zerlegt, nur von der Schwingungszahl  $\nu$  und von der absoluten Temperatur  $T$  des Körpers ab. Es ist also, wie man sagt, die

„monochromatische Strahlungsintensität“ des schwarzen Körpers  $\mathfrak{R}_\nu$ <sup>1)</sup>, eine Funktion allein von der Temperatur  $T$  und der Schwingungszahl  $\nu$ :

$$\mathfrak{R}_\nu = f(\nu, T) \dots \dots \dots (1)$$

Diese funktionale Abhängigkeit einerseits zu berechnen, andererseits zu messen, war ein derzeit noch ungelöstes Problem. Einwandfreie Messungen waren natürlich erst möglich, nachdem auf Grund eines Kirchhoffschen Satzes durch Lummer und Willy Wien der schwarze Körper realisiert worden war, und zwar als ein gleichmäßig geheizter, innen geschwärzter Hohlraum mit einer kleinen Öffnung, durch welche die zu messende Strahlung nach außen dringt. Der Untersuchung dieser schwarzen Strahlung in ihrer Abhängigkeit von der Schwingungszahl und der Temperatur des emittierenden Körpers waren die Arbeiten von Lummer und Pringsheim gewidmet.

Während so die Experimentalforschung ihren Weg ging, war die Theorie nicht müßig geblieben, sondern hatte ihr durch Aufstellung dreier wichtiger Gesetze vorgearbeitet. An erster Stelle hatte Boltzmann mit Hilfe der Elektrodynamik und Thermodynamik das von Stefan schon vorher ausgesprochene Gesetz bewiesen, daß beim schwarzen Körper die Gesamtstrahlung aller Schwingungszahlen zusammen, also die Größe

$\int_0^\infty \mathfrak{R}_\nu d\nu$ , proportional der vierten Potenz seiner absoluten Temperatur wachse. In weitere Feinheiten drangen die von W. Wien aufgestellten Sätze. Indem Wien sich die schwarze Strahlung in einem Hohlraum mittels eines beweglichen reflektierenden Stempels, wie ein Gas adiabatisch reversibel komprimiert dachte, und auf die reflektierten Wellen das Dopplersche Prinzip anwandte, gelang es ihm, die unbestimmte funktionale Abhängigkeit der Strahlungsintensität  $\mathfrak{R}_\nu$  von  $\nu$  und  $T$  weitgehend einzuschränken; er erhielt eine Beziehung von der Form:

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{\nu^3}{c^2} \cdot F\left(\frac{\nu}{T}\right) \quad [c = \text{Lichtgeschwindigkeit im Vacuum}] \quad (2)$$

wo die Bestimmung der Funktion  $F$  noch offen blieb. Aus diesem „Wienschen Verschiebungsgesetz“ ergeben sich 2 Folgerungen:

Diejenige Schwingungszahl  $\nu_{\max}$ , für die  $\mathfrak{R}_\nu$  (als Funktion von  $\nu$  aufgetragen) sein Maximum  $\mathfrak{R}_{\max}$  besitzt, verschiebt sich mit wachsender Temperatur, proportional  $T$  nach höheren Werten;  $\mathfrak{R}_{\max}$  selbst wächst der 3. Potenz der Temperatur proportional. Die endgültige Aufstellung des Strahlungsgesetzes erforderte also jetzt nur noch die Ermittlung der unbekanntenen Funktion  $F$ . Aber dies war eben auch der Kernpunkt der ganzen Frage und der schwierigste Teil

<sup>1)</sup>  $\mathfrak{R}_\nu$  ist folgendermaßen definiert: Die Oberflächeneinheit des schwarzen Körpers entsendet in der Zeiteinheit nach einer Seite die Energiemenge  $2\pi\mathfrak{R}_\nu d\nu$  unpolarisierter Strahlung vom Schwingungszahlenintervall  $d\nu$ .

des Problems. Auch hier hat *Wien* den ersten erfolgreichen Vorstoß unternommen. Auf Grund nicht ganz einwandfreier Berechnungen gelangte er, in Anlehnung an das Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz, zu einem Strahlungsgesetz von folgender Form:

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{a \nu^3}{c^2} \cdot e^{-\frac{\beta \nu}{T}} \quad [\alpha \text{ und } \beta \text{ sind 2 Konstanten}]. \quad (3)$$

Wie stellte sich nun die Erfahrung zu diesen theoretischen Ergebnissen? Während das Stefan-Boltzmannsche Gesetz und das Wiensche Verschiebungsgesetz durch die Beobachtungen von *Lummer* und *Pringsheim* weitgehend bestätigt wurden, fanden die beiden Forscher das Wiensche Strahlungsgesetz nur für hohe Schwingungszahlen (kleine Wellenlängen) erfüllt, konstatierten dagegen systematische Abweichungen für kleine Schwingungszahlen (lange Wellen). An der Realität dieser Abweichungen hielten sie mit hartnäckiger Konsequenz fest, trotzdem von gewichtiger Seite Einspruch erhoben wurde. Während nämlich *Paschen* durch seine Arbeiten die Allgemeingültigkeit der Wienschen Formel bewiesen zu haben glaubte, war auch *Planck* in seiner ausführlichen Theorie der irreversiblen Strahlungsvorgänge auf strengem Wege als *Wien* zur Wienschen Strahlungsformel gelangt. Ausgehend von dem Kirchhoffschen Satz, daß in einem gleichmäßig geheizten Hohlraum bei Anwesenheit beliebiger emittierender und absorbierender Substanz sich der schwarze Strahlungszustand herstellt, wählte *Planck* als Modell einer solchen Substanz ein System linearer, elektromagnetischer Oszillatoren und untersuchte das Strahlungsgleichgewicht, das sich zwischen ihnen und der Hohlraumstrahlung einstellt. Dabei ging er in zwei Schritten vor: Einerseits gewann er aus der Elektrodynamik eine Beziehung zwischen der Strahlungsintensität  $\mathfrak{R}_\nu$  und der mittleren Energie  $U$  eines Oszillators von der Eigenschwingungszahl  $\nu$ :

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{\nu^2}{c^2} \cdot U; \quad \dots \dots \dots (4)$$

andererseits bestimmte er — in allerdings nicht eindeutiger Weise — auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik  $U$  als Funktion von  $\nu$  und  $T$ . Die Kombination beider Schritte lieferte das Wiensche Gesetz.

Aber *Lummer* und *Pringsheim* gaben nicht nach! In einer erneuten Untersuchung im Jahre 1900 zeigten sie, daß im Gebiet der langen Wellen die Wiensche Formel unzweifelhaft die Beobachtungen nicht darstellte. Da entschloß sich *Planck*, in einer bedeutsamen Arbeit, die man als die Schöpfung der Quantenhypothese ansehen muß, seine Ableitung des Strahlungsgesetzes zu modifizieren, und zwar den nicht eindeutigen Ausdruck für die mittlere Oszillatorenergie  $U$  (als Funktion von  $\nu$  und  $T$ ) abzuändern. Er ging dabei in folgender Weise vor: Die ganze, dem Oszillatorensystem zur Verfügung stehende Ener-

gie wurde in eine diskrete Anzahl endlicher „Energieelemente“ (Energiequanten)  $\epsilon$  geteilt, und diese nach dem Zufall auf die einzelnen Oszillatoren verteilt. So konnte mittels bekannter kombinatorischer Formeln die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Verteilung, und daraus nach einem von *Boltzmann* aufgestellten Satz die Entropie des Oszillatorsystems berechnet werden. Die Heranziehung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, der ja zwischen Entropie und Energie eine Beziehung herstellt, ergab für die mittlere Energie eines Oszillators den Wert

$$U = \frac{\epsilon}{e^{kT} - 1} \quad [k \text{ ist eine Konstante}]. \quad (5)$$

Dabei mußte — und das ist ein wesentlicher Punkt der Theorie — das Energieelement selbst, wenn man mit dem Wienschen Verschiebungsgesetz in Einklang bleiben wollte, der Schwingungszahl proportional gesetzt werden, d. h. es mußte

$$\epsilon = h \nu \quad [h \text{ ist eine Konstante}]. \quad (6)$$

sein. So folgte aus (4), (5) und (6) als Endresultat die berühmte Plancksche Strahlungsformel:

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{h \nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{kT} - 1} \quad (7)$$

die noch im selben und im darauffolgenden Jahre (1900 und 1901) durch Messungen von *Rubens* und *Kurlbaum* einerseits, von *Paschen* andererseits aufs beste bestätigt wurde. Auch die späteren zur Prüfung dieser Formel angestellten Untersuchungen, besonders die exakten Messungen, die in den letzten Jahren in der Reichsanstalt ausgeführt worden sind, haben die Gültigkeit des Planckschen Gesetzes dargetan.

Doch mit der Aufstellung der Strahlungsformel waren die Erfolge der neuen Planckschen Theorie nicht erschöpft, vielmehr offenbarten sich sogleich bedeutsame Beziehungen dieser Theorie zu anderen Gebieten. Es zeigte sich nämlich, daß die in der Strahlungsformel auftretende und meßbare Größe  $k$  gleich ist dem Quotienten der absoluten Gaskonstanten  $R$  durch die Avogadrosche Zahl  $N$  (Zahl der Moleküle in einem Grammmolekül)

$$k = \frac{R}{N} \quad \dots \dots \dots (8)$$

Da der Wert von  $R$  aus der Zustandsgleichung idealer Gase bekannt war, konnte aus den Strahlungsmessungen somit  $N$ , und unter Benutzung der Coulombschen Zahl (Ladung, die mit einem einwertigen Gramm-Ion wandert) sogar die Ladung des Elektrons  $e$  berechnet werden. Dabei ergab sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden berechneten Werten.

## II. Das Versagen der klassischen Statistik.

Hatten diese großen Erfolge das Vertrauen zur Planckschen Theorie gerechtfertigt, so er-

kannte man auch bald — worauf *Planck* schon in seinen ersten Arbeiten mit Nachdruck hinwies —, daß der Kernpunkt der Theorie eben in der Quantenhypothese bestand, d. h. in der neuartigen und befremdlichen Vorstellung, daß die Energie der Oszillatoren mit der Eigenschwingungszahl  $\nu$  keine stetig veränderliche Größe, sondern stets ein ganzzahliges Vielfaches des Energieelements  $\epsilon = h\nu$  ist. Die Erkenntnis von der Notwendigkeit dieser Hypothese hat sich im Laufe der Jahre immer mehr durchgerungen und befestigt, und zwar wesentlich auf dem Wege des indirekten Beweises; dadurch nämlich, daß alle Versuche, mit der klassischen Theorie durchzukommen, folgerichtig zu einem falschen Strahlungsgesetz führten. Indem nämlich *Planck* das Strahlungsproblem zu einem Wahrscheinlichkeitsproblem erhoben hatte — es sollte ja eine bestimmte Energie auf die Oszillatoren nach dem Zufall verteilt, und der Mittelwert der Energie eines Oszillators  $U$  berechnet werden —, war es möglich geworden, die Methoden der von *Maxwell*, *Boltzmann* und *Gibbs* begründeten statistischen Mechanik in Anwendung zu bringen. Was aber forderte diese? Einer ihrer Hauptsätze ist der Satz von der gleichmäßigen Verteilung der kinetischen Energie, nach dem im statistischen Gleichgewicht bei der absoluten Temperatur  $T$  jeder Freiheitsgrad eines noch so komplizierten Systems im Mittel die kinetische Energie  $\frac{kT}{2}$  besitzt. Danach mußte der lineare Plancksche Oszillator (ein Freiheitsgrad) die mittlere kinetische Energie  $\frac{1}{2} kT$ , daher die mittlere Gesamtenergie (kinetische + potentielle)

$$U = kT \dots \dots \dots (9)$$

besitzen. Dieses Ergebnis der klassischen Statistik, mit Formel (4) kombiniert, liefert das von *Rayleigh* und *Jeans* aufgestellte Strahlungsgesetz:

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{\nu^2}{c^2} kT, \dots \dots \dots (10)$$

das als Grenzfall für kleine Werte von  $\frac{\nu}{T}$ , d. h. für sehr lange Wellen oder sehr hohe Temperaturen, in dem Planckschen Gesetz mitgehalten ist. (Der andere Grenzfall der Planckschen Formel ist das für große Werte von  $\frac{\nu}{T}$  gültige Wiensche Strahlungsgesetz [3].) Dieses *Rayleigh-Jeansche* Strahlungsgesetz steht im grellsten Widerspruch zur Erfahrung. Während alle beobachteten Energieverteilungskurven des schwarzen Körpers (d. h.  $\mathfrak{R}_\nu$  bei festem  $T$  als Funktion von  $\nu$  aufgetragen) ein Maximum aufweisen, steigt die durch (10) gegebene Kurve mit wachsendem  $\nu$  unbegrenzt an, und liefert daher auch für die Gesamtstrahlung  $\int_0^\infty \mathfrak{R}_\nu d\nu$  einen unendlichen Wert.

Von verschiedenster Seite und in verschieden-

ster Weise ist im Laufe der Jahre versucht worden, unter Beibehaltung der klassischen Statistik dem *Rayleighschen* Gesetz zu entgehen. Alles vergeblich! So hat *Jeans* ohne Heranziehung der materiellen Oszillatoren nur die Strahlung in einem Hohlraum betrachtet und die Energie nach dem Gleichverteilungssatz auf die einzelnen Freiheitsgrade der Hohlraumstrahlung (das sind hier die einzelnen Eigenschwingungen) verteilt. So hat *H. A. Lorentz* in einer tiefgehenden Untersuchung die Wärmestrahlung der Metalle abgeleitet, ausgehend von der Vorstellung, daß die freien Leitungselektronen bei ihren Stößen gegen die Metallatome die Strahlung erzeugen, und unter Anwendung des Gleichverteilungssatzes auf die Bewegung der Elektronen. In etwas anderer Weise gingen *Einstein* und *Hopf* vor; sie dachten sich den Planckschen Oszillator fest mit einem Molekül verbunden und dieses Gebilde der Strahlung und den Stößen der anderen Moleküle ausgesetzt. Dann ließ sich das Strahlungsgesetz aus der statistischen Gleichgewichtsbedingung gewinnen, nach der der Impuls, den die Molekülstöße dem Gebilde erteilen, im Durchschnitt ebenso groß ist, wie der Impuls, den die Strahlung dem Oszillator erteilt. Alle die genannten Ableitungen führten immer wieder zur *Rayleighschen* Strahlungsformel. Und endlich hat auf dem *Solvay-Kongreß* 1911 *H. A. Lorentz* in denkbar allgemeinsten Weise gezeigt, daß man mit Notwendigkeit zu diesem falschen Gesetz gelangt, wenn man für die gesamten Erscheinungen (mechanischer und elektromagnetischer Natur), die sich in einem mit Strahlung, Materie und Elektronen erfüllten Hohlraum abspielen, die Gültigkeit der Hamiltonschen Grundgleichungen der Mechanik und des Gleichverteilungssatzes voraussetzt.

### III. Die Entwicklung und Verzweigung der Quantentheorie.

So mußte sich, wie gesagt, die Überzeugung befestigen, daß jeder Versuch, das Strahlungsgesetz auf Grund der klassischen Elektrodynamik und Statistik abzuleiten, von vornherein zum Scheitern verurteilt war, und daß man in die Theorie eine unbekannte Unstetigkeit, wie sie die Quantenhypothese fordert, einzuführen gezwungen sei.

Daß man dabei mit bestehenden und bis dahin gut fundierten Theorien in schärfsten Konflikt geriet, war ohne weiteres klar. Sollte nämlich die Energie des Planckschen Oszillators nur ganze Vielfache von  $\epsilon = h\nu$  betragen (also nur die Werte  $0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon$ , usw. annehmen können), so mußte, da der Oszillator seine Energie nur durch Absorption und Emission ändert, daraus mit Notwendigkeit geschlossen werden, daß der Oszillator nicht beliebige Energiemengen, sondern eben nur ganze Vielfache von  $\epsilon$  absorbieren und emittieren kann (Quantenemission und Quantenabsorption). Diese Folgerung schlägt der klassischen Elektrodynamik ins Gesicht; denn nach der

Elektronentheorie emittiert und absorbiert ein elektromagnetischer Oszillator (etwa ein schwingendes Elektron) im Strahlungsfelde durchaus stetig, d. h. in hinreichend kleinen Zeiten beliebig kleine Energiebeträge.

Hier klappte am Eingangstor zu dem neuen Land bereits ein Spalt, der entweder, in Hinsicht auf die Erfolge der klassischen Theorie, durch einen Kompromiß überbrückt werden mußte, oder unter Verzicht auf das Bestehende rücksichtslos erweitert werden konnte. Zu dem letzteren radikalen Schritt fühlte sich *Einstein* gedrängt. Auf Grund sehr origineller Überlegungen stellte er die Hypothese auf, daß die Energiequanten nicht nur, wie *Planck* meinte, bei der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie (Oszillatoren) eine Rolle spielen, sondern daß die Strahlung auch bei ihrer Ausbreitung im Vakuum oder in irgend einem Medium quantenhafte Struktur besitze (Lichtquantenhypothese). Danach sollte also alle Strahlung sich aus unteilbaren „Strahlungsquanten“ zusammensetzen; bei der Ausbreitung vom erregenden Zentrum sollte sich die Energie nicht gleichmäßig in Kugelwellen auf immer größere Räume verteilen, sondern aus einer endlichen Zahl konzentrierter Energiequanten bestehen, die sich wie materielle Gebilde bewegen und nur als Ganzes emittiert und absorbiert werden können. Zu dieser merkwürdigen und mit allen Erfahrungen der Undulationstheorie brechenden Vorstellung glaubte sich *Einstein* durch mehrere, zum gleichen Ziele führende Untersuchungen genötigt. Und zwar durch Berechnung gewisser Schwankungserscheinungen im Strahlungsfeld, Erscheinungen, wie sie uns aus der Statistik, besonders der kinetischen Gastheorie geläufig sind. Es ist ja bekannt, daß in einem Gase, das  $n$  Moleküle im Volumen  $v_0$  enthält, die räumliche Verteilungsdichte dieser Moleküle keineswegs gleichmäßig ist, sondern infolge der Bewegung der Moleküle Schwankungen unterliegt. Ja, es können unter Umständen so extreme Fälle eintreten, daß z. B. alle Moleküle in einem Augenblick in einem Teilvolumen  $v (< v_0)$  versammelt sind. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist

$$w = \left(\frac{v}{v_0}\right)^n$$

Ganz analogen Schwankungen unterliegt nun auch die räumliche Energiedichte der Strahlung, die in einem Volumen  $v_0$  eingeschlossen ist. Ist  $E$  die Gesamtenergie der monochromatisch gedachten Strahlung, und ist die Schwingungszahl  $\nu$  dieser Strahlung so groß (oder ihre Temperatur so niedrig), daß das Wiensche Strahlungsgesetz für sie gilt, so wird die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die gesamte Strahlung sich in dem Teilvolumen  $v (< v_0)$  befindet, nach *Einstein*

$$w = \left(\frac{v}{v_0}\right)^{\frac{E}{h\nu}}$$

Daraus ist zu schließen, daß sich die Strahlung im Gültigkeitsbereich des Wienschen Gesetzes

statistisch so verhält, als bestände sie aus  $n = \frac{E}{h\nu}$  von einander unabhängigen Energiekomplexen von der Größe  $h\nu$ . Zu demselben Schluß führt auch eine andere von *Einstein* herrührende Betrachtung, welche die Impulsschwankungen ins Auge faßt, die eine freibewegliche reflektierende Platte im Felde der schwarzen Strahlung infolge der Unregelmäßigkeiten des Strahlungsdruckes erleidet; ist die Platte außerdem noch den unregelmäßigen Stößen von Gasmolekülen ausgesetzt (vollführt also eine Brownsche Bewegung), so muß zwischen den Impulsen, die die Moleküle einerseits, die Strahlung andererseits auf die Platte übertragen, Gleichgewicht bestehen. Legt man nun das Plancksche Gesetz für die Strahlung zugrunde, so folgt für die von der Strahlung herrührenden Impulsschwankungen ein zweigliedriger Ausdruck, in welchem nur das eine Glied sich vom Standpunkt der klassischen Undulationstheorie aus berechnen läßt; das zweite Glied aber, das bei geringer Strahlungsdichte (d. h. bei hohen Schwingungszahlen oder tiefen Temperaturen) das erste an Größe weit übertrifft, wird verständlich, wenn man sich die Strahlung aus unteilbaren Quanten zusammengesetzt denkt, also die Lichtquantenhypothese einführt.

So seltsam diese Hypothese auch anmutet, so war doch nicht zu verkennen, daß sie imstande war, eine große Reihe von Erscheinungen einfach und zwanglos zu erklären, denen die Undulationstheorie ziemlich ratlos gegenüberstand. Ein sehr drastisches Beispiel dafür sind die von *Lenard* und seinen Schülern erforschten Gesetze der Phosphoreszenz, speziell die Stokessche Regel. Ist nämlich  $\nu_p$  die Schwingungszahl des emittierten Phosphoreszenzlichtes,  $\nu_e$  die Schwingungszahl des phosphoreszenz-erregenden Lichtes, so verwandelt sich nach *Einsteins* Vorstellung je ein Quantum  $h\nu_e$  des erregenden Lichtes in je ein Quantum  $h\nu_p$  des Phosphoreszenzlichtes. Daher muß nach dem Energieprinzip  $h\nu_e \geq h\nu_p$  oder  $\nu_e \geq \nu_p$  sein. Das aber ist die Stokessche Regel.

Ganz ähnlich lassen sich auch die Fluoreszenz-erscheinungen im Gebiete der Röntgenstrahlen und im Sichtbaren mit Hilfe der Lichtquantenhypothese deuten. Die Messungen von *Barkla*, *Wagner* und *de Broglie* zeigten, daß auch bei der Erregung der sekundären „charakteristischen Röntgenstrahlung“ durch primäre Röntgenstrahlen die Stokessche Regel gilt; so erstreckt sich zum Beispiel das zur Erregung der *K*-Serie dienende Gebiet von Schwingungszahlen (das „Erregungsgebiet der *K*-Serie“), von einer scharf definierten Grenze  $\nu_K$  (der sogenannten Absorptionsbandkante) an, nach höheren Schwingungszahlen hin, wobei  $\nu_K$  etwas größer ist, als die härteste bekannte Linie ( $\nu$ ) der *K*-Serie.

Es ist ferner von besonderem Interesse, daß nicht unter allen Umständen Lichtquanten sich wieder in Lichtquanten verwandeln. Vielmehr kann auch aus kinetischer Energie (etwa Elek-

tronenstoß) bei der Umwandlung eines Elementarprozesses ein Lichtquant entstehen. Soll also etwa die charakteristische *K*-Serie eines bestimmten Elementes durch den Aufprall von Kathodenstrahlen auf die, aus dem betreffenden Element verfertigte Antikathode erzeugt werden, so muß die kinetische Energie *E* eines aufprallenden Elektrons einen kritischen Wert  $E_K$  überschreiten. Denkt man sich nämlich *E* in ein Lichtquantum  $h\nu_0$  verwandelt, so muß  $\nu_0$  dem „Erregungsgebiet der *K*-Serie“ angehören, also  $\nu_0 \geq \nu_K$  sein (wo  $\nu_K$  die Schwingungszahl der Absorptionsbandkante ist), daher  $E \geq h\nu_K (= E_K)$ . Diese Beziehung hat sich nach Messungen von *Wagner* und *Webster* auch quantitativ gut bestätigt.

Auch im Sichtbaren und den unmittelbar angrenzenden Spektralgebieten treffen wir auf ähnliche Erscheinungen. So zeigten *Franck* und *Hertz*, daß man durch den Stoß von Elektronen, deren kinetische Energie einen kritischen Wert  $E_0$  übersteigt, eine bestimmte charakteristische Fluoreszenzlinie des Quecksilbers von der Schwingungszahl  $\nu_0 = 1,183 \cdot 10^{15}$  erregen kann. Dabei fanden sie die Beziehung  $E_0 = h\nu_0$  mit großer Genauigkeit erfüllt.

Es ist nun bemerkenswert, daß auch der entsprechende umgekehrte Vorgang uns in der Natur entgegentritt: Nämlich die Verwandlung eines Lichtquantums in kinetische Energie abgesperrter Elektronen. Zu diesem Tatsachenkomplex gehören z. B. die photoelektrischen Erscheinungen, d. h. die Loslösung von Elektronen (etwa aus Metallen) durch die Einwirkung des Lichtes. Denkt man sich mit *Einstein* je ein Lichtquantum  $h\nu$  in kinetische Energie eines abgesperrten Elektrons verwandelt, so muß für die Anfangsgeschwindigkeit *v* der emittierten Elektronen (Masse *m*) die Beziehung gelten:

$$\frac{1}{2} m v^2 = h\nu - P \dots \dots \dots (11)$$

wo *P* die Arbeit ist, die das Elektron noch zu leisten hat, um von der Stelle seiner Loslösung aus bis zum Verlassen der Körperoberfläche zu fliegen. Es ergibt sich also für die Energien der emittierten Elektronen ein linearer Anstieg mit der Schwingungszahl des auslösenden Lichtes, ein Gesetz, das nach jüngsten Messungen *Millikans* so exakt erfüllt ist, daß man darauf eine Bestimmung von *h* gründen kann.

Noch in einer größeren Reihe anderer Fälle, die hier nur kurz gestreift seien, hat sich die Lichtquantenhypothese, besonders in den Händen von *Stark* und *Einstein*, als Erklärungsmöglichkeit bewährt. So läßt sie z. B., bei dem Phänomen der Gasionisierung durch ultraviolettes Licht oder Röntgenstrahlen, die relativ äußerst geringe Zahl ionisierter Gasmoleküle verständlich erscheinen, so ist sie ferner von *Einstein* mit Erfolg auf die von *Warburg* eingehend studierten photochemischen Reaktionen angewandt worden, und *Stark* hat auf ihrer Basis die Kanten der

Bandenspektren und den Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen gedeutet.

Bei allen diesen Erfolgen der Lichtquantenhypothese darf man indessen nicht außer Acht lassen, daß diese radikale Auffassung — in ihrer bestehenden Form zum mindesten — mit der klassischen Undulationstheorie nur schwer in Einklang zu bringen ist. Da aber andererseits die Interferenz- und Beugungserscheinungen in allen ihren beobachtbaren Feinheiten durch die Wellentheorie aufs beste wiedergegeben werden, so war es verständlich, daß nur wenig Forscher sich zu dem Opfer entschließen konnten, eine Modifikation oder gar ein Aufgeben der bewährten Vorstellungen von der Lichtausbreitung gut zu heißen. Diesen vorsichtigeren und zurückhaltenderen Standpunkt vertrat *Planck* (und vertritt ihn noch heute), indem er das Quantenhafte in die Materie (den Oszillator) verlegt wissen wollte, dagegen für die Lichtausbreitung im Raum die Lehren der klassischen Wellentheorie zu erhalten strebte. Jedoch stellten sich der weiteren Durchführung schon seiner ersten Quantenhypothese (quantenhafte Emission und quantenhafte Absorption) ernste Hindernisse in den Weg. *H. A. Lorentz* wies nämlich mit Recht darauf hin, daß die Vorstellung der Quantenabsorption zu Schwierigkeiten führe, indem er zeigte, daß die Zeit, die ein Oszillator zur Absorption eines Energiequantums benötige, unwahrscheinlich groß ausfalle, wenn das äußere Strahlungsfeld hinreichend schwach sei. Auch könne man ja dann die Strahlung willkürlich abbrechen, bevor der Oszillator ein volles Quantum verschluckt habe. Durch diese Einwände veranlaßt, entschloß sich *Planck*, die Quantenhypothese in folgender Weise zu modifizieren: *Die Absorption verläuft stetig, nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik; die Energie der Oszillatoren ist daher stetig veränderlich; quantenhaft und unstetig dagegen ist die Emission, und zwar kann der Oszillator nur dann emittieren, wenn seine Energie gerade ein ganzes Vielfaches von  $\epsilon = h\nu$  ist; ob er dann emittiert oder nicht, wird durch ein Wahrscheinlichkeitsgesetz geregelt, wenn er aber emittiert, so verliert er stets seine ganze momentane Energie, emittiert also Quanten.* Zwischen zwei Emissionen füllt sich sein Energieinhalt durch Absorption stetig und proportional der Zeit auf. Nach dieser zweiten Theorie *Plancks*, die man die „Theorie der Quantenemission“ nennt, ist die mittlere Energie *U* des linearen Oszillators um  $\frac{\epsilon}{2}$  größer als in der ersten Theorie. Während also dort die mittlere Energie der Oszillatoren am absoluten Nullpunkt gleich Null war [siehe Gl. (5)], wird sie hier in der neuen Theorie gleich  $\frac{\epsilon}{2}$ ; die Oszillatoren behalten also beim Nullpunkt im Mittel eine „Nullpunktsenergie“ von der Größe  $\frac{h\nu}{2}$  (indem sie nämlich für  $T=0$  alle möglichen

Energien zwischen 0 und  $h\nu$  annehmen). Trotzdem führt auch diese Theorie, durch eine entsprechende Abänderung der Beziehung (4), zum Planckschen Strahlungsgesetz.

Im Laufe der Jahre hat *Planck* noch mehrfach versucht, auch diese 2. Theorie umzugestalten; z. B. hat er vorübergehend auch die Emission als stetig angenommen und das quantenhafte Element in die Anregung der Oszillatoren durch Molekül- oder Elektronenstöße verlegt; er ist aber im wesentlichen immer wieder zu der zweiten Form seiner Theorie (stetige Absorption, Quantenemission) zurückgekehrt.

In mehr als einer Richtung hat diese Theorie weitere Kreise gezogen. Das Auftreten der mittleren Nullpunktsenergie, das dieser 2. Planckschen Theorie eigentümlich ist, wurde zur Anregung für eine Reihe von Arbeiten, in denen man, über *Planck* hinausgehend, die Existenz einer wahren (nicht mittleren), für alle Oszillatoren gleichen Nullpunktsenergie forderte. Auf dieser Basis haben *Einstein* und *Stern* eine Ableitung des Planckschen Gesetzes gegeben, die alle Unstetigkeiten vermeidet, bis auf die Existenz eben dieser wahren Nullpunktsenergie von der Größe  $h\nu$ . Noch radikaler ging im Jahr 1916 *Nernst* vor, indem er die Existenz einer auch beim Nullpunkt vorhandenen, von der Wärmestrahlung unabhängigen „Nullpunktsstrahlung“ postulierte, die den ganzen Raum erfüllt, und mit der sich die Oszillatoren (und alle Elementargebilde) durch Aufnahme der Nullpunktsenergie ins Gleichgewicht setzen. Man mag diesen Anschauungen mehr oder weniger skeptisch gegenüberstehen, so sprechen doch ohne Zweifel eine Reihe von Erscheinungen für die Vorstellung, daß beim absoluten Nullpunkt nicht alle Bewegung erloschen ist. Man denke nur an die Tatsache, daß nach *Einstein* und *de Haas* der Para- und Ferro-Magnetismus von kreisenden Elektronen erzeugt wird, und daß dieser Magnetismus bis zu tiefsten erreichbaren Temperaturen bestehen bleibt.

Aber noch in einer anderen Richtung hat die Plancksche Theorie anregend gewirkt, durch eine Formulierung, die ihr *Planck* auf dem Solvay-Kongreß (1911) gab. Hier hat nämlich *Planck* zum ersten Mal den Gedanken ausgesprochen, daß das Auftreten der Energiequanten nur etwas sekundäres sei, nur die Konsequenz eines tiefer liegenden und allgemeineren Gesetzes. Dieses Gesetz, das man als den Vorläufer der jüngsten Entwicklungen der Quantenlehre anzusehen hat, läßt sich folgendermaßen formulieren: Man denke sich den Zustand des Oszillators (etwa eines linear schwingenden Elektrons) nach dem Vorgange von *Gibbs* durch seine Elongation  $q$  aus der Ruhelage und seinen Impuls  $p$  definiert und in einer  $q, p$ -Ebene (der Zustands- oder Phasenebene) dargestellt. Jeder Punkt der  $q, p$ -Ebene entspricht dann einem bestimmten Zustand des Oszillators. Dann wird gefordert, daß nicht alle Punkte dieser Zustandsebene einander gleich-

wertig sind. Vielmehr gibt es gewisse Zustände des Oszillators, die durch eine Besonderheit ausgezeichnet sind. Die diesen Zuständen entsprechenden Punkte in der Zustandsebene liegen auf einer Reihe diskreter, einander umschließender Kurven (im Falle des linearen Oszillators sind es konzentrische Ellipsen), welche die Zustandsebene in lauter Ringgebiete von der Größe  $h$  teilen. Berechnet man nun die Energie eines Oszillators, von der Schwingungszahl  $\nu$  in einem solchen ausgezeichneten Zustand, so findet man ein ganzes Vielfaches von  $h\nu$ . Diese ausgezeichneten Zustände (in der Phasenebene dargestellt durch die Punkte der diskreten Ellipsen) sind also nach *Plancks* erster Theorie die allein möglichen Zustände des Oszillators. Nach seiner 2. Fassung sind es diejenigen Zustände, in denen die Emission erfolgt. Von diesem Standpunkt aus gesehen, sind also die Energiequanten nur eine Folge der Einteilung der Zustandsebene. Mathematisch läßt sich diese Struktur der Phasenebene durch die Forderung aussprechen, daß die  $n$ te ausgezeichnete Kurve einen Flächeninhalt von der Größe  $nh$  umschließt.

$$\iint dq dp = \int p dq = nh. \dots (12)$$

An diese, für Systeme von einem Freiheitsgrad aufgestellte Fassung, die man die Plancksche Theorie des Wirkungsquantums<sup>1)</sup> nennt, hat sich, wie wir sehen werden, die moderne Erweiterung der Quantentheorie für mehrere Freiheitsgrade angeschlossen. Auch ein von *Sommerfeld* beschrittener und weiter ausgebauter Weg nimmt hier seinen Ursprung. Ausgehend von der Tatsache, daß die Plancksche Konstante  $h$  die Dimension einer Wirkung (Energie · Zeit) besitzt, stellte *Sommerfeld* die Hypothese auf, daß für jeden reinen Molekularprozeß — etwa die Ablösung eines Elektrons beim Photoeffekt, oder die Bremsung eines Elektrons in der Antikathode bei der Erzeugung von Röntgenstrahlen — die aus dem Hamiltonschen Prinzip her bekannte Wirkungsgröße  $\int_0^{\tau} (L - V) dt$  den Wert  $\frac{h}{2\pi}$  annimmt.

Dabei sind  $L$  und  $V$  kinetische und potentielle Energie des Elektrons,  $\tau$  ist die Dauer des Molekularprozesses, also etwa die Zeit, die bis zur Ablösung des Elektrons aus dem Atomverband beim Photoeffekt verstreicht, oder die Bremszeit des Elektrons in der Antikathode. Diese Formulierung der Quantenhypothese ist ein Ausdruck der Tatsache, daß große Energiemengen in kurzer, kleine Energiemengen erst in langer Zeit, von den Molekülen aufgenommen oder abgegeben werden, so daß im wesentlichen das Produkt aus der Energie und der Zeit des Energieaustausches konstant ist. In der Tat werden zum Beispiel schnelle Kathodenstrahlen beim Auftreffen auf Materie in kürzerer Zeit gebremst, und erzeugen daher härtere Röntgenstrahlen, als langsame Ka-

<sup>1)</sup>  $h$  hat nämlich die Dimension einer „Wirkung“.

thodenstrahlen. *Sommerfeld* hat seine Theorie mit Erfolg auf den Mechanismus der Erzeugung von Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlen angewandt, *Sommerfeld* und *Debye* haben auf derselben Grundlage eine Theorie des Photoeffektes ausgearbeitet, die, wie die Lichtquantenhypothese, in Übereinstimmung mit der Erfahrung ebenfalls zum Einsteinschen Gesetz (11) führte.

IV. Das Übergreifen der Quantenlehre auf die Molekulartheorie der festen Körper.

Es ist für die Konsolidierung der Lehre von den Quanten ein besonders glücklicher Umstand gewesen, daß das Versagen der klassischen Statistik nicht auf die Strahlungstheorie beschränkt blieb, sondern, wie sich zeigen sollte, auch auf die Molekulartheorie der festen Körper übergriff. So erwuchs von einem ganz fremden Gebiet her der Quantenhypothese eine starke Stütze, nämlich vom Gebiete der *Atomwärmen*. Die Atomwärme (bei mehratomigen Körpern Molekularwärme) eines Stoffes ist bekanntlich seine spezifische Wärme, multipliziert mit seinem Atomgewicht (bzw. Molekulargewicht), oder anders ausgedrückt: es ist diejenige Wärme, die man einem Grammatom (bzw. einem Grammolekül) des Stoffes zuführen muß, um seine Temperatur um einen Grad zu steigern. Nach unseren heutigen Vorstellungen ist der Wärmeinhalt eines einatomigen festen Körpers, etwa eines Kristalls, nichts anderes als die Schwingungsenergie seiner gitterartig angeordneten Atome um ihre Gleichgewichtslagen. Wendet man auf diese Schwingungen die klassische Statistik an, speziell den Satz von der gleichmäßigen Verteilung der kinetischen Energie, so gelangt man zu folgendem Schluß: Die mittlere kinetische Energie eines räumlich (d. h. mit 3 Freiheitsgraden) schwingenden Atoms ist  $3 \cdot \frac{kT}{2}$ , ebenso groß ist seine mittlere potentielle Energie, seine mittlere Gesamtenergie also  $= 3kT$ . Betrachten wir ein Grammatom des Körpers, also ein System von  $N$  Atomen ( $N$  ist die Avogadro'sche Zahl), so folgt für die Energie des Körpers (d. h. für seinen Wärmeinhalt)

$$E = 3kT \cdot N = 3RT \quad (\text{siehe Gl. 8}).$$

Daher wird die Atomwärme des Körpers (bei konstantem Volumen)

$$C_v = \frac{dE}{dT} = 3R = 5,94 \text{ cal.}$$

Dies ist das Gesetz von *Dulong* und *Petit*, nach dem also die Atomwärme der einatomigen festen Körper den von der Temperatur unabhängigen Wert 5,94 cal. besitzt. Diesem Gesetz gehorchen nun in der Tat viele Körper mehr oder weniger genau. Dagegen waren schon lange Körper bekannt, die sich der Regel durchaus nicht fügten, und besonders bei tiefen Temperaturen systematische Abweichungen aufwiesen. So hatte schon im Jahre 1875 *F. H. Weber* gefunden, daß die Atomwärme des Diamants bei  $-50^\circ$  ungefähr

0,76 cal. beträgt. Diesen niedrigen Werten der Atomwärmen stand die klassische Statistik ratlos gegenüber. *Einstein* war es, der zuerst erkannte, daß auch hier die Plancksche Quantentheorie berufen war, den Knoten zu lösen. Genau ebenso wie in der Strahlungstheorie mußte auch im Gebiet der Atomwärmen der Weg der klassischen Statistik bei einem falschen Gesetz münden. Daher mußte der Satz von der gleichmäßigen Energieverteilung auch hier fallen, und der Ausdruck  $3kT$  für die mittlere Energie des schwingenden Atoms durch den entsprechenden quantentheoretischen Wert (siehe (5) und (6))

$$\frac{3h\nu}{e^{kT} - 1} \quad (\nu \text{ ist die Schwingungszahl des Atoms})$$

ersetzt werden. Der Faktor 3 rührt daher, daß, im Gegensatz zum linearen Planckschen Oszillator mit *einem* Freiheitsgrade, das schwingende Atom *drei* Freiheitsgrade besitzt. Multipliziert man diesen Ausdruck mit  $N$  und differenziert nach  $T$ , so folgt für die Atomwärme die Einsteinsche Formel:

$$C_v = 3R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad \text{wo } x = \frac{h\nu}{kT}.$$

Danach ist also die Atomwärme der einatomigen festen Körper keine von der Temperatur unabhängige Konstante — wie es das Dulong-Petitsche

Gesetz verlangt — sondern eine Funktion von  $\frac{\nu}{T}$ , also bei einem bestimmten Körper (festes  $\nu$ ) eine Funktion der Temperatur. Ihr Verlauf ist derart, daß für  $T = 0$  die Atomwärme selbst  $= 0$  ist, und dann mit wachsender Temperatur allmählich ansteigt, um sich für hohe Temperaturen dem Wert  $3R$  zu nähern. Das Dulong-Petitsche Gesetz ist also ein Grenzesetz, das nur für kleine

Werte von  $\frac{\nu}{T}$  (langsame Schwingungen oder hohe Temperaturen) erfüllt ist, genau wie das Rayleigh-Jeanssche Strahlungsgesetz. Die Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetz machen sich daher beim Übergang nach tieferen Temperaturen um so eher geltend, je höher die Schwingungszahl der Atome ist. Diese Schwingungszahl  $\nu$  — die einzige unbekannteste Größe in der Einsteinschen Formel — läßt sich auf mehreren unabhängigen und sehr bemerkenswerten Wegen berechnen. Einen Zusammenhang des  $\nu$  mit den elastischen Eigenschaften der Körper konstatierte schon *Einstein*; eine weitere Beziehung, die  $\nu$  mit thermischen Daten, nämlich der Schmelztemperatur verknüpft, fand *F. A. Lindemann* durch Ausarbeitung der Vorstellung, daß die Schwingungsamplitude der Atome beim Schmelzpunkt die Größenordnung der Atomabstände erreicht. Eine dritte Methode endlich zur Berechnung von  $\nu$  beruht auf der bedeutsamen von *Nernst* ausgesprochenen Tatsache, daß es bei vielen mehratomigen Salzen die ultraroten Schwingungen der entgegengesetzt geladenen Atome gegen-

einander sind, die auch in der Theorie der Atomwärmen eine Rolle spielen. Diese Schwingungen machen sich bekanntlich optisch durch ein hohes Reflektionsvermögen des Körpers für Wellen von der Schwingungszahl  $\nu$  bemerkbar (Reststrahlen von *Rubens* und Mitarbeitern).

Um die Einsteinsche Formel, speziell den Abfall der Atomwärmen nach tiefen Temperaturen hin zu prüfen, unternahm *Nernst* in Gemeinschaft mit seinen Schülern ausgedehnte Untersuchungen, die ihm um so näher lagen, als er zu ähnlichen Betrachtungen auf Grund seines Wärmesatzes geführt worden war. Die Experimente ergaben eine qualitativ sehr bemerkenswerte Übereinstimmung der gemessenen Werte mit der Einsteinschen Formel; in quantitativer Hinsicht jedoch zeigten sich Diskrepanzen, indem der Abfall der beobachteten Atomwärmen viel langsamer vor sich ging, als der der berechneten. Diesen Abweichungen trugen *Nernst* und *Lindemann* durch Aufstellung einer empirischen Formel Rechnung. Indessen mußte es bald klar werden, woher diese Abweichungen rührten, und nach welcher Richtung hin die Einsteinsche Formel verbesserungsbedürftig war. *Einstein* hatte der Einfachheit halber von vornherein mit einer einzigen Schwingungszahl  $\nu$  der Atome gerechnet, gleichsam als wären alle Atome voneinander unabhängig. In Wirklichkeit aber ist der feste Körper, etwa ein Kristall, aus einem Raumgitter regelmäßig angeordneter Atome aufgebaut. In einem solchen komplizierten mechanischen System aber schwingen die Atome nicht voneinander unabhängig mit bestimmter Schwingungszahl  $\nu$ . Vielmehr haben wir hier ein Gebilde vor uns, das, im Eindimensionalen, etwa einer schwingenden Saite vergleichbar ist, und daher, entsprechend dem Grundton und den Obertönen der Saite, ein ganzes Spektrum von Eigenschwingungen besitzt. Hat der Körper  $N$ -Atome, so besitzt er im allgemeinen  $3N$ -Eigenschwingungen, von denen die langsamsten Schallschwingungen sind, während die schnellsten ins ultrarote Gebiet fallen. Berechnet man nun die Zahl der Eigenschwingungen, deren Schwingungszahlen in ein schmales Intervall ( $\nu \dots \nu + d\nu$ ) fallen, erteilt jeder solchen Eigenschwingung den quantentheoretischen Energiewert (5) und summiert (oder integriert) über alle vorkommenden Schwingungszahlen, so erhält man den Wärmeinhalt des Körpers und daraus durch Differenzieren nach  $T$  die Atomwärme. In diesem Sinne ist von 2 verschiedenen Seiten die Theorie ausgebaut worden, einerseits von *Born* und *Kármán*, die den endlichen Kristall durch einen unendlichen ersetzten, andererseits durch *Debye*, der den Körper durch ein elastisches Kontinuum approximierte. Beide Theorien sind mit den Ergebnissen der Messungen in gutem Einvernehmen.

Im Anschluß an diesen Vorstellungskreis, vor allem an die *Debyesche* Theorie, ist von mehreren Forschern, hauptsächlich von *Grüneisen*, *Nernst*

und *Debye*, eine Theorie des festen Körpers ausgearbeitet worden, gleichsam mit dem Ziel, der kinetischen Gastheorie eine kinetische Theorie des festen Zustandes an die Seite zu stellen. Besondere Schwierigkeiten bereiten dabei die Probleme der Wärmeleitung und der Elektrizitätsleitung. Was die Wärmeleitung anlangt, so hat *Debye* in einem Wolfskehlvortrag in Göttingen 1913 jedenfalls einen ersten vielversprechenden Vorstoß unternommen, um die von *Eucken* beobachteten hohen Wärmeleitfähigkeiten der Kristalle bei tiefen Temperaturen zu erklären. Dabei machte er mit Erfolg von der Vorstellung Gebrauch, daß die Kräfte, die die verschobenen Atome des Körpers in ihre Gleichgewichtslage zurückziehen, nicht nur von den ersten Potenzen der Verschiebungen abhängen, sondern auch von höheren, d. h. er erweiterte das allgemeine *Hookesche Gesetz*, eine Hypothese, die er als notwendig erkannt hatte, um die Wärmeausdehnung der Körper zu verstehen.

Auch in die Theorie der Elektrizitätsleitung in Metallen hat die Quantenvorstellung Eingang gefunden (*Nernst*, *Lindemann*, *W. Wien*, *Hersfeld* u. a.). Die Hauptschwierigkeit, welche die so außerordentlich erfolgreichen Elektronentheorien der Elektrizitätsleitung von *Drude* und *Riecke* mit sich bringen, ist die Tatsache, daß nach ihnen die freien Leitungselektronen am Wärme Gleichgewicht teilnehmen und daher nach dem Satz von der gleichmäßigen Energieverteilung einen beträchtlichen Beitrag zum Wärmeinhalt des Metalls und seiner spezifischen Wärme liefern müßten. Um dieser Erhöhung der spezifischen Wärme der Metalle durch die Anwesenheit der Leitungselektronen — die nie beobachtet worden ist — zu entgehen, müßte man die Zahl der Leitungselektronen so klein annehmen, daß dann die beobachteten Leitfähigkeiten nicht verständlich wären. Auch den Verlauf des von *Kamerlingh-Onnes* gemessenen Abfalls des Widerstandes nach tiefen Temperaturen gibt die klassische Theorie nicht richtig wieder. Die Einführung der Quantenhypothese hat auch hier Abhilfe geschaffen. Insbesondere sind *Lindemann* und *Wien* in der Weise vorgegangen, daß sie die Wirkungssphäre der schwingenden Atome, die ja für die Zahl der Zusammenstöße zwischen Elektronen und Atomen maßgebend ist, in Zusammenhang brachten mit der Schwingungsamplitude der Atome und für letztere den quantentheoretischen Wert benutzten. Jedoch ist auch hier noch nicht das letzte Worte gesprochen.

#### V. Das Eindringen der Quanten in die Gastheorie.

Während so die Molekulartheorie des festen Zustandes sich auf der Quantengrundlage aufbaute, konnte auch die kinetische Gastheorie nicht lange vor dem Eindringen der neuen Vorstellungen bewahrt bleiben. Schon früh hatte *Nernst* darauf hingewiesen, daß bei der Rotation

zwei- und mehratomiger Gasmoleküle Quanteneffekte zu erwarten seien, ebenso bei den Schwingungen der Atome in Molekülen. Nehmen wir als Beispiel den zweiatomigen Wasserstoff, dessen Molekül wir uns als starre Hantel denken ( $\text{H} \text{---} \text{H}$ ), so besitzt bekanntlich dies Molekül außer seiner fortschreitenden Bewegung (3 Freiheitsgrade) noch die Möglichkeit, um eine zur Verbindungslinie der Atome senkrechte Achse zu rotieren (2 Freiheitsgrade<sup>1)</sup>). Nach der klassischen Statistik wäre also seine mittlere Rotationsenergie  $2 \cdot \frac{kT}{2} = kT$ , also pro Grammolekül  $kTN = RT$ , der von der Rotation herrührende Anteil der Molekularwärme also  $= R = 1,98 \text{ cal.}$ , unabhängig von der Temperatur.

In krassem Gegensatz dazu fand *Eucken* experimentell, daß der Rotationsanteil der Molekularwärme des Wasserstoffs nur bei hohen Temperaturen den Wert  $R$  besitzt, den die klassische Theorie fordert. Beim Übergang nach tiefen Temperaturen nimmt er dagegen ab, um beim Nullpunkt ganz zu verschwinden, so daß in unmittelbarer Nachbarschaft des absoluten Nullpunkts der Wasserstoff sich wie ein einatomiges Gas verhält. Dieser Abfall des Rotationsanteils der Molekularwärme ist ein Quanteneffekt, ähnlich wie der Abfall der Atomwärme fester Körper. *Einstein* und *Stern* haben ihn zuerst folgendermaßen berechnet: Sind  $J$  und  $\nu$  Trägheitsmoment und Umlaufzahl (pro Sekunde) des Moleküls, so ist seine Rotationsenergie bekanntlich:

$$E_r = \frac{1}{2} J (2\pi\nu)^2 \dots \dots \dots (13)$$

Macht man jetzt die vereinfachende Annahme, daß alle Moleküle mit derselben mittleren Umlaufzahl  $\bar{\nu}$  rotieren, so kann man für die entsprechende mittlere Energie  $\bar{E}_r$  den quantentheoretischen Wert:

$$\bar{E}_r = \frac{J}{2} (2\pi\bar{\nu})^2 = \frac{h\bar{\nu}}{e^{kT} - 1},$$

oder  $= \frac{h\bar{\nu}}{e^{kT} - 1} + \frac{h\bar{\nu}}{2}$  (nach Planck 2. Theorie) . . . (14)

setzen. Aus (14) folgt  $\nu$  als Funktion von  $T$ . durch Einsetzen daher  $\bar{E}_r$  als Funktion von  $T$ . und durch Differenzieren nach  $T$  und Multiplizieren mit  $N$  schließlich der gesuchte Rotationsanteil der Molekularwärmen. Dabei zeigte sich, daß nur mit dem aus der zweiten Planckschen Theorie folgenden Ausdruck für  $\bar{E}_r$  ein befriedigender Anschluß an *Euckens* Messungen zu ge-

<sup>1)</sup> Die Rotation um die Verbindungslinie der Atome selbst kommt für den bei den Zusammenstößen eintretenden Energieaustausch, und daher für die Verteilung der Energie auf die Freiheitsgrade, nicht in Frage, da diese Rotation durch die Zusammenstöße nicht geändert wird.

winnen war, was *Einstein* und *Stern* damals als ein Argument für die Nullpunktsenergie erklärten. Indessen kann diese Theorie nur als orientierender Versuch angesehen werden, der strengeren Anforderungen nicht genügt. Denn die benutzte Plancksche Energieformel gilt nur für Gebilde, deren Schwingungszahl eine konstante, von der Temperatur unabhängige Größe ist; hier dagegen wurde mit einer mittleren, temperaturabhängigen Umlaufzahl  $\bar{\nu}$  gearbeitet.

Auf strengerer Grundlage rechnete *Ehrenfest*; dabei mußte er sich allerdings auf Gebilde von einem Freiheitsgrad, d. h. auf Rotation des Moleküls um eine feste Achse, beschränken, da damals eine Erweiterung der Quantenhypothese für mehrere Freiheitsgrade noch nicht vorlag. Er ging direkt von der ersten Formulierung der Quantenhypothese aus, nach der die Energie der linearen Oszillatoren nur ganze Vielfache von  $h\nu$  betragen darf, und forderte entsprechend, daß die Rotationsenergie nur ganze Vielfache von  $\frac{h\nu}{2}$  beträgt<sup>1)</sup>, also

$$E_r = \frac{J}{2} (2\pi\nu)^2 = n \frac{h\nu}{2} \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (15)$$

daher:

$$\nu_n = \frac{nh}{4\pi^2 J} \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (16)$$

Danach können also die Moleküle nur mit einer Reihe diskreter Umlaufzahlen rotieren und entsprechend auch nur eine Reihe diskreter Rotationsenergien annehmen, ganz im Sinne der ersten Planckschen Quantentheorie. Die weitere Durchrechnung ergab indessen für den Rotationsanteil der Molekularwärme eine Kurve, die zwar bei tiefen Temperaturen durch geeignete Wahl der verfügbaren Konstanten  $J$  mit den Messungen gut in Einklang zu bringen war, bei höheren Temperaturen jedoch, vor Erreichen des Wertes  $R$ , ein Maximum und ein darauffolgendes Minimum aufwies, die den vorliegenden Beobachtungen nicht entsprachen.

Ebenfalls auf Grund der ersten Planckschen Theorie, d. h. der Vorstellung, daß die quantenmäßig ausgezeichneten Umlaufzahlen  $\nu_n$  die ein-

<sup>1)</sup> Der Faktor  $\frac{1}{2}$  rührt daher, daß hier nur kinetische Energie, nicht auch potentielle vorhanden ist.

<sup>2)</sup> Es sei hier noch eine Folgerung von (15) und (16) erwähnt, die bei dem weiteren Ausbau der Quantentheorie eine bedeutsame Rolle gespielt hat. Es ist, bekanntlich das Drehmoment (auch Drehimpuls oder Impulsmoment genannt) des Moleküls:  $p = J \cdot 2\pi\nu$ ; also existieren nach (16) nur die quantenmäßig ausgezeichneten Werte des Impulsmoments

$$p_n = \frac{nh}{2\pi} \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (17)$$

Diese Gleichung läßt sich auch direkt aus der Formulierung (12) ableiten. Wählt man nämlich als Koordinate den Drehungswinkel  $\varphi$ , so ist der dazu gehörige Impuls  $p$  nichts anderes als der Drehimpuls. Daraus folgt, da  $p$  von  $\varphi$  unabhängig ist:

$$\int_0^{2\pi} p d\varphi = 2\pi p = nh \dots \dots \dots (17a)$$

zig möglichen sind, hat in jüngster Zeit *Epstein* im Anschluß an die moderne Weiterentwicklung der Quantentheorie die Rechnung für Gebilde von 2 Freiheitsgraden (freie Achsen) durchgeführt. Dabei bediente er sich eines von *Bohr* und *Debye* vorgeschlagenen Molekülmodells des Wasserstoffs, das sich in der neueren Atomtheorie gut bewährt hat, und das den Vorteil besitzt, in allen seinen Dimensionen genau festgelegt zu sein, so daß die freie Verfügbarkeit des Trägheitsmomentes  $J$  hier in Fortfall kommt. Jedoch hat auch diese exakt durchgeführte Theorie bei tiefen Temperaturen keine Übereinstimmung mit den Beobachtungen erzielt.

Weit befriedigendere Resultate ergaben die Untersuchungen von *Holm* (feste Achsen) und *Planck* (freie Achsen), die sich beide auf den Boden der zweiten Planckschen Theorie stellten. Danach sind also die diskreten Werte (16) der Umlaufszahlen nicht die einzig möglichen; vielmehr kann das Molekül mit allen Umlaufszahlen zwischen 0 und  $\infty$  rotieren<sup>1)</sup>. Auch hier kann man jedoch, wie bei so vielen Problemen der Quantentheorie, sagen, daß die endgültige Lösung noch aussteht.

In sehr interessanter Weise hat *Bjerrum* die Gleichung (16) auf die ultrarote Absorption mehratomiger Gase angewandt. Diese Gase zeigen — besonders nach den Untersuchungen von *Langley*, *Paschen*, *Rubens* und Mitarbeitern, *Burmeister*, *E. von Bahr* — im kurz- und langwelligen Ultrarot ausgedehnte Absorptionsgebiete. Während man die Absorption im langwelligen Ultrarot durch die Rotation der Moleküle erklärt, die, als elektrische Doppelpole wirkend, bei ihrer Rotation Strahlung emittieren und absorbieren, wies zuerst *Bjerrum* darauf hin, daß auch im kurzwelligen Ultrarot sich die Rotation der Moleküle bemerkbar machen müsse. Existiert nämlich in diesem Gebiet eine Schwingung der Ionen im Molekül gegeneinander — etwa mit der Schwingungszahl  $\nu_0$  — (und daher eine Absorption an dieser Stelle), und rotiert außerdem das Molekül mit der Umlaufzahl  $\nu_r$ , so resultieren durch Zusammensetzung 3 Schwingungen: die ursprüngliche  $\nu_0$  und ferner symmetrisch dazu auf beiden Seiten  $\nu_0 + \nu_r$  und  $\nu_0 - \nu_r$ . Die Rotation erzeugt also durch Zusammensetzung mit der Schwingung zwei neue Absorptionsstellen. Wenn nun im Sinne der ersten Planckschen Theorie das Molekül nur mit den diskreten Umlaufszahlen  $\nu_n$  [siehe (16)] rotieren kann, so ergeben sich symmetrisch zur ursprünglichen Absorptionsstelle  $\nu = \nu_0$  auf beiden Seiten eine diskrete Reihe weiterer äquidistanter Absorptionsstellen  $\nu = \nu_0 + \nu_n$  und

<sup>1)</sup> Die Besonderheit der quantenmäßig ausgezeichneten Umlaufszahlen besteht hier in folgendem: Denkt man sich das Kontinuum der Umlaufszahlen von  $\nu = 0$  bis  $\nu = \infty$  als Abszissen aufgetragen, und als Ordinaten die zu jeder Umlaufzahl gehörende Wahrscheinlichkeit, so resultiert eine Treppenkurve, deren Stufen gerade an den Werten  $\nu_n$  liegen. Bei diesen Werten springt also die Wahrscheinlichkeit.

$\nu = \nu_0 - \nu_n$ . Diese diskrete Reihe von Absorptionsstellen ist nun in der Tat durch *E. v. Bahr* beim Wasserdampf und Chlorwasserstoff gefunden und später von *Rubens* und *Hettner* beim Wasserdampf noch eingehender durchgemessen worden. *Eucken*, der die Resultate *E. v. Bahrs* ausführlich diskutierte, schloß daraus auf die Ungültigkeit der zweiten Planckschen Theorie, da die Versuche so handgreiflich dafür zu sprechen schienen, daß das Molekül wirklich nur mit den Umlaufszahlen  $\nu_n$  rotieren könne. Indessen hat *Planck* in einer jüngst veröffentlichten gründlichen Untersuchung gezeigt, daß man auch vom Standpunkt seiner zweiten Theorie (stetige Absorption, alle Umlaufszahlen möglich) die Beobachtungen deuten kann. Die Entscheidung zwischen der ersten und zweiten Planckschen Theorie — eine Aufgabe von bedeutender Wichtigkeit — läßt sich daher nach diesen Versuchen nicht erbringen.

Durch die besprochenen Erscheinungen bei mehratomigen Gasen (Abfall der Molekularwärmen, ultrarote Absorption) ist die Berechtigung zur Anwendung der Quantentheorie auf Rotationsbewegungen sichergestellt. Viel hypothetischeren Charakter dagegen tragen bis jetzt die Versuche, noch einen Schritt weiter zu gehen und auch die Translationsenergie zu „quanteln“. Von verschiedenen Seiten (*Sackur*, *Tetrode*, *Keesom*, *Lenz-Sommerfeld*, *Scherrer*, *Planck*) ist dieses Problem in Angriff genommen worden. Z. B. haben *Lenz-Sommerfeld*, analog wie *Born-Kármán* und *Debye* beim festen Körper, die thermische Bewegung des Gases in ein Spektrum von Eigenschwingungen zerlegt und die mittlere Energie gemäß der Formel (5) auf die Eigenschwingungen verteilt, während *Scherrer* und *Planck* sich direkt an die neuere Formulierung der Quantenhypothese für viele Freiheitsgrade angeschlossen haben<sup>1)</sup>. Das qualitativ übereinstimmende Hauptresultat der Berechnungen besteht im wesentlichen aus 2 Teilen: erstens ergibt sich eine Modifikation der klassischen Gasgesetze bei tiefen Temperaturen („Entartung der Gase“), für die in der Tat Versuche von *Sackur* an Wasserstoff und Helium sprechen. Zweitens offenbart sich eine bemerkenswerte Beziehung zwischen der Planckschen Konstanten  $h$  und der sogenannten „chemischen Konstanten“, einer Größe, die bei Aggregatzustandsänderungen eine

<sup>1)</sup> Man übersieht die Quantelung der Translation vielleicht am besten an folgendem Beispiel: Ein Gasmolekül fliege mit der Geschwindigkeit  $v$  in einem würfelförmigen Raum von der Kantenlänge  $a$  senkrecht zwischen zwei Wänden hin und her; dann vollführt es eine Art Schwingung mit der Schwingungszahl  $\nu = \frac{v}{2a}$ . Setzt man jetzt — analog (15) — seine kinetische Energie  $E = n \frac{h\nu}{2}$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ), so folgt:

$$E = \frac{m}{2} v^2 = n \frac{h}{2} \cdot \frac{v}{2a}, \quad \text{also} \quad v = \frac{2a}{h} \frac{E}{n}$$

Die Translationsgeschwindigkeit des Moleküls kann also nur diskrete Werte annehmen.

Rolle spielt. In diesem noch etwas unsicheren Gebiet müssen weitere Experimentaluntersuchungen abgewartet werden.

*VI. Die Quantentheorie der optischen Serien.  
Der Ausbau der Quantenhypothese für mehrere Freiheitsgrade.*

Den größten Fortschritt nach *Laues* Entdeckung der kristallographischen Röntgenspektroskopie hat die Atomtheorie im Jahre 1913 gemacht, als der dänische Physiker *Niels Bohr* die Atommodelle in den Dienst der Quantentheorie stellte. *Bohrs* Arbeiten haben rückwirkend wieder die Quantentheorie befruchtet, und so ist aus der Wechselwirkung zwischen Atomdynamik und Quantenhypothese in den letzten Jahren eine reiche Fülle bedeutsamer Erfolge erwachsen.

Unter den brauchbaren Atommodellen nahm längere Zeit eine bevorzugte Stellung das *Thomson'sche* Atommodell ein, nach dem der elektrisch positive Teil des Atoms eine Kugel von Atommensuren (Radius ungefähr =  $10^{-8}$  cm) erfüllt, in deren Innerem die negativen Teile, die Elektronen, in stabilen Gleichgewichtslagen ruhen. Dieses Modell hatte den großen Vorzug, eine rein elektrische Erklärung für die „quasielastische Bindung“<sup>1)</sup> von Elektronen zu liefern. Und gerade auf Grund solcher quasielastisch gebundener Elektronen war es *Drude*, *Voigt*, *Planck* und *H. A. Lorentz* gelungen, die Erscheinungen der Dispersion, Absorption und der magnetischen Effekte (Magnetorotation und Zeeman-Effekt) in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung vorher zu berechnen. Auch war das *Thomson'sche* Modell imstande — wie man es von jedem Atommodell verlangen muß —, durch Schwingungen seiner Elektronen scharfe Spektrallinien zu emittieren, deren Lage (ebenfalls infolge der quasielastischen Bindung) von der Intensität der Erregung, d. h. von der Energie der Elektronenschwingungen, unabhängig war. In drei wichtigen Punkten dagegen versagte das Modell vollständig. Erstens war es nicht möglich, auf seiner Basis die optischen Serienformeln abzuleiten; zweitens lieferte es nicht den beobachteten Stark-Effekt, d. h. die Aufspaltung der Spektrallinien im elektrischen Felde<sup>2)</sup>, und drittens war es nicht imstande, die großen ( $90^\circ$  und darüber betragenden) Ablenkungen zu erklären, welche  $\alpha$ -Strahlteilchen beim Durchgang durch dünne Metallfolien erleiden, wobei sie also in unmittelbarer Nähe der Metallatome vorüberfliegen und dabei durch das elektrische Feld der Atome von ihrem Weg abgelenkt werden. Dieser dritte Grund veranlaßte *Rutherford*, dem *Thomson'schen* Modell ein anderes gegenüberzustellen,

das die großen Ablenkungen der  $\alpha$ -Strahlen zu erklären vermochte. Nach diesem *Rutherford'schen* Atombild ist der positiv elektrische Teil des Atoms auf einen äußerst kleinen Raum<sup>3)</sup>, den sogenannten Kern, zusammengedrängt. Seine Ladung  $E$  besteht aus  $z$  Elementarladungen  $e$ , wo  $z$  die Ordnungszahl des Elements ist, d. h. diejenige Zahl, die die Stelle des Elements im periodischen System angibt<sup>2)</sup>. Um diesen Kern beschreiben die Elektronen Planetenbahnen (Kreise oder Kepler-Ellipsen), da sie nach dem *Coulomb'schen* Gesetz (umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung) angezogen werden. Im elektrisch-neutralen Atom mit der Ordnungszahl  $z$  umkreisen  $z$  Elektronen den Kern. So besteht z. B. das neutrale Wasserstoffatom aus einem einfach geladenen Kern, der von einem Elektron umkreist wird. Dieses *Rutherford'sche* Modell bereitet einem nun allerdings bei näherem Zusehen eine Enttäuschung: Es hängt nämlich bei ihm die Umlaufzahl  $\nu$  der Elektronen von der Energie ab; nimmt man daher nach der klassischen Elektronentheorie an, daß ein mit der Umlaufzahl  $\nu$  kreisendes Elektron eine Welle von der Schwingungszahl  $\nu$  aussendet, so muß, da bei der Ausstrahlung das System Energie verliert,  $\nu$  sich ändern, d. h. das Atom vermag keine homogene Spektrallinie zu emittieren. So scheint es, als müsse man dieses Modell von vornherein ablehnen. Aber die Geschichte hat anders entschieden. Mit intuitivem Griff hat sich *Bohr* des Modells bemächtigt und es durch drei kühne Hypothesen der Quantentheorie untergeordnet. An erster Stelle fordert er, daß das Elektron nicht auf allen, nach der Mechanik möglichen Bahnen<sup>3)</sup> den Kern umkreisen kann, sondern nur auf gewissen diskreten, quantenmäßig festgesetzten. Und zwar sind nur Bahnen möglich, für die das Impulsmoment [siehe (17) und (17a)] ein ganzes Vielfaches von  $\frac{h}{2\pi}$  ist, genau wie beim rotierenden Molekül. Zweitens: Diese erlaubten Bahnen (auch „statische“ Bahnen genannt) sind stabil, und zwar dadurch, daß das Elektron — im Gegensatz zu den Lehren der klassischen Elektronentheorie — nicht strahlt, wenn es in ihnen läuft<sup>4)</sup>. Drittens: Springt das Elektron aus einer erlaubten Bahn mit höherer Energie  $W_1$  in eine andere erlaubte Bahn mit niedrigerer Energie  $W_2$ , so emittiert es dabei eine homogene Strahlung von der Schwingungszahl:

$$\nu = \frac{W_1 - W_2}{h} \quad (\text{Bohr'scher Frequenzansatz}) \quad . . (18)$$

<sup>1)</sup> Unter gewissen spekulativen Annahmen kann man seine Dimensionen zu etwa  $10^{-16}$  cm berechnen.

<sup>2)</sup> Es ist also  $z = 1$  für Wasserstoff,  $z = 2$  für Helium,  $z = 3$  für Lithium usw.

<sup>3)</sup> *Bohr* hat sich im wesentlichen auf Kreisbahnen beschränkt.

<sup>4)</sup> Daß solche strahlungslosen Bahnen im Atom wahrscheinlich vorkommen, dafür spricht die Konstanz der magnetischen Momente para- und ferromagnetischer Körper, die nach *Einstein* und *de Haas* durch kreisende Elektronen erzeugt werden.

<sup>1)</sup> Quasielastisch gebunden heißt das Elektron dann, wenn es, aus seiner Ruhelage verschoben, mit einer Kraft, die der Verschiebung proportional ist, in die Ruhelage zurückgezogen wird.

<sup>2)</sup> Das elektrische Feld verändert die Schwingungszahl des quasielastisch gebundenen Elektrons überhaupt nicht, sondern verschiebt nur seine Ruhelage.

d. h. die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endbahn ist gleich einem Energiequantum der emittierten Strahlung. Daß besonders diese letztere Hypothese unserem physikalischen Denken große Schwierigkeiten bereitet und wohl nur als provisorische Formulierung der Energiebilanz anzusehen ist, ist ohne weiteres klar.

Die Anwendung dieser drei Hypothesen<sup>1)</sup> auf das Wasserstoffatom liefert für die Schwingungszahlen, die das Elektron beim Sprung von der  $n$ ten nach der  $s$ ten erlaubten Bahn emittiert, die Werte:

$$\nu = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3} \left( \frac{1}{s^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \left\{ \begin{array}{l} e, m \text{ Ladung und Masse} \\ \text{des Elektrons,} \\ s, n \text{ ganze Zahlen.} \end{array} \right. \quad (19)$$

Setzt man hier  $s = 2, n = 3, 4, \dots$ , so erhält man formal genau die empirische Darstellung der Balmerischen Serie des Wasserstoffs:

$$\nu = N \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 3, 4, 5, \dots) \quad (20)$$

Dabei hat die in der empirischen Formel auftretende Konstante  $N$  (die sogenannte Rydbergsche Zahl) den Wert  $3,29 \cdot 10^{15}$ . Berechnet man andererseits den Wert der in der theoretischen Formel (19) auftretenden Konstanten unter Benutzung von

$e = 4,774 \cdot 10^{-10}$ ;  $m = 0,902 \cdot 10^{-27}$ ;  $h = 6,57 \cdot 10^{-27}$  so findet man den Wert  $3,26 \cdot 10^{15}$ , in schlagender Übereinstimmung mit dem empirischen Wert. Diese quantitative Zurückführung der Rydberg-

<sup>1)</sup> Die ganz elementare Rechnung verläuft so: Es umlaufe ein Elektron von der Ladung  $e$  und der Masse  $m$  den Kern von der Ladung  $E = z \cdot e$  in einem Kreise vom Radius  $a$  mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$ ;  $v$  sei seine Geschwindigkeit. Dann ist die Gleichgewichtsbedingung zwischen der Anziehung des Kerns und der Zentrifugalkraft:

$$\frac{eE}{a^2} = ma\omega^2 \quad \text{oder} \quad ma^3\omega^2 = eE.$$

Ferner nach der zweiten Bohrschen Hypothese:

$$ma^2\omega = n \frac{h}{2\pi}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen für  $a$  und  $\omega$  folgen zum Beispiel die diskreten Radien der erlaubten Bahnen:

$$a_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 e E m} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Die Energie (kinetische + potentielle) ist:

$$W = \frac{1}{2} m v^2 + \left( -\frac{eE}{a} \right) = \frac{1}{2} m a^2 \omega^2 - \frac{eE}{a} = -\frac{eE}{2a},$$

also die diskreten Energiewerte:

$$W_n = -\frac{2\pi^2 e^2 E^2 m}{h^2 n^2}$$

• Springt nun das Elektron von der  $n$ -ten nach der  $s$ -ten Bahn ( $n > s$ ), so wird nach dem Bohrschen Frequenzansatz dabei eine Linie emittiert, von der Schwingungszahl:

$$\nu = \frac{W_n - W_s}{h} = \frac{2\pi^2 e^4 m z^2}{h^3} \left( \frac{1}{s^2} - \frac{1}{n^2} \right) \\ = N z^2 \left( \frac{1}{s^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Es sei hier noch bemerkt, daß sich in dem symmetrischen Aufbau von  $\nu$  als Differenz zweier gleichgebauter Terme  $\frac{N z^2}{s^2}$  und  $\frac{N z^2}{n^2}$  mit laufenden Zahlen  $s$  und  $n$  das Ritzsche „Kombinationsprinzip“ widerspiegelt.

schen Zahl auf universelle Konstanten ( $e, m, h$ ) bildet die Hauptleistung der Bohrschen Theorie. Die Balmerreihe wird demnach nach Bohr emittiert, wenn das Elektron vom 3ten, 4ten, . . . Kreis in den 2ten springt. Die Formel (19) umfaßt aber noch weitere Serien des Wasserstoffs. Setzt man  $s = 1, n = 2, 3, 4, \dots$ , so erhält man die von Lyman gefundene und gemessene ultraviolette Serie; setzt man  $s = 3, n = 4, 5, 6, \dots$ , so erhält man die ultrarote Bergmannserie, deren zwei erste Linien von Paschen beobachtet sind.

Das im periodischen System auf Wasserstoff folgende Element ist Helium (Ordnungszahl  $z = 2$ ). Während die Konstitution des neutralen Heliumatoms noch nicht hinreichend geklärt ist, scheint es sicher zu sein, daß das positiv geladene Heliumatom aus einem zweifach geladenen Kern ( $E = 2e$ ) besteht, der von einem Elektron umkreist wird. Danach lassen sich die vom positiven Helium emittierten Serien zusammenfassen in der Formel:

$$\nu = 4 N \left( \frac{1}{s^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

wo  $N$  wieder die Rydbergsche Zahl bedeutet<sup>1)</sup>. Setzt man hier  $s = 3, n = 4, 5, 6, \dots$ , so erhält man die „sogenannte Hauptserie des Wasserstoffs“<sup>2)</sup>, die von Fowler beobachtet und in jüngster Zeit von Paschen eingehend durchgemessen wurde. Für  $s = 4, n = 5, 6, 7, \dots$  erhält man die „sogenannte zweite Nebenserie des Wasserstoffs“<sup>2)</sup> die von Pickering und Evans beobachtet wurde.

Auch für die höheren Elemente hat Bohr versucht, im Anschluß an das periodische System geeignete Atombilder aufzustellen; in denen sich z. B. die bekannte Achterperiode des Systems in einer nach je 8 Elementen regelmäßig wiederkehrenden Anordnung der äußeren Elektronen widerspiegelt, während die Zahl der im äußersten Ring kreisenden Elektronen gleich der Valenz des betreffenden Elements gesetzt ist. Jedoch tragen diese Betrachtungen einseitigen mehr spekulativen und noch recht unsicheren Charakter.

Während so die Quantenhypothese schon in ihrer ziemlich primitiven Form, durch Eingreifen in die Atomdynamik, von neuem ihre innere Kraft erwiesen hatte, hatte sie doch dabei für ihren eigenen Ausbau nur geringen Nutzen davongetragen. Aber die Früchte der Bohrschen Theorie reiften schneller als man ahnen konnte. Schon das Jahr 1915 brachte eine entscheidende Wendung durch zwei Arbeiten von Planck und Sommerfeld, die für ein schon lange brennendes Problem Lösungen aufstellten: nämlich für die

<sup>1)</sup> Der Faktor 4 rührt daher, daß hier  $E = 2e$  ist, und daher der Energieausdruck  $W$  4-mal so groß ist wie beim Wasserstoff. Berücksichtigt man übrigens die Bewegung des Kerns, so nimmt, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, die Rydbergsche Zahl für Helium einen etwas anderen Wert an als für Wasserstoff.

<sup>2)</sup> Man schrieb sie vor Bohr dem Wasserstoff zu-

Erweiterung der Quantenhypothese auf Systeme von mehreren Freiheitsgraden. Sommerfeld ging dabei in engem Anschluß an die Bohrsche Theorie vor. Die erste Hauptforderung dieser Theorie betraf die Auswahl der erlaubten Bahnen. Für sie mußte, wie wir sahen, das Impulsmoment  $p$  gleich einem ganzen Vielfachen von  $\frac{h}{2\pi}$  sein.

Nach (17a) und (12) läßt sich das auch so aussprechen: Das Integral  $\int p dq$  (wo für die all-

gemeine Koordinate  $q$  der Drehungswinkel  $\varphi$  gesetzt ist) ist gleich einem ganzen Vielfachen von  $h$ , das heißt:

$$\int p dq = n h \quad \dots \quad (21)$$

Das linksstehende Integral nennt man, infolge seines Zusammenhanges mit der Phasenebene  $q, p$ -Ebene) das *Phasenintegral*: die Gleichung (21) heißt die *Quantenbedingung*. Im Falle der Bohrschen Theorie, die nur Kreisbahnen betrachtet, existiert natürlich nur eine solche Quantenbedingung (für  $q = \varphi$ ), da ja der Drehungswinkel  $\varphi$  die einzige Variable der Bahn darstellt. Anders dagegen liegt es, wenn man die Beschränkung auf Kreisbahnen fallen läßt, und auch Keplerellipsen in den Kreis der Betrachtung zieht. Dann ist jeder Punkt einer Bahn durch 2 Variable bestimmt, nämlich durch die Entfernung  $r$  des Elektrons vom Kern (der sich im Brennpunkt der Ellipse befindet) und durch den Winkel  $\varphi$ , den  $r$  mit einer festen Richtung bildet (etwa mit der Geraden, die den Kern mit dem Perihel verbindet). In diesem Falle hat man ein Problem von zwei Freiheitsgraden vor sich, mit zwei allgemeinen Koordinaten  $r$  und  $\varphi$  (Polarkoordinaten). Die einfache Erweiterung der Quantenhypothese durch Sommerfeld besteht nun darin, daß man in diesem Fall zwei Quantenbedingungen von der Form (21) aufstellt, eine für die Koordinate  $\varphi$  — die mit der einzigen in der Bohrschen Theorie übereinstimmt — und eine neue für die Koordinate  $r$ , so daß man also die zwei Gleichungen erhält:

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = n h; \quad \int p_r dr = n' h \quad \left\{ \begin{array}{l} n \text{ und } n' \\ \text{ganze} \\ \text{Zahlen} \end{array} \right. \quad (22)$$

$p_\varphi$  und  $p_r$  sind dabei die Impulse, die zu den Koordinaten  $\varphi$  und  $r$  gehören<sup>1)</sup>, die Integration in dem zweiten Phasenintegral ist über den vollständigen Wertbereich von  $r$  zu erstrecken, d. h. vom kleinsten Wert von  $r$  (Perihel) bis zum größten (Aphel) und zum kleinsten zurück.

<sup>1)</sup> Der Impuls  $p$ , der zu einer allgemeinen Koordinate  $q$  gehört, bestimmt sich bekanntlich in folgender Weise: Man bilde die Lagrangesche Funktion  $L$  des Problems, die z. B. im Hamiltonschen Prinzip oder in den Bewegungsgleichungen auftritt und stelle sie dar als Funktion der  $q$  und der  $\dot{q} = \frac{dq}{dt}$ , dann ist  $p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$ .

In ganz entsprechender Weise läßt sich natürlich auch für mehr als zwei Freiheitsgrade die Erweiterung vornehmen. Hat das System  $f$  Freiheitsgrade, ist es also durch  $f$  allgemeine Koordinaten  $q_1, q_2 \dots q_f$  und die entsprechenden Impulse  $p_1, \dots p_f$  charakterisiert, so sind die erlaubten Bewegungen des Systems durch die  $f$  Quantenbedingungen eingeschränkt<sup>1)</sup>:

$$\int p_1 dq_1 = n_1 h; \quad \int p_2 dq_2 = n_2 h; \dots \dots \dots$$

$$\int p_f dq_f = n_f h \quad \dots \dots \dots (23)$$

Eine Schwierigkeit, die hier von vornherein auftaucht, war die Beantwortung der Frage, welche Koordinaten man denn bei dem Quantenansatz (23) wählen solle, oder ob die Wahl gar gleichgültig sei. Im allgemeinen nämlich kann man ja ein System von mehreren Freiheitsgraden durch verschiedene Arten von Koordinaten charakterisieren<sup>2)</sup>. Epstein und Schwarzschild haben dies Problem gelöst, wobei sich eine interessante Beziehung der Quantenhypothese zu einem von Jacobi und Hamilton aufgestellten Theorem der klassischen Dynamik offenbarte. Schließlich hat in jüngster Zeit Einstein durch Modifikation der Formulierung (23) einen Ansatz gegeben, der den Vorzug besitzt, von der Wahl der Koordinaten unabhängig zu sein. Indessen würde ein näheres Eingehen auf diese abstrakten Untersuchungen hier zu weit führen.

Die zweite Formulierung der Quantenhypothese, die sich in mancher Hinsicht von der Sommerfeldschen unterscheidet, rührt, wie erwähnt, von Planck her. Sie ist in ihrer ganzen Anlage gleichsam vorsichtiger gehalten, als der radikale Ansatz von Sommerfeld. Planck geht dabei, in direktem Anschluß an die oben besprochene Einteilung der Phasenebene des linearen Oszillators, bei komplizierteren Systemen vom Gibbschen Phasenraum aus<sup>3)</sup> und verleiht ihm, ganz analog wie der Phasenebene, durch gewisse ausgezeichnete Grenzflächen eine zellenartige Struktur. Dabei ist die Größe der Zellen bei einem System von  $f$  Freiheitsgraden proportional  $h^f$ . Die Schnittpunkte jener Grenzflächen stellen dann die quantenmäßig ausgezeichneten Zustände des Systems dar (also nach der ersten Planckschen Theorie die einzig möglichen, erlaubten Zustände). Im Gegensatz zu der Sommerfeldschen Theorie, in der die Bewegung eines Systems von  $f$  Freiheitsgraden stets durch  $f$  Quantenbedingungen bestimmt ist, kann bei

<sup>1)</sup> Die Integrale sind dabei über den vollständigen möglichen Wertbereich der betreffenden Koordinate zu erstrecken.

<sup>2)</sup> So kann man z. B. die Keplerbewegung des Elektrons entweder durch Polarkoordinaten  $r$  und  $\varphi$  oder durch kartesische Koordinaten  $x$  und  $y$  beschreiben.

<sup>3)</sup> d. h., von demjenigen  $2f$ -dimensionalen Raum, dessen Koordinaten die Größen  $q_1 \dots q_f, p_1 \dots p_f$  sind. Jeder Punkt dieses  $2f$ -dimensionalen Raumes stellt also einen bestimmten Zustand des Systems dar.

Planck unter Umständen der Fall eintreten, daß weniger Quantenbedingungen als Freiheitsgrade existieren, so daß also mehrere (kohärente) Freiheitsgrade durch eine einzige Quantenbedingung eingeschränkt sind.

Daß diese Theorien den Kern der Sache getroffen hatten, sollte sich bald bei ihrer Anwendung auf das Bohrsche Modell besonders deutlich erweisen. Danach mußten unter allen möglichen Bahnen, die das Elektron im neutralen Wasserstoffatom bzw. im positiven Heliumatom um den ein- bzw. zweifach geladenen Kern beschreiben kann, die quantenmäßig erlaubten durch die Bedingungen (22) ausgewählt werden. Das ergibt, an Stelle der diskreten gequantelten Kreise bei Bohr, hier *diskrete gequantelte Ellipsen*, unter denen auch die Bohrschen Kreise als Spezialfall enthalten sind. Und zwar sind die Ellipsen sowohl hinsichtlich ihrer Größe (d. h. ihrer großen Achse) als ihrer Form (Achsenverhältnis) quantenmäßig festgelegt<sup>1)</sup>, so daß also hier jede Bahn, im Gegensatz zu Bohr, durch zwei Quantenzahlen  $n$  und  $n'$  charakterisiert ist. An Stelle der Formel (19) für die Wasserstoffserien folgt hier<sup>2)</sup>:

$$\nu = N \left[ \frac{1}{(s+s')^2} - \frac{1}{(n+n')^2} \right] \dots \dots 24$$

Dabei ist  $N$  wieder die Rydbergsche Zahl; die beiden Quantenzahlen  $s$  und  $s'$  charakterisieren die Endbahn des Elektrons,  $n$  und  $n'$  die Anfangsbahn. Da also hiernach die Zahl der erlaubten Bahnen gegen Bohr stark vermehrt ist, so sind damit auch die Übergangsmöglichkeiten für das Elektron, d. h. die Erzeugungsmöglichkeiten für die Spektrallinien, vervielfältigt. Man erkennt aber leicht folgende Tatsache: Wählt man als Endbahn des Elektrons irgendeine derjenigen Bahnen, für die die Summe der charakteristischen Quantenzahlen  $s+s'$  einen bestimmten Wert hat, etwa  $s+s'=2$ , und als Anfangsbahn irgendeine derjenigen Bahnen, für die  $n+n'$  einen bestimmten höheren Wert hat, etwa  $n+n'=3$ , so liefern alle diese verschiedenen Erzeugungsmöglichkeiten dieselbe Linie (für die gewählten Zahlen die erste Balmerlinie), weil ja nach (24) die Schwingungszahl  $\nu$  der emittierten Linie nur von  $s+s'$  und von  $n+n'$  abhängt, dagegen nicht von den Einzelwerten  $s, s', n, n'$ . So will es scheinen, als ob durch diese Komplizierung der Theorie gegenüber Bohr physikalisch nichts gewonnen sei. Indessen steckt, wie Bohr bereits bemerkte, in den Rechnungen eine Vernachlässigung, deren Berücksichtigung von fundamentaler Bedeutung werden sollte und die Hauptleistung der Sommerfeldschen Spektrallinientheorie darstellt. Es sind nämlich die Ge-

schwindigkeiten der Elektronen, die bei diesen Problemen auftreten, nicht mehr als klein gegen die Lichtgeschwindigkeit anzusehen. In diesem Falle aber darf man bekanntlich nicht mehr nach der klassischen Mechanik rechnen, wo die Masse der Elektronen eine konstante Größe ist, sondern muß sich auf den Boden der Relativitätstheorie stellen, und daher die Abhängigkeit der Elektronenmasse von der Geschwindigkeit des Elektrons berücksichtigen. Wenn man die Rechnung in diesem Sinne durchführt, so modifiziert sich die Serienformel (24) in der Weise, daß nur in erster Näherung, d. h. bei Vernachlässigung der Relativitätskorrektur, die Schwingungszahl allein von  $s+s'$  und  $n+n'$  abhängt; bei Berücksichtigung der Relativitätskorrektur aber wird  $\nu$  auch von den Einzelwerten  $s, s', n, n'$  abhängig. Daraus folgt, daß die obengenannten verschiedenen Erzeugungsmöglichkeiten hier nicht mehr dieselbe Linie liefern, sondern etwas verschiedene Linien, die allerdings, wegen der Kleinheit der Relativitätseffekte, nahe beieinander liegen. Dies ist die Sommerfeldsche Erklärung für die Feinstruktur der Spektrallinien. So muß z. B. die erste Linie der Balmerserie (die rote Wasserstofflinie  $H_\alpha$ ) nach Sommerfeld aus 5 Komponenten bestehen, die in 2 Hauptgruppen (zu 3 und 2) angeordnet sind. Der mittlere Abstand dieser beiden Gruppen voneinander beträgt nach der Theorie<sup>1)</sup> etwa 0,126 ÅE, während die Messungen des Wasserstoffdoublets den Wert 0,123 ÅE liefern (Brotherus, Paschen, Meißner). Spricht schon diese Übereinstimmung stark für die Sommerfeldsche Theorie, so hat die exakte Feinstrukturmessung der Heliumlinien durch Paschen einen noch schlagenderen Beweis für ihre Richtigkeit geliefert: Fast lückenlos sind alle von der Theorie geforderten Linienkomponenten auf der photographischen Platte erschienen und haben dadurch die Existenz der erlaubten Bahnen handgreiflich dargetan.

Zwei interessante Folgerungen seien hier noch erwähnt, die sich auf Sommerfelds Untersuchungen gründen. Erstens ist es durch sie möglich geworden, die Feinstrukturmessungen direkt zur Bestimmung der Fundamentalgrößen  $e, m, h$  zu benutzen; zweitens konnte Glitscher zeigen, daß man die spektroskopischen Beobachtungen nur dann mit der Theorie in Einklang bringen kann, wenn man für die Massenveränderlichkeit des Elektrons die relativistische Formel zugrunde legt. Dagegen lassen sie sich mit den Abraham'schen Formeln für das starre Elektron nicht vereinigen.

So sehen wir, daß das Rutherford'sche Atommodell in der Weiterbildung durch Bohr und Sommerfeld die Erwartungen weit übertraf, die man an seine Leistungsfähigkeit stellen konnte.

<sup>1)</sup> Die große Halbachse  $a$  wird hier  $a = \frac{h^2(n+n')^2}{4\pi^2 m e E}$ , das Achsenverhältnis  $\frac{b}{a} = \frac{n}{n+n'}$ .

<sup>2)</sup> Die Energie wird nämlich hier:  $W = \frac{2\pi^2 e^2 E^2 m}{h^2(n+n')^2}$ .

<sup>1)</sup> In den theoretischen Ausdruck für diesen Abstand gehen nur die universellen Konstanten  $e, m, h$  und  $c$  (Lichtgeschwindigkeit) ein.

Für die optischen Serien der beiden ersten Elemente hat es uns, jedenfalls zum Teil, eine Erklärung geliefert. Auch konnte *Sommerfeld* zeigen, daß man durch Verallgemeinerung des Kernfeldes (d. h. Abweichen vom Coulombschen Feld) die Rydberg-Ritzschen Serienformeln für die Alkalien gewinnt. Ein vielversprechender Anfang für eine Quantentheorie der Spektrallinien war somit geschaffen.

Bei dieser Sachlage mußte sich von selbst die Frage aufdrängen, ob denn das Atommodell bei seiner jetzigen Vervollkommnung imstande war, den Starkeffekt zu erklären, d. h. die Aufspaltung der Linien im elektrischen Felde. Hatte doch, wie erinnerlich, gerade in diesem Punkte das ältere Thomsonsche Modell völlig versagt. Und wie stand es ferner mit dem Zeemaneffekt, der Aufspaltung im Magnetfeld? Konnte das neue Modell diese Erscheinung ebenso gut erklären wie das alte? Beide Fragen sind positiv beantwortet worden. Was den Starkeffekt anlangt, konnte *Epstein*, unter Heranziehung der modernen Quantensätze, für mehrere Freiheitsgrade zeigen, daß das Modell eine Aufspaltung der Spektrallinien im elektrischen Felde liefert, die z. B. beim Wasserstoff die Beobachtungen von *Stark* mit bewundernswerter Genauigkeit und Vollständigkeit wiedergibt. Nicht ganz so erfolgreich ist die Theorie bis jetzt dem Zeemaneffekt gegenüber gewesen. Zwar gelang es *Debye* und *Sommerfeld*, den normalen Zeemaneffekt (Triplettsenkrecht zu den Kraftlinien) aus dem Modell herauszuholen<sup>1)</sup>; jedoch versagte das Modell, trotz Berücksichtigung der Relativitätskorrektur, bei der Erklärung der anomalen Zeemaneffekte und vor allem der von *Paschen* und *Back* entdeckten Tatsache, daß auch bei stärker werdendem Magnetfeld allmählich das normale Tripletts ausbildet, gleichsam infolge einer Zerstörung der Feinstruktur. Hier müssen weitere Untersuchungen Klarheit bringen.

#### VII. Die Quantentheorie der Röntgenspektren.

Parallel mit der Ausgestaltung dieser Theorie der optischen Spektren hat sich in den letzten Jahren auf derselben Grundlage eine Theorie der Röntgenspektren entwickelt, die schon tiefe Einblicke in die Lehre vom Aufbau der Atome gestattet hat. Die Forschungen von *Barkla*, *W. H.* und *W. L. Bragg*, *Moseley* und *Darwin*, *Siegbahn* und *Friman* u. a. haben erwiesen, daß beim Aufprall von Kathodenstrahlen auf die Antikathode eines Röntgenrohres zwei Arten von Röntgenstrahlen entstehen: erstens die „Bremsstrahlung“, bestehend aus einem ausgedehnten kontinuierlichen Bereich von Wellenlängen (ähnlich wie der kontinuierliche Grund der sichtbaren Spektren); zweitens die „charakteristische Strahlung“,

ein typisches Linienspektrum, das aus scharfen Spektrallinien besteht, deren Lage so wesentlich und ausschließlich von dem Material der Antikathode abhängt, daß man durch Betrachten dieses Spektrums sofort eindeutig auf dieses Material schließen kann. So stellt sich hier der optischen Spektralanalyse von *Bunsen* und *Kirchhoff* eine Röntgenspektralanalyse der Elemente an die Seite. Dabei hat sich gezeigt, daß das charakteristische Röntgenspektrum eine reine Atomeigenschaft ist, und zwar eine additive. Untersucht man z. B. das Spektrum, das eine Antikathode aus Messing (Kupfer und Zink) erzeugt, so findet man sowohl die Linien des Kupfers, als auch die des Zinks unverändert an derselben Stelle, an der sie bei den einzelnen Elementen Kupfer und Zink liegen; neue Linien entstehen nicht. Nach alledem wird man vermuten, daß das Linienspektrum im Atom der Antikathode entsteht und dort durch die auftretenden Elektronen des Kathodenstrahls ausgelöst wird. Es zeigte sich ferner die wichtige Tatsache, daß sich die Linien des charakteristischen Spektrums, ebenso wie die Linien der optischen Spektren, in Serien einordnen lassen. So hat man bisher eine kurzwellige *K*-Serie aufgefunden, eine langwelligere *L*-Serie und jüngst eine noch langwelligere *M*-Serie.

Das Merkwürdigste an diesen Spektren aber ist ihr gesetzmäßiger Zusammenhang mit der Ordnungszahl ihres Elementes im periodischen System. Zeichnet man sich die Lage einer bestimmten Linie (etwa der ersten Linie der *K*-Serie,  $K_\alpha$ ) für die aufeinanderfolgenden Elemente des Systems auf, so offenbart sich ein durchaus stetig fortschreitender Gang: die Lage der Linie rückt mit wachsender Ordnungszahl immer mehr nach kurzen Wellen vor. Dabei ist die Regelmäßigkeit dieses Vorrückens derart, daß man Lücken im periodischen System oder falsche Stellung eines Elements sofort an dem zu großen Sprung erkennt. Nun ist aber nach der Annahme von *Rutherford*, *v. d. Broek* und *Bohr* die Ordnungszahl eines Elements nichts anderes als seine Kernladungszahl, d. h. die Zahl der positiven Elementarladungen seines Atomkernes. Hält man damit die eben besprochene Beziehung zusammen, nach der das stetige Fortschreiten der Kernladungszahl sich in der Lage der Röntgenlinien widerspiegelt, so wird man zu der Auffassung gedrängt, daß der Ort der Entstehung der Röntgenspektren die unmittelbare Nachbarschaft des Kerns sein muß, also das Innerste des Atoms; denn in dieser Region wirkt der Kern am stärksten, am wenigsten gestört durch die äußeren Elektronen des Atoms, und daher wird sich auch dort das Anwachsen der Kernladung am reinsten äußern.

In quantitativer Hinsicht wurde der Zusammenhang zwischen der Lage der Röntgenlinien und der Ordnungszahl  $z$  zuerst empirisch von *Moseley* formuliert. Er fand für die Schwin-

<sup>1)</sup> Dabei ergab sich allerdings die richtige Komponentenzahl (3) nur für  $H_\alpha$ , während für die höheren Wasserstofflinien überzählige Komponenten auftraten.

gunzungszahlen von  $K_\alpha$  und  $L_\alpha$  (erste Linie der  $L$ -Serie) die Beziehungen:

$$\nu_{K_\alpha} = N(z-1)^2 \cdot \left[ \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right]$$

$$\nu_{L_\alpha} = N(z-7,4)^2 \cdot \left[ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right]$$

wo  $N$  die Rydbergsche Zahl bedeutet.

Die Ähnlichkeit dieser Formeln mit der Bohrschen Formel für die wasserstoffähnlichen Serien springt derart in die Augen, daß es nahe lag, auf Grund des Bohrschen Modells nun auch eine Erklärung der Röntgenserien zu versuchen. Dies Problem ist von *Sommerfeld* in Angriff genommen worden, und so ist neben der Theorie der optischen Spektren, die in den äußeren Regionen des Atoms ihren Ursprung nehmen, eine Theorie der Röntgenspektren entstanden, die uns in das Innerste des Atoms führt. Danach könnte man sich z. B.  $K_\alpha$  entstanden denken durch Übergang des strahlenden Elektrons aus einer 2-quantigen Bahn (d. h. einer Bahn, für die die Summe der Quantenzahlen  $n + n' = 2$  ist) in eine 1-quantige ( $s + s' = 1$ ); ebenso würde  $L_\alpha$  entstehen beim Übergang des Elektrons aus einer 3-quantigen in eine 2-quantige Bahn usw. Zugleich ist es *Sommerfeld* gelungen, durch Heranziehen der Relativitätstheorie auch hier die Feinstrukturen der Linien zu berechnen und auf das Wasserstoffdublett zurückzuführen. Indessen blieb eine große Schwierigkeit bestehen: Wie sollte man sich in den Moseleyschen Formeln die von  $z$  abzuziehenden Größen 1 und 7,4 (die sogenannten „Kerncharakteristiken“) erklären? Die ganzzahlige Charakteristik 1 ließ sich vielleicht noch mit einer Abschirmung des Kerns durch ein Elektron begründen, nicht aber die gebrochene 7,4. Zwar zeigte *Sommerfeld*, daß *Moseleys* Formel nur eine Näherung sei, und daß z. B.  $K_\alpha$  besser durch die Formel

$$\nu_{K_\alpha} = N \left[ \frac{(z-1,6)^2}{1^2} - \frac{(z-3,5)^2}{2^2} \right]$$

dargestellt werde. Das aber verschlimmerte die Sache natürlich nur, um so mehr, als bei einer exakten Darstellung von  $L_\alpha$  selbst die Nenner nicht mehr ganzzahlig blieben. *Sommerfeld* hat dieses Abweichen von der Wasserstoffähnlichkeit auf den Einfluß der äußeren Elektronen des Atoms zurückgeführt, ist jedoch hier zu keinem befriedigenden Ergebnis gelangt.

Aus dieser etwas unsicheren Situation ist die Theorie durch eine 1917 erschienene Arbeit von *Debye* befreit worden, in der er nachwies, daß *Sommerfeld* im Vertrauen auf die Wasserstoffähnlichkeit der Röntgenspektren doch wohl zu weit gegangen ist. Nach *Debye* hat man sich den Emissionsakt von  $K_\alpha$  folgendermaßen zu denken: *In allen Atomen, zum mindesten von  $z = 11$  an, existiert zunächst dem Kern ein einquantiger Ring von 3 Elektronen, der  $K$ -Ring. Aus diesem Ring wird als Folge eines „Absorptionsakts“, d. h. einer Energiezufuhr (sei es durch Stoß von Ka-*

thodenstrahlen oder durch Absorption von Röntgenstrahlen) ein Elektron abgesprengt und allein auf eine weiter außen gelegene zweiquantige Bahn gebracht, während die beiden übrig gebliebenen Elektronen des  $K$ -Rings dem Kern näher rücken und, einander diametral gegenüber, auf einem einquantigen Kreis den Kern umlaufen. Bei der Rückkehr des Systems aus diesem „gesprengten“ Zustand in den ursprünglichen Normalzustand wird  $K_\alpha$  emittiert. Hier sind also *wesentlich drei Elektronen am Emissionsakt beteiligt*, während bei der Emission der wasserstoffähnlichen Spektren *nur ein springendes Elektron* die Linie erzeugt. Ganz analog wie  $K_\alpha$  entsteht nach *Debye*  $K_\beta$  dadurch, daß das aus dem  $K$ -Ring abgesprengte Elektron auf eine dreiquantige Bahn gebracht wird und das System aus diesem gesprengten Zustand in den Normalzustand zurückkehrt.

Es sei noch hinzugefügt, daß kürzlich *Vegard* die Debyesche Theorie auf die  $L$ -Serie angewandt und dabei die Existenz eines zweiquantigen  $L$ -Ringes von 7 Elektronen gefordert hat. Wenn somit auch die Theorie der Röntgenspektren noch in den Kinderschuhen steckt, so ist doch ein verheißungsvoller Weg gewiesen, dessen weitere Verfolgung bedeutsame Ausblicke zu bieten verspricht.

#### VIII. Die Erscheinungen an den Molekülmodellen.

Während die Röntgenspektren, und zum Teil auch die optischen Spektren, den *Atomen* der Elemente entstammen, und daher ihre Theorie an die Atommodelle anzuschließen hat, gibt es eine Reihe von Erscheinungen, die *wesentlich den Molekülen eigentümlich sind*, und deren Theorie sich daher auf den Molekülmodellen aufbaut. Es sind dies vor allem die Erscheinungen der normalen Dispersion und der Drehung der Polarisationsebene im Magnetfeld (Magnetorotation). Diese Erscheinungen waren bis vor wenigen Jahren ausschließlich vom Standpunkt des Thomsonschen Modells, d. h. des quasielastisch gebundenen Elektrons behandelt worden und bildeten ihrerseits eine starke Stütze für dieses Modell. Dennoch zeigten sich auch in dieser klassischen Theorie Widersprüche; so ergab sich z. B. aus den Dispersionsmessungen unter Zugrundelegung der Dispersionstheorien von

*Drude*, *Voigt* oder *Planck* für  $\frac{e}{m}$  ein zu kleiner

Wert, im Vergleich zu den direkten Messungen an Kathoden- oder  $\beta$ -Strahlen. Als aber nun das Thomsonsche Modell durch das Rutherford-Bohrsche verdrängt wurde, und sich die Erfolge der Bohrschen Vorstellungen offenbarten, da mußte die Frage entstehen, ob sich nicht auch auf Grund dieser neuen Anschauungen eine Theorie der Dispersion und Magnetorotation einwandfrei durchführen lasse. Den ersten Schritt zur Beantwortung dieser Frage — und zwar im positiven Sinne — hat *Debye* getan, indem er die normale Dispersion des Wasserstoffs untersuchte. Er legte dabei seinen Rechnungen ein

schon von Bohr eingeführtes Modell des Wasserstoffmoleküls zugrunde, das folgende Konstitution besitzt: Zwei positive Kerne<sup>1)</sup>, je von der Ladung  $+e$  stehen sich im Abstand  $2b$  gegenüber. In einer Ebene, die die Verbindungslinie der Kerne senkrecht in der Mitte teilt, bewegen sich 2 Elektronen diametral gegenüber, auf einem Kreise vom Durchmesser  $2a$ , jedes mit dem Impulsmoment  $\frac{h}{2\pi}$ . Das System ist im Gleichgewicht, wenn  $a = b\sqrt{3}$  ist; dann ist das Modell in allen seinen Dimensionen und Geschwindigkeiten vollständig festgelegt. Infolge seiner Symmetrie besitzt es im Normalzustande kein elektrisches Moment. Wird es dagegen von einer äußeren Lichtwelle getroffen, so wird die Bewegung seiner Elektronen gestört, sie weichen von der normalen Bahn ab, geraten in Schwingungen und erzeugen so ein mit der Zeit periodisch wechselndes elektrisches Moment. Dadurch aber wird der ursprüngliche Gang der primären Welle in charakteristischer Weise verändert, d. h. es entsteht Dispersion<sup>2)</sup>. Die hier auftretenden Schwingungen der Elektronen sind nicht quasi-elastischen Modell, sondern Schwingungen um stabile Bahnen; auch ist die Bindung der Elektronen im Gegensatz zu den klassischen Dispersionstheorien von Drude, Voigt u. a. anisotrop (d. h. das Elektron ist nach verschiedenen Richtungen hin verschieden stark gebunden). Der Erfolg der Debyeschen Theorie war schlagend: Der Widerspruch in der Drudeschen Theorie (zu kleiner Wert von  $\frac{e}{m}$ ) löst sich auf und es gelingt.

mit dem normalen Wert von  $\frac{e}{m}$  die Beobachtungen sehr befriedigend darzustellen. Dabei ist jetzt, was besonders hervorzuheben ist, in der Formel für den Brechungsquotienten keine einzige Konstante mehr willkürlich verfügbar. Vielmehr ist die Dispersionsformel aus universellen Größen zusammengesetzt.

Nach derselben Methode und mit ähnlichem Erfolg hat Scherrer die Drehung der Polarisationsebene im Magnetfeld für das Wasserstoffmolekül behandelt.

In sehr umfassender Weise hat endlich Sommerfeld kürzlich auf derselben Grundlage die Theorie der Dispersion und der Magnetorotation erweitert. Dabei hat er, nach einer nochmaligen

<sup>1)</sup> Wasserstoff ist bekanntlich zweiatomig.

<sup>2)</sup> Man hat sich dies so zu denken: es sei  $c$  die Geschwindigkeit der primären Welle im Vakuum. Die Schwingungen der Elektronen erzeugen eine vom Molekül ausgehende sekundäre Welle. Alle diese sekundären Wellen setzen sich mit der primären zusammen und bilden so eine Welle mit veränderter Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $q$ , deren Wert von der Schwingungszahl der primären Welle abhängt. Das aber ist gerade die Erscheinung der Dispersion. Der Brechungsquotient ist  $= \frac{c}{q}$ .

Prüfung und Verbesserung der Rechnungen von Debye und Scherrer, seine Betrachtungen auch auf das Sauerstoff- und Stickstoffmolekül ausgedehnt. Der Vergleich mit den Beobachtungen führte zu dem merkwürdigen Ergebnis, daß man bei diesen komplizierten Modellen nicht mehr mit dem einfachen Bohrschen Quantenansatz (Impulsmoment jedes Elektrons gleich einem ganzen

Vielfachen von  $\frac{h}{2\pi}$ ) durchkommt; vielmehr zeigte sich, daß man den Ansatz in charakteristischer Weise abändern müsse, um mit den Messungen im Einklang zu bleiben. Im Anschluß an das empirische Material stellte er dabei für Elektronenringe im Molekül eine Quantenregel auf, in der auch die Zahl der Elektronen im Ring eine Rolle spielt. Ob und wie man dieses sonderbare Resultat auch theoretisch begründen kann, müssen weitere Untersuchungen lehren.

#### IX. Ausblick.

In den vorangehenden Betrachtungen ist es versucht worden, in großen Umrissen die wichtigsten Züge der Quantenlehre, ihres Ursprungs und ihrer Entwicklung herauszuschälen. Überblickt man den jetzt vor uns stehenden Bau von seinen Grundmauern bis zu seinen höchsten Stockwerken, so kann man sich eines Gefühls der Bewunderung nicht erwehren, der Bewunderung für den Mut der Wenigen, die sich mit klarem Blick, gegen den Widerstand der Überlieferung, für die Notwendigkeit der neuen Lehre einsetzten und damit das Fundament für die erstaunlichen Erfolge legten, die der Quantentheorie in so kurzer Zeit beschieden waren. Dennoch wird jeden, der die Quantentheorie studiert, eine gewisse Enttäuschung beschleichen; denn wir müssen uns eingestehen, daß wir, trotz weitgehender Formulierung ihrer Regeln, dem Kern der Sache noch kaum um einen Schritt näher gekommen sind. Daß es quantenmäßig ausgezeichnete Zustände von mechanischen und elektrischen Systemen gibt, scheint sicher zu sein. Aber wo liegt die tiefere Ursache verborgen, die dieses Sprunghafte in der Natur erzeugt? Ist es etwa die positive Elektrizität, die uns des Rätsels Lösung bringen wird? Und selbst wenn wir uns das Ziel nicht so weit stecken, bleibt eine Fülle unbeantworteter Fragen offen: noch ist nicht einmal die Entscheidung erbracht, ob wirklich, wie es die erste Plancksche Theorie verlangt, nur die quantenmäßig erlaubten Zustände die einzig existierenden sind, oder ob nicht, nach Plancks zweiter Fassung, auch die Zwischenzustände möglich sind. Noch wissen wir nicht, wie es mit der Strahlung steht. Breitet sie sich so aus, wie es die klassische Undulationstheorie verlangt, oder hat auch sie einen Quantencharakter? Gibt es überhaupt Kugelwellen oder ist nicht vielmehr, wie Einstein bei einer Ableitung des Planckschen Gesetzes auf Grund des Bohrschen Modells kürzlich zeigte, die Strahlung einseitig gerichtet, wie