Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München

1922. Heft I

Januar- bis Märzsitzung

München 1922
Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
in Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth)

Störungen und Kombinationsprinzip im System der violetten Cyanbanden.

Von **A. Kratzer.**

Vorgelegt von A. Sommerfeld in der Sitzung am 4. März 1922.

Bei dem Aufsuchen von Gesetzmäßigkeiten in den Bandenspektren bieten die sogenannten „Störungen" ein wichtiges Hilfsmittel. Mit diesem Namen bezeichnet man die Erscheinung, daß eine Linie nicht genau an der Stelle beobachtet wird, wo sie auf Grund der Interpolationsformel

$$\nu = A + 2mB + m^2 C + \cdots \tag{1}$$

zu erwarten wäre. Im Falle von Dublettlinien äußert sich dies meistens darin, daß die beiden Dublettkomponenten nach verschiedenen Seiten von der regelmäßigen Lage verschoben sind, so daß das Dublett abnorm weit oder eng erscheint. Nach Deslandres sollen nun innerhalb eines Bandensystems entsprechende Serien (wir nennen sie im folgenden Teilbanden) die gleichen Störungen an der gleichen Stelle, d. h. bei gleicher Laufzahl m zeigen[1]). Dieses Gesetz wurde von Heurlinger[2]) in seiner Dissertation geprüft und dahin ergänzt, daß hiebei die Numerierung innerhalb einer Teilbande so zu treffen ist, daß der schwächsten Linie die Laufzahl 0 zugeordnet wird. Tut man dieses, so zeigt sich, daß nicht nur die Störungen innerhalb verschiedener Teilbanden eines Systems, bei den violetten Cyanbanden z. B. der B-Banden von 4606, 4216, 3883 Å gleiche Laufzahl bekommen, daß vielmehr auch innerhalb einer

[1]) H. Deslandres, C. R. 139, 1176, 1904.

[2]) Dissertation, Lund 1918, S. 18.

Teilbande die Störungen symmetrisch zur Nullstelle liegen; und zwar liegen sie nach Heurlinger bei den Cyanbanden bei $+m$ und $-(m+1)$ z. B. in den B-Banden bei $+46$ und -47. Demnach scheint es, daß die Störungen mit der Laufzahl m enge verknüpft sind, und wir müssen uns fragen, ob sich die Regelmäßigkeit des Auftretens der Störungen theoretisch verstehen läßt.

§ 1. Die Störungen als Termstörungen. Auf Grund der Theorie von Heurlinger und Lenz[1]) kommt die Linie $+m$ dadurch zustande, daß der Rotationszustand der Molekel von der Quantenzahl $m+1$ auf m übergeht, während der Linie $-(m+1)$ der Quantensprung $m \longrightarrow (m+1)$ zugeordnet ist. Darnach hat es den Anschein, als ob die Störung den beiden zueinander scheinbar inversen Sprüngen $m \rightleftarrows (m+1)$ zuzuordnen wäre. Dieser Schluß wird aber hinfällig, wenn wir berücksichtigen, daß beim Emissionsvorgang auch die Elektronenkonfiguration sich ändert. Denken wir uns diese zum Zwecke der bequemeren Ausdrucksweise durch eine Quantenzahl p gegeben und die Schwingung der Atome[2]) innerhalb des Moleküls durch eine zweite Quantenzahl n festgelegt und mit $W(p, n, m)$ die durch h dividierte Energie der Molekel in dem durch die Quantenzahlen p, n und m charakterisierten Zustande bezeichnet, so haben wir die betrachteten Linien zu schreiben:

$$\nu_m = W(p_1, n_1, m+1) - W(p_2, n_2, m),$$
$$\nu_{-(m+1)} = W(p_1, n_1, m) - W(p_2, n_2, m+1).$$

Man sieht, daß trotz der scheinbaren Symmetrie die beiden Linien keinen Term gemeinsam haben und wir können deshalb die Störung nicht als Termstörung auffassen. Damit ist uns gleichzeitig jede Möglichkeit genommen, das wiederholte Auftreten der gleichen Störung innerhalb eines Bandensystems zu verstehen. Diese Erscheinung würde uns aber sofort selbstverständlich sein, wenn wir zu einer Auffassung der gestörten

[1]) W. Lenz, Verh. der Deutschen Phys. Ges. 21, 632, 1919.

[2]) T. Heurlinger, Zeitschr. f. Phys. 1, 1920, S. 81. A. Kratzer, Phys. Zeitschr. 22, 1921, S. 552, Ann. d. Phys. 67, 127, 1922.

Linien kommen könnten, bei der die Störung als Termstörung auftritt. Welcher Term, ob der Anfangs- oder Endterm dabei in Frage kommt, muß eine einfache Überlegung liefern, sobald wir das Auftreten der Störungen durch das ganze Bandensystem verfolgen.

Wir erwähnten bereits, daß die gleichen Störungen auftreten bei allen B-Banden der violetten Cyanbanden und können noch hinzufügen, daß dasselbe auch für die A-Banden und die C-Banden unter sich gilt[1]). Nach der vom Verfasser durchgeführten Termdarstellung auf Grund der erweiterten Heurlingerschen Theorie sind aber diese Teilbanden dadurch ausgezeichnet, daß sie gleichen Anfangszustand der Elektronenkonfiguration und Oscillation haben. Wir müssen also schließen, daß die Störung bei den betrachteten Cyanbanden mit dem Anfangszustand verknüpft ist, daß der Anfangsterm immer dann einen gestörten, von der gewöhnlichen Formel abweichenden Wert annimmt, wenn eine bestimmte Kombination der Quantenzahlen $p_1 n_1 m$ vorliegt.

§ 2. Folgerungen für die Heurlinger-Lenzsche Bandentheorie. Nach den vorausgehenden Überlegungen sehen wir uns genötigt, die Deutung der einzelnen Linien der Teilbande in dem Sinne abzuändern, daß den Linien $+m$, $-(m+1)$ der gleiche Anfangszustand zugeordnet wird. Dabei müssen wir uns von dem Gesichtspunkte leiten lassen, daß sich die Deslandressche Formel und ihre Termzerlegung durchaus bewährt hat, daß wir also hiervon soviel wie möglich beibehalten müssen. Dazu gehört insbesondere, daß sich die Formel als Differenz zweier in m quadratischen Terme ergibt. Hieraus folgen nämlich alle die Gesetzmäßigkeiten, die der Verfasser[2]) zwischen den Koeffizienten C der Deslandresschen Formel nachweisen konnte. Weniger Gewicht ist dabei dem Absolutwert der Laufzahl m beizulegen, dessen Bestimmung bisher ja immer hypothetisch war und der auch quantitativ weniger gute Zahlenübereinstimmung ergab.

[1]) Vgl. die Dissertation von Heurlinger, S. 18.
[2]) Phys. ZS. 22, 1921, S. 552, Tab. II uf.

Nun ist ohne weiteres klar, daß die Deslandressche Formel ihre Gestalt nicht ändert, wenn wir die Laufzahl m um einen beliebigen konstanten Betrag ε abändern. Setzen wir

$$m^* = m - \varepsilon,$$

so geht eine Formel

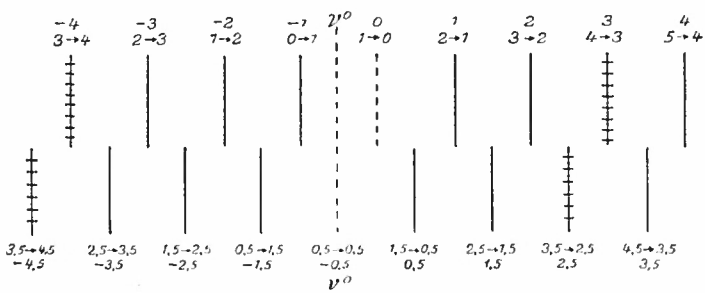
$$\nu = A^* + 2\,m^*\,B^* + m^{*2}\,C \tag{2}$$

aus (1) hervor, die mathematisch die gleiche Funktion wie (1) darstellt, also mit vollkommen gleicher Genauigkeit wie (1) die empirischen Daten wiedergibt. Wir wollen nun die Laufzahl m^* in (2), vorläufig ohne theoretische Begründung, als vollkommen analog zur Quantenzahl m in (1) betrachten. Nun legt in (1) und dementsprechend auch in (2) die Laufzahl m den Endzustand fest. Da wir verlangen müssen, daß den Störungen gleiche Anfangsquantenzahlen m^* zugeteilt werden, so müssen die entsprechenden Endquantenzahlen $m^* - 1$ und $m^* + 1$ heißen. Die Laufzahlen in der Formel (2) müssen sich also bei den gestörten Linien nicht, wie es sich nach Heurlinger ergibt, um 1, sondern um 2 unterscheiden und zwar muß die negative Laufzahl um 2 größer sein. Wir fordern also, daß nach der von uns gesuchten Abänderung für die Laufzahl der Störung gilt:

$$m_0^* = m_0 - \varepsilon, \quad -(m_0^* + 2) = -(m_0 + 1) - \varepsilon;$$

daraus kommt: $m_0^* = m_0 - \frac{1}{2}$, $\varepsilon = \frac{1}{2}$.

Wenn also in (2) die Laufzahl m^* alle halbzahligen Werte annimmt, dann haben wir erreicht, daß die Störungen als Termstörungen des Anfangstermes sich darstellen, wie wir es aus dem empirischen Befund fordern mußten.



Die neue Zuordnung der Linien zu den Laufzahlen ist aus der Figur zu ersehen. Im oberen Teil ist hier die Heurlingersche Bezeichnungsweise benutzt, der untere Teil gibt unsere Bezeichnungsweise wieder. Für $m = 3$, $-(m+1) = -4$ ist eine Störung angedeutet, sie erhält in der neu eingeführten Schreibweise die Anfangsquantenzahlen 3,5 und die Laufzahl 2,5 bzw. — 4,5. Wir können uns also an dem Beispiel nochmals überzeugen, daß den gestörten Linien gleiche Anfangszustände zugeordnet sind.

Die empirischen Verhältnisse führen nach dem Vorausgehenden fast zwingend zu dem Resultat, daß in die Heurlinger-Lenzsche Formel halbe Laufzahlen einzuführen sind und daß die Formel der Rotationsenergie für die Bandenspektren abzuändern ist.

§ 3. Die theoretische Deutung der halben Laufzahlen. Fragen wir uns, ob eine Erweiterung der Energieformel für die Rotationsenergie

$$W = \frac{m^2 h^2}{8 \pi^2 J} \tag{3}$$

theoretisch nahegelegt wird, so ist dabei folgendes zu beachten. Bei der Ableitung der Formel ist das Molekül als starrer Körper betrachtet und der Einfluß der Elektronenbewegung auf die Rotation der Molekel vollkommen vernachlässigt. Treibt man dagegen die Idealisierung des Problems nicht so weit und rechnet mit einem Molekülmodell, in dem die Elektronen beliebige Bewegungen ausführen, allerdings mit der einen, für den Fall der Cyanbanden begründeten Einschränkung, daß die Elektronen kein resultierendes Impulsmoment um die Kernverbindungslinie haben, so kommt als Rotationsanteil der Energie der Molekel:

$$W = \frac{(p_q - p_\varphi)^2}{2 J};$$

hier bedeutet p_q das gesamte Impulsmoment des Moleküls, das wie sonst zu quanteln ist

$$p_q = \frac{m h}{2 \pi}.$$

Der zugehörige Winkel φ ist dabei das Azimut der Kernverbindungslinie gegen eine raumfeste Gerade in der Rotationsebene; p_ψ ist das resultierende Impulsmoment der sämtlichen Elektronen. Bei der Quantelung ist über p_ψ in erster Näherung zu mitteln und wir erhalten

$$W = \frac{m^2 h^2}{8 \pi^2 J} - \frac{m h}{4 \pi J} \overline{p_\psi} + \frac{\overline{p_\psi^2}}{2 J} = \frac{m^2 h^2}{8 \pi^2 J} - \frac{2 m \varepsilon h^2}{8 \pi^2 J} + \Delta, \quad (3\,\mathrm{a})$$

wobei wir $\overline{p_\psi} = \frac{\varepsilon h}{2 \pi}$ und $\frac{\overline{p_4^2}}{2 J} = \Delta$ gesetzt haben.

Die Größe Δ nehmen wir zu der ohnehin unbekannten Elektronenenergie hinzu und haben als Ergebnis eine Formel gewonnen, die sich von der früheren dadurch unterscheidet, daß zur Quantenzahl m^2 die Größe $-2 \varepsilon m$ hinzugekommen ist. Da p_ψ im allgemeinen nicht zyklisch ist, wird es auch nicht konstant und in einfacher Weise gequantelt sein, so daß wir über die Größe von ε von vorneherein keine Aussage machen können. Jedenfalls brauchen wir von dem durch eine Mittelung gewonnenen Werte nicht zu verlangen, daß er ganzzahlig ist.

Weiter ist zu beachten, daß der resultierende Elektronenimpuls nicht notwendig die gleiche Richtung wie der Gesamtimpuls haben muß. Es ist zu erwarten, daß im allgemeinen auch die entgegengesetzte Richtung vorkommt, daß wir also

$$W = \frac{h^2}{8 \pi^2 J} (m^2 \mp 2 m \varepsilon) \quad (3\,\mathrm{b})$$

zu setzen haben. Wir sind so zu einem doppelten Term gelangt und werden nun 2 solche Dublett-Terme als zusammengehörig bezeichnen, die möglichst enge beieinander liegen, bei denen also

$$|(m' + \varepsilon) - (m - \varepsilon)| < \tfrac{1}{2}$$

ist. In diesem Falle haben die beiden Frequenzen der Rotation die bei gegebenem ε kleinstmöglichen Differenzen, nämlich kleiner als der halbe Abstand der aufeinander folgenden gequantelten Rotationsfrequenzen.

Für den Sprung des Gesamtimpulses p_φ verlangen wir nun auf Grund des Auswahlprinzips wie immer, daß er nur die

Werte ± 1 annehmen kann. Der Elektronenimpuls geht dabei von ε_1 auf ε_2 über und zwar wird er dabei seinen Richtungssinn beibehalten, wie man nach dem Korrespondenzprinzip einsehen kann.

Wir erhalten so nach (3 b) aus den Übergängen

$$(m+1, \varepsilon_1) \rightarrow (m, \varepsilon_2), \quad (m'+1, -\varepsilon_1) \rightarrow (m', -\varepsilon_2),$$
$$(m'-1, -\varepsilon_1) \rightarrow (m', -\varepsilon_2), \quad (m-1, \varepsilon_1) \rightarrow (m, \varepsilon_2)$$

die Frequenzen:

$$\nu_1^+ = m^2 C + 2m \left(\frac{1-\varepsilon_1}{J_1} + \frac{\varepsilon_2}{J_2}\right) \frac{h}{8\pi^2} + \frac{h}{8\pi^2 J_1},$$

$$\nu_2^+ = m'^2 C + 2m' \left(\frac{1+\varepsilon_1}{J_1} - \frac{\varepsilon_2}{J_2}\right) \frac{h}{8\pi^2} + \frac{h}{8\pi^2 J_1},$$

$$\nu_1^- = m'^2 C - 2m' \left(\frac{1-\varepsilon_1}{J_1} + \frac{\varepsilon_2}{J_2}\right) \frac{h}{8\pi^2} + \frac{h}{8\pi^2 J_1},$$

$$\nu_2^- = m^2 C - 2m \left(\frac{1+\varepsilon_1}{J_1} - \frac{\varepsilon_2}{J_2}\right) \frac{h}{8\pi^2} + \frac{h}{8\pi^2 J_1},$$

Unsere theoretische Überlegung führt also auf 2 Teilbanden mit positivem und negativem Zweig, die gleiche Werte von C, aber verschiedene Werte von B nach Formel (1) haben. Bemerkenswert ist, daß die Zweige mit gleichem Elektronenimpulsmoment $(+\varepsilon)$ z. B. ν_1^+ und ν_2^- sich nicht fortsetzen. Derartige Teilbanden lassen sich z. B. bei Zn und Hg nachweisen, doch wollen wir hierauf an dieser Stelle nicht eingehen.

Um unser Problem für die Frage der Cyanbanden zu spezialisieren, betrachten wir den besonderen Fall, daß die beiden Teilbanden ein enges Dublett bilden. Nach den vorausgehenden Überlegungen heißt dies, daß

$$|(m'+\varepsilon) - (m-\varepsilon)|$$

sehr klein ist. Dieser Bedingung muß sowohl ε_1 wie ε_2 genügen, d. h. es muß $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ ebenfalls klein sein. Die einfachsten Fälle, in denen unsere Bedingung erfüllt ist, sind

$$m = m', \ \varepsilon \text{ klein.}$$

Bilden wir mit diesen Werten nun $\frac{\nu_1 + \nu_2}{2}$, d. h. nehmen wir jeweils die Dublettmitte, so kommt:

$$\nu = A + 2m \frac{h}{8\pi^2 J_1} + m^2 C,$$

also genau die Heurlingersche Formel, mit der wir die Lage der Störungen nicht verstehen konnten.

Die nächste Möglichkeit ist:

$$m = m' + 1, \qquad \varepsilon = \tfrac{1}{2} + \delta.$$

Nun kommt für die Dublettmitte:

$$\begin{aligned} \nu &= (m^2 - m + \tfrac{1}{2}) C + 2(m - \tfrac{1}{2}) \frac{h}{8\pi^2 J_1} + A \\ &= (m - \tfrac{1}{2})^2 C + 2(m - \tfrac{1}{2}) \frac{h}{8\pi^2 J_1} + A^* \\ &= m^{*2} C + 2m^* B^* + A^*. \end{aligned}$$

Wir bekommen also wieder die Deslandressche Formel mit derselben theoretischen Bedeutung der Konstanten, wie sie die Heurlingersche Theorie ergibt. Zugleich haben wir aber genau unsere Formel (2) erhalten, die wir empirisch aus der Verteilung der Störungen abgeleitet hatten. Wir sehen nun, daß die Schwierigkeit, die sich früher aus der halben Laufzahl ergab, verschwindet: daß das gemittelte Elektronenimpulsmoment nicht ganzzahlig ist, war von vorneherein zu erwarten.

Eine weitere Bemerkung knüpft sich an die sogenannte Null-Linie $m = 0$. Wenn sowohl die Linie ν^0, die einer rotationslosen Molekel entspricht, wie auch die Linie $m = 0$ nach dem empirischen Befunde ausfiel, so mußte man annehmen, daß der rotationslose Zustand statistisch auszuschließen ist, was mit den Erfahrungen aus der Theorie der spezifischen Wärme in Einklang war. Da nun aber $m = 0$ als Anfangszustand bei der Linie $m = -1$ ebenfalls ins Spiel trat, so ergab sich eine gewisse Schwierigkeit, das Nichtausfallen dieser Linie zu deuten[1]). Nach unserer jetzigen Deutung fällt die Linie ν^0, wie man aus

[1]) A. Kratzer, Zeitschr. f. Phys. 3, 1921.

der Figur abliest, mit der Linie $-\frac{1}{2}$ zusammen. Da diese als Dublettlinie sowohl dem Übergange $0 \longrightarrow 1$, wie auch dem Übergange $1 \longrightarrow 0$ der Gesamtquantenzahl m entspricht, ist nur sie durch das Verbot $m = 0$ ausgeschlossen. Allerdings würden bei den Linien $+0{,}5$ und $-1{,}5$ noch je eine Komponente ausfallen. Da die Dubletts an dieser Stelle aber nicht auflösbar sind, so ist diese Aussage der Theorie im vorliegenden Falle nicht prüfbar. Auch aus der Intensität läßt sich, da diese an der Nullstelle unter allen Umständen schwach sein soll, kein Schluß ziehen. Wir brauchen also zum Verbot des rotationslosen Zustandes außer dem Auswahlprinzip keine neue Hilfsannahme zu machen, um das Ausfallen der Linie $m = 0$ und nur dieser Linie zu verstehen[1]). Außer diesem qualitativen Argument zu Gunsten unserer Deutung bieten sich aber eine Reihe zahlenmäßiger Belege, auf die wir jetzt eingehen werden.

§ 4. Die Kombinationsbeziehungen im System der violetten Cyanbanden. Wir erwähnten bereits, daß auf Grund unserer Formel (2) den Koeffizienten B^*, C^* dieselbe Bedeutung zukommt, die nach Heurlinger und Lenz die Konstanten B und C haben sollen. Da sich C^* von C nicht unterscheidet, konnten wir die theoretischen Gesetzmäßigkeiten zwischen den verschiedenen Werten von C^* auch an den empirischen C-Werten bestätigt finden. Anders bei B; hier kommt es ganz wesentlich auf die richtige Numerierung an, und da wir diese nicht hatten, so ergaben sich als natürliche Folge Unstimmigkeiten. Wir wiesen bereits darauf hin[2]), daß die B-Werte bei allen Teilbanden des Systems mit gleicher Anfangsquantenzahl der Oscillation strenge gleich sein mußten und fanden dieses Gesetz an den empirischen Werten von Heurlinger nur angenähert bestätigt. Auch eine mit Benutzung von theoretisch begründeten Korrekturgliedern ausgeführte Rechnung ergab keine Verbesserung, so daß sich schließlich keine

[1]) Im Falle eines Impulsmomentes um die Kernverbindungslinie haben hier andere Überlegungen Geltung.

[2]) A. Kratzer, Ann. d. Phys. 67, 145, 1922; Münchener Habilitationsschrift; Phys. Zeitschr. l. c.

andere Erklärung ergab, als die einer falschen Numerierung. Wir haben nun auf Grund unserer abgeänderten Deutung der Linien die Konstanten neu berechnet und zwar aus der Formel:

$$\nu = A + m^{*2}(B_1^{n_1} - B_2^{n_2}) \pm 2\, m^* B_1^{n_1} + (m^* \pm 1)^4 u_1^2 B_1^0 - m^{*4} u_2^2 B_2^0,$$

wo

$$(4) \qquad B_1^{n_1} = \frac{h}{8\pi^2 J_1} - n_1 a_1, \quad B_2^{n_2} = \frac{h}{8\pi^2 J_2} - n_2 a_2$$

und $u = \frac{2B}{\nu^0}$, ν^0 = Kernschwingungsfrequenz war. Die Berechnung wurde durchgeführt für die Banden 3883 und 4216, für die allein die Wellenlängen der einzelnen Linien veröffentlicht sind und auch hier vorläufig nur für die A- und B-Bande, wo die Linien durch Überlagerung nur selten verschoben sind. Das Ergebnis der Rechnung, in dem die dritte Stelle hinter dem Koma als unsicher bezeichnet werden muß, ist in der Tabelle gegeben:

Berechnet aus	$2\,B_1^0$	$2\,B_1^1$	$2\,B_2^0$	$2\,B_2^1$	$2\,B_2^2$
$\lambda = 3883\,A^0$	3,9190	3,8744	3,7832	3,7467	
$\lambda = 4216\,A^0$	3,9174	3,8731		3,7460	3,7105

Man sieht daraus, daß nun die Übereinstimmung der untereinander stehenden Werte innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der empirischen Daten vollkommen ist, während die Heurlingersche Numerierung Differenzen um mehrere Einheiten der zweiten Stelle ergab. Weiter können wir zwischen diesen Zahlen und den früheren Ergebnissen[1]) folgende Vergleiche anstellen: Wir forderten in (4), daß die B-Werte linear mit der Schwingungsquantenzahl abfallen und berechneten aus den C-Werten die Beträge

$$2\,B_1^{n_1} = 2\,B_1^0 - 0{,}0443\,n_1, \quad 2\,B_2^{n_2} = 2\,B_2^0 - 0{,}0346\,n_2.$$

Aus unseren Zahlen ergeben sich für die Konstanten a in (4):

a_1 = 0,0446 aus den Werten für 3883
= 0,0443 „ „ „ „ 4216
= 0,0445 „ „ gemittelten Werten.

[1]) A. Kratzer, Phys. Zeitschr. 22, 1921, S. 552.

$$\begin{aligned} a_2 &= 0{,}0365 \text{ aus den Werten für } 3883 \\ &= 0{,}0355 \quad \text{„ \quad „ \quad „ \quad „ } 4216 \\ &= \left.\begin{matrix} 0{,}0368 \\ 0{,}0359 \end{matrix}\right\} \text{„ \quad „ gemittelten Werten.} \end{aligned}$$

Wir erhalten also für a_1 vollkommene, für a_2 befriedigende Übereinstimmung aus den beiden Berechnungsmethoden. Ferner können wir noch den Betrag von $2\,B^0 - 2\,B_2^0$ berechnen. Dieser ergab sich

aus den C-Werten zu 0,1351 cm^{-1}
und wird aus 3883: 0,1358 cm^{-1}
aus 3883 und 4216 gemittelt: 0,1350 cm^{-1}.

Auch hier zeigt sich vollkommene Übereinstimmung. Wir dürfen demnach die hier abgeleiteten Werte für B als die richtigen auffassen, da sie und nur sie die vom Kombinationsprinzip geforderte Identität der Terme gewährleisten. Da andererseits der Wert von B eng mit der Numerierung verknüpft ist, fassen wir die gefundene Zahlenübereinstimmung als Bestätigung für die vorgeschlagene Deutung der Linien auf.

§ 5. Belege für das Vorkommen unganzzahliger Laufzahlen. Das Auftreten nicht ganzzahliger Laufzahlen, also gewissermaßen unganzer Quantenzahlen in unserer Formel, die wir ja aus rein empirischen Daten ableiteten, ist, obwohl wir eine theoretische Deutung gegeben haben, merkwürdig genug, um noch weitere Beispiele wünschenswert erscheinen zu lassen. Wir wollen hier nur auf einige hinweisen. Heurlinger zeigt in seiner Dissertation, daß sich die Kohlenbanden 6188, 5635, 5165, 6120, 5585, 5129, 4737 A^0 je in 6 Teilbanden zerlegen lassen, die selber wieder in je 2 Teilbanden aufzulösen sind, die zueinander so liegen, daß die eine fast genau in die Mitte zwischen 2 Linien der anderen Teilbande fällt. Wenn wir beide Teilbanden dem gleichen Elektronenvorgang zuordnen wollen, so ist dies nur so möglich, daß wir beide Linienfolgen durch eine Formel der Art (2) darstellen, in der sich die m um einen Betrag von ungefähr 0,5 unterscheiden. Ein ganz ähnlicher Fall liegt bei der zweiten positiven Stickstoffgruppe vor.

Man kann gegen diese Beispiele einwenden, daß sie wegen der komplizierten Struktur der Bande nicht überzeugend genug sind. Wir möchten deshalb noch einen einfacheren Fall erwähnen. Nach einer freundlichen brieflichen Mitteilung von Herrn W. E. Curtis zerfallen die Heliumbanden 6400, 5770, 4546 A^0 von einem Nullzweig abgesehen in 2 Teilbanden mit je einem positiven und negativen Zweig. Beide Banden unterscheiden sich wesentlich durch ihre Intensität, und zwar ist im positiven Zweig die eine Bande, im negativen Zweig die andere Bande stärker. Die gegenseitige Lage der beiden Teilbanden ist nun wenigstens in der Nähe der Bandenmitte wieder so, daß die eine in die Lücken der andern fällt; es sind gleichsam beide Linienfolgen unserer Figur vorhanden. Die Besprechung der besonders klaren Verhältnisse bei Zink und Quecksilber soll einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben. Zusammenfassend können wir nochmals sagen: Die empirischen Serienformeln für die Teilbanden lassen die Einführung von nicht ganzen Laufzahlen als zweckmäßig erscheinen, die modellmäßige theoretische Deutung kommt zu dem gleichen Ergebnis.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß man aus der Verteilung der Störungen in den Cyanbanden darauf schließen muß, daß es sich um Termstörungen des Anfangsterms handelt.
2. Die Deutung der Bandenlinien von Heurlinger ist mit der Feststellung 1) nicht verträglich.
3. Es wird auf Grund theoretischer Überlegungen eine abgeänderte Deutung der Heurlingerschen Formel mit halbzahligen Laufzahlen vorgeschlagen, die mit der Forderung 1) in Einklang ist.
4. Aus der theoretischen Bedeutung der Koeffizienten der Deslandresschen Formel wird mittels der Kombinationsbeziehungen in den Cyanbanden die abgeänderte Formel bestätigt.
5. Es werden weitere Belege für die Notwendigkeit der Verwendung nicht ganzer Laufzahlen aufgeführt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München

Jahr/Year: 1922

Band/Volume: 1922

Autor(en)/Author(s): Kratzer Adolf

Artikel/Article: Störungen und Kombinationsprinzip im System der violetten Cyanbanden 107-118