

Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren.

Von W. Pauli jr. in Hamburg.

(Eingegangen am 16. Januar 1925.)

Es wird, namentlich im Hinblick auf den Millikan-Landéschen Befund der Darstellbarkeit der Alkalidoublets durch relativistische Formeln und auf Grund von in einer früheren Arbeit erhaltenen Resultaten, die Auffassung vorgeschlagen, daß in diesen Doublets und ihrem anomalen Zeeman-Effekt eine klassisch nicht beschreibbare Zweideutigkeit der quantentheoretischen Eigenschaften des Leuchtelektrons zum Ausdruck kommt, ohne daß hierbei die abgeschlossene Edelgas-Konfiguration des Atomrestes in Form eines Rumpfimpulses oder als Sitz der magneto-mechanischen Anomalie des Atoms beteiligt ist. Sodann wird versucht, diesen als provisorische Arbeitshypothese eingenommenen Standpunkt trotz ihm entgegenstehender prinzipieller Schwierigkeiten auch bei anderen Atomen als den Alkalien in seinen Konsequenzen möglichst weit zu verfolgen. Dabei zeigt sich zunächst, daß er es im Gegensatz zur üblichen Auffassung ermöglicht, im Falle eines starken äußeren Magnetfeldes, wo von den Kopplungskräften zwischen Atomrest und Leuchtelektron abgesehen werden kann, diesen beiden Teilsystemen hinsichtlich der Anzahl ihrer stationären Zustände sowie der Werte ihrer Quantenzahlen und ihrer magnetischen Energie keine anderen Eigenschaften zuzuschreiben als dem freien Atomrest bzw. dem Leuchtelektron bei den Alkalien. Auf Grund dieses Ergebnisses gelangt man ferner zu einer allgemeinen Klassifikation jedes Elektrons im Atom durch die Hauptquantenzahl n und zwei Nebenquantenzahlen k_1 und k_2 , zu denen bei Anwesenheit eines äußeren Feldes noch eine weitere Quantenzahl m_1 hinzutritt. In Anknüpfung an eine neuere Arbeit von E. C. Stoner führt diese Klassifikation zu einer allgemeinen quantentheoretischen Formulierung des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom.

§ 1. Die Permanenz der Quantenzahlen (Aufbauprinzip) bei Komplexstruktur und Zeeman-Effekt. In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde hervorgehoben, daß die übliche Vorstellung, nach der die inneren abgeschlossenen Elektronenschalen im Atom in Form von Rumpfimpulsen und als eigentlicher Sitz der magneto-mechanischen Anomalie an der Komplexstruktur der optischen Spektren und ihrem anomalen Zeeman-Effekt wesentlich beteiligt sein sollen, zu verschiedenen ernstlichen Schwierigkeiten Anlaß gibt. Hierdurch wird es nahe gelegt, dieser Vorstellung die andere gegenüber zu stellen, daß insbesondere die Doublettenstruktur der Alkali-Spektren sowie ihr anomaler Zeeman-Effekt in einer klassisch nicht beschreibbaren Zweideutigkeit der quantentheoretischen Eigenschaften des Leuchtelektrons seine Ursache hat. Diese Auffassung stützt sich über-

¹⁾ ZS. f. Phys. **31**, 373, 1925. Am Schluß dieser Arbeit ist auf die vorliegende Note Bezug genommen.

dies besonders auf den Befund von Millikan und Landé, daß die optischen Dubletts der Alkalien den Relativitätsdublette in den Röntgenspektren analog sind und ihre Größe durch eine relativistische Formel bestimmt ist.

Indem wir nun diesen Standpunkt weiter verfolgen, werden wir, ebenso wie es bei den Röntgenspektren von Bohr und Coster durchgeführt wurde, in den zur Emission der Alkalispektren gehörigen stationären Zuständen dem Leuchtelektron neben der Hauptquantenzahl n zwei Nebenquantenzahlen k_1 und k_2 zuordnen. Die erste (gewöhnlich schlechtweg mit k bezeichnete) Quantenzahl k_1 hat die Werte 1, 2, 3, ... bei den s, p, d, \dots Termen und ändert sich bei erlaubten Übergangsprozessen um eine Einheit; sie bestimmt die Größe der Zentralkraftwechselwirkung des Leuchtelektrons mit dem Atomrest. Die zweite Quantenzahl k_2 ist bei den beiden Termen eines Dublette (z. B. p_1 und p_2) gleich $k_1 - 1$ und k_1 ; bei den Übergangsprozessen ändert sie sich um ± 1 oder 0 und bestimmt die Größe der (nach Landé mit Rücksicht auf das Eindringen des Leuchtelektrons in das Gebiet des Atomrestes modifizierten) Relativitätskorrektion. Definieren wir mit Sommerfeld die Gesamtimpuls-Quantenzahl j des Atoms allgemein als den zum betrachteten stationären Zustand gehörigen Maximalwert der die Impulskomponente parallel zu einem äußeren Felde bestimmenden Quantenzahl m_1 (gewöhnlich schlechtweg mit m bezeichnet), so ist bei den Alkalien zu setzen $j = k_2 + 1/2$. Die Anzahl der stationären Zustände im Magnetfeld bei gegebenem k_1 und k_2 ist $2j + 1 = 2k_2$, die Anzahl dieser Zustände für beide Dubletterme mit gegebenem k_1 zusammengenommen gleich $2(2k_1 - 1)$.

Wenn wir nun den Fall starker Felder (Paschen-Back-Effekt) betrachten, so können wir neben k_1 und der eben genannten Quantenzahl m_1 , statt k_2 auch eine magnetische Quantenzahl m_2 einführen, die direkt die Energie des Atoms im Magnetfeld, das ist die Komponente des magnetischen Moments des Leuchtelektrons parallel dem Felde, angibt. Den beiden Termen des Dublette entsprechend, hat sie die Werte $m_2 + 1/2$ und $m_2 - 1/2$. Ebenso wie in der Dublettstruktur der Alkalispektren die „Anomalie der Relativitätskorrektion“ zum Ausdruck kommt (für deren Größe ist eine andere Quantenzahl maßgebend wie für die Größe der Zentralkraft-Wechselwirkungsenergie von Leuchtelektron und Atomrest), tritt in den Abweichungen des Zeemantypus vom normalen Lorentzschen Triplet die zur eben genannten Anomalie analoge „magneto-mechanische Anomalie“ in Erscheinung (für die Größe des magnetischen Momentes

des Leuchtelektrons ist eine andere Quantenzahl maßgebend wie für die des Impulsmomentes). Offenbar hängt das Auftreten von halben (effektiven) Quantenzahlen und der durch dasselbe formal bedingte Wert $g = 2$ des Aufspaltungsfaktors beim s -Term der Alkalien aufs engste mit der Zweifachheit der Termniveaus zusammen. Wir wollen hier jedoch keine nähere theoretische Analyse dieses Sachverhaltes versuchen und den folgenden Betrachtungen den Zeeman-Effekt der Alkalien als Erfahrungstatsache zugrunde legen.

Ohne uns zunächst um die sogleich näher zu erörternden, der in Rede stehenden Auffassung entgegenstehenden Schwierigkeiten zu kümmern, versuchen wir nun, diese formale Klassifikation des Leuchtelektrons durch die vier Quantenzahlen n, k_1, k_2, m_1 auch auf kompliziertere Atome als die der Alkalien zu übertragen. Da zeigt es sich, daß wir auf Grund dieser Klassifikation im Gegensatz zur üblichen Auffassung an der Permanenz der Quantenzahlen (Aufbauprinzip) auch bei der Komplexstruktur der Spektren und dem anomalen Zeeman-Effekt vollständig festhalten können. Dieses von Bohr aufgestellte Prinzip besagt, daß bei Anlagerung eines weiteren Elektrons an ein (im ganzen möglicherweise geladenes) Atom die Quantenzahlen der schon gebundenen Elektronen dieselben Werte behalten, die ihnen im zugehörigen stationären Zustand des freien Atomrestes zukommen.

Betrachten wir vorerst speziell die Erdalkalien. Das Spektrum besteht hier aus einem Einfach- und einem Triplettsystem. Den Quantenzuständen mit einem bestimmten Werte der Quantenzahl k_1 des Leuchtelektrons entsprechen dabei beim ersten System insgesamt $1 \cdot (2k_1 - 1)$, beim letzteren System insgesamt $3 \cdot (2k_1 - 1)$ stationäre Zustände im äußeren Magnetfeld. Man hat dies bisher so interpretiert, daß in starken Feldern dem Leuchtelektron in jedem Falle $2k_1 - 1$ Stellungen entsprechen, während der Atomrest im ersten Falle einer, im letzten Falle dreier Stellungen fähig ist. Die Anzahl dieser Stellungen ist offenbar verschieden von der Anzahl 2 der Stellungen des freien Atomrestes (alkaliähnlicher s -Term) im Felde. Von Bohr wurde dieser Sachverhalt als „Zwang“ bezeichnet, der nicht mit der Wirkung äußerer Kraftfelder analog ist¹⁾. Wir können nun aber einfach die im ganzen $4(2k_1 - 1)$ Zustände des Atoms dahin interpretieren, daß dem Atomrest nach wie vor zwei Zustände im Felde zukommen und dem Leuchtelektron wie bei den Alkalien $2(2k_1 - 1)$ Zustände.

¹⁾ Ann. d. Phys. 71, 228, 1923, insbesondere S. 276.

Allgemeiner gibt nach einer von Heisenberg und Landé¹⁾ aufgestellten Verzweigungsregel ein stationärer Zustand des Atomrestes mit N Zuständen im Felde bei Anlagerung eines weiteren Elektrons zu zwei Termsystemen Anlaß, denen bei einem bestimmten Werte der Quantenzahl k_1 des angelagerten Elektrons insgesamt $(N+1)(2k_1-1)$ bzw. $(N-1)(2k_1-1)$ Zustände im Felde entsprechen. Nach unserer Interpretation kommen diese $2N(2k_1-1)$ Zustände des ganzen Atoms in starken Feldern durch N Zustände des Atomrestes und $2(2k_1-1)$ Zustände des Leuchtelektrons zustande. Bei der angenommenen quantentheoretischen Klassifikation der Elektronen erscheint demnach die durch die Verzweigungsregel geforderte Termmannigfaltigkeit einfach als eine Folge des Aufbauprinzips. Nach der hier vorgeschlagenen Auffassung äußert sich ferner der Bohrsche Zwang nicht in einer Durchbrechung der Permanenz der Quantenzahlen bei der Kopplung des Serienelektrons an den Atomrest, sondern nur in der eigentümlichen Zweideutigkeit der quantentheoretischen Eigenschaften der einzelnen Elektronen in den stationären Zuständen des Atoms.

Wir können jedoch bei dieser Auffassung gemäß dem Aufbauprinzip nicht allein die Anzahl der stationären Zustände, sondern auch die Energiewerte im Falle starker Felder (ihre der Feldstärke proportionalen Teile) aus denen des freien Atomrestes und des Leuchtelektrons additiv berechnen, wobei letztere aus den Alkali-spektren zu entnehmen sind. Es ist nämlich in diesem Falle sowohl die totale Komponente \bar{m}_1 des Impulsmoments des Atoms parallel dem Felde (in der Einheit $\hbar/2\pi$ gemessen), als auch die Komponente \bar{m}_2 des magnetischen Moments des Atoms in derselben Richtung (in der Einheit des Bohrschen Magnetons gemessen) gleich der Summe der Quantenzahlen m_1 bzw. m_2 für die einzelnen Elektronen

$$\bar{m}_1 = \sum m_1, \quad \bar{m}_2 = \sum m_2. \quad (1)$$

Hierin sollen die letzteren unabhängig voneinander alle Werte durchlaufen, welche zu den Werten der Impulsquantenzahlen k_1 und k_2 dieser Elektronen im betrachteten stationären Zustand des Atoms gehören.

¹⁾ ZS. f. Phys. 25, 279, 1924. Auf die Frage der Gültigkeitsgrenzen dieser Regel und insbesondere auf die theoretische Deutung der sogenannten gestrichenen Terme, bei deren Interpretation im Sinne der Verzweigungsregel möglicherweise eine Verschiedenheit des Atomrestes im gebundenen und im freien Zustand angenommen werden müßte, gehen wir hier nicht ein. Es wird hierbei jedenfalls die für diese Terme geltende, von der gewöhnlichen abweichende Kombinationsregel wesentlich berücksichtigt werden müssen.

(Dabei ist also $\bar{m}_3 o \hbar$, mit o = Larmorfrequenz, der zur Feldstärke proportionale Teil der Energie des Atoms.)

Betrachten wir als Beispiel die beiden s -Terme (Singulett S -Term und Tripletts- s -Term) der Erdalkalien. Es genügt zunächst, die beiden Valenzelektronen allein ins Auge zu fassen, da der Beitrag der übrigen Elektronen zu den Summen in (1) im ganzen verschwindet. Für jedes dieser beiden Valenzelektronen sind in diesem Falle gemäß unserer allgemeinen Festsetzung (unabhängig vom anderen Elektron) die Werte $m_1 = -\frac{1}{2}$, $m_3 = -1$ und $m_1 = \frac{1}{2}$, $m_3 = 1$ des s -Terms der Alkalien zu nehmen. Wir erhalten daher gemäß (1) folgende Werte der Quantenzahlen \bar{m}_1 bzw. \bar{m}_3 des ganzen Atoms.

$$\bar{m}_1 = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \quad -\frac{1}{2} + \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$$

$$\bar{m}_3 = -1 - 1, \quad -1 + 1, \quad 1 - 1, \quad 1 + 1$$

oder

\bar{m}_1		-1	0	1
\bar{m}_3		-2	0,0	2

[einem Term mit $j = 0$ und einem Term mit $j = 1$ in schwachen Feldern entsprechend]¹⁾. Um die p -, d -, ... Terme der Erdalkalien zu erhalten, muß man bei unverändertem Beitrag des ersten Valenzelektrons (S -Term) in entsprechender Weise für das zweite Elektron die m_1 - und m_3 -Werte der p -, d -, ... Terme der Alkalien in (1) einsetzen.

Allgemein führt die Vorschrift (1) genau auf ein kürzlich von Landé²⁾ angegebenes Verfahren zur Berechnung der Energiewerte in starken Feldern, von dem dieser Verfasser gezeigt hat, daß es auch in komplizierteren Fällen richtige Resultate ergibt. So liefert dieses Verfahren nach Landé z. B. die Zeemanterme des Neonspektrums (zunächst im Falle starker Felder), wenn man im Atomrest ein wirksames Elektron in einem p -Term (statt wie oben in einem s -Term) annimmt³⁾ und das Leuchtelektron wieder die s -, p -, d -, f -, ... Terme durchlaufen läßt.

¹⁾ Man sieht, daß hier den beiden Fällen $m_1 = -\frac{1}{2}$ für das erste, $m_1 = \frac{1}{2}$ für das zweite Elektron einerseits, $m_1 = +\frac{1}{2}$ für das erste, $m_1 = -\frac{1}{2}$ für das zweite Elektron andererseits, zwei (in bezug auf die von der Feldstärke unabhängigen Teile der Energie) verschiedene Terme zugeordnet werden müssen. Es ist dies vielleicht eine Unvollkommenheit der hier durchgeführten Klassifikation. Es wird sich jedoch später zeigen, daß bei Äquivalenz des inneren und äußeren Valenzelektrons diese beiden Terme in der Tat identisch werden.

²⁾ Ann. d. Phys. **76**, 273, 1925; siehe insbesondere § 2.

³⁾ Der hierbei vorgenommene Ersatz der Siebenerschale (Atomrest des Neons) durch ein Elektron wird im folgenden Paragraphen theoretisch begründet werden.

Dieses Ergebnis fordert nun dazu auf, allgemein jedes Elektron im Atom außer durch die Hauptquantenzahl n durch die beiden Nebenquantenzahlen k_1 und k_2 zu charakterisieren, auch bei Vorhandensein von mehreren äquivalenten Elektronen oder in abgeschlossenen Elektronengruppen. Ferner werden wir (auch in den eben genannten Fällen) ein so starkes Magnetfeld gedanklich zulassen, daß wir jedem Elektron, unabhängig von den übrigen Elektronen, außer den Quantenzahlen n und k_1 , die beiden Quantenzahlen m_1 und m_2 zuordnen können (wobei die letztere den Anteil dieses Elektrons an der magnetischen Energie des Atoms bestimmt). Der Zusammenhang zwischen k_2 und m_2 bei gegebenem k_1 und m_1 ist dabei aus den Alkalispektren zu entnehmen.

Bevor wir diese quantentheoretische Klassifikation der Elektronen im Atom im folgenden Paragraphen auf das Problem des Abschlusses der Elektronengruppen anwenden, müssen wir noch die Schwierigkeiten, die der hier vorgeschlagenen Auffassung der Komplexstruktur und der anomalen Zeeman-Effekte entgegenstehen, und die Begrenzung ihrer Bedeutung genauer besprechen.

Zunächst wird diese Auffassung dem in vieler Hinsicht selbständigen, gesonderten Auftreten der verschiedenen Termsysteme (z. B. bei den Erdalkalien dem des Einfach- und des Triplettsystems), das auch in der Lage der Terme dieser Systeme und in der Landéschen Intervallregel zur Geltung kommt, nicht unmittelbar gerecht. Sicherlich kann man für die Energieunterschiede der Triplett niveaus bei den Erdalkalien nicht zwei verschiedene Ursachen annehmen, sowohl die Anomalie der Relativitätskorrektion des Leuchtelektrons als auch die Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergie desselben mit dem Atomrest von der Orientierung dieser beiden Systeme gegeneinander.

Eine noch ernstere und prinzipiellere Schwierigkeit bietet jedoch die Verbindung der vorgeschlagenen Auffassung mit dem Korrespondenzprinzip dar, welches ja für die Erklärung der Auswahlregeln der Quantenzahlen k_1 , j und m sowie der Polarisation der Zeemannkomponenten ein unentbehrliches Hilfsmittel bildet. Zwar ist es gemäß diesem Prinzip nicht erforderlich, in einem bestimmten stationären Zustand jedem Elektron eine im Sinne der gewöhnlichen Kinematik eindeutig bestimmte Bahn zuzuordnen; wohl aber muß der Gesamtheit der stationären Zustände des Atoms eine Schar (Klasse) von Bahnen mit einem bestimmten Typus ihrer Periodizitätseigenschaften korrespondieren. So erfordern bekanntlich in unserem Falle die genannten Auswahl- und Polarisationsregeln gemäß dem

Korrespondenzprinzip den Bewegungstypus einer Zentralbahn mit überlagerter Präzession der Bahnebene um eine ausgezeichnete Achse des Atoms, zu der in schwachen äußeren Magnetfeldern noch eine Präzession um eine in der Feldrichtung durch den Kern gelegte Achse hinzutritt. Die bisher angenommene dynamische Erklärung dieses Bewegungstypus des Leuchtelektrons, die auf der Annahme von Abweichungen der Kräfte des Atomrestes auf dieses Elektron von der zentralen Symmetrie beruht, scheint nicht vereinbar zu sein mit der Darstellbarkeit der Alkalidoublets (und daher auch der Größe der korrespondierenden Präzessionsfrequenz) durch relativistische Formeln. Entsprechendes gilt auch für den Bewegungstypus im Falle starker Felder.

Es entsteht hier also das schwierige Problem, wie das Auftreten des vom Korrespondenzprinzip geforderten Bewegungstypus des Leuchtelektrons unabhängig von seiner bisher angenommenen, kaum aufrecht zu erhaltenden, speziellen dynamischen Deutung physikalisch interpretiert werden kann. Mit diesem Problem scheint auch die Frage nach der Größe der Termwerte des Zeeman-Effektes (insbesondere der Alkalispektren) aufs engste zusammenzuhangen.

Solange dieses Problem noch ungelöst ist, kann die hier vorgeschlagene Auffassung der Komplexstruktur und des anomalen Zeeman-Effektes sicherlich nicht als eine hinreichende physikalische Grundlage für eine Erklärung dieser Erscheinungen angesehen werden, zumal diese sogar in mancher Hinsicht von der gewöhnlich angenommenen Auffassung besser wiedergegeben werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß in Zukunft eine Verschmelzung dieser beiden Auffassungen gelingen wird. Beim jetzigen Stande der Frage schien es uns aber von Interesse, auch die erstere Auffassung in ihren Konsequenzen möglichst weit zu verfolgen. In diesem Sinne möge es auch aufgefaßt werden, wenn wir im folgenden Paragraphen den hier versuchsweise zugrunde gelegten Standpunkt, ungeachtet der ihm entgegenstehenden Schwierigkeiten, auf das Problem des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom anwenden werden. Wir werden dabei nur über die Anzahl von möglichen stationären Zuständen des Atoms bei Vorhandensein von mehreren äquivalenten Elektronen, nicht aber über die Lage und Anordnung der Termwerte Schlüsse ziehen.

§ 2. Über eine allgemeine quantentheoretische Regel für die Möglichkeit des Auftretens von äquivalenten Elektronen im Atom. Es ist wohl bekannt, daß das Vorkommen von mehreren äquivalenten, das heißt in bezug auf die Werte ihrer Quantenzahlen sowie

ihrer Bindungsenergien völlig gleichwertigen Elektronen im Atom nur unter besonderen Umständen möglich ist, die aufs engste mit den Gesetzmäßigkeiten der Komplexstruktur der Spektren zusammenhängen. So entspricht z. B. bei den Erdalkalien der Normalzustand, in welchem die beiden Valenzelektronen äquivalent sind, einem Singulett-S-Term, während in denjenigen stationären Zuständen des Atoms, die zum Triplettsystem gehören, die Valenzelektronen niemals äquivalent gebunden sind, indem der größte Tripletts-Term eine um eins größere Hauptquantenzahl besitzt als der Normalzustand. Betrachten wir ferner als zweites Beispiel das Neonspektrum. Dieses besteht aus zwei Termgruppen mit verschiedenen Seriengrenzen, verschiedenen Zuständen des Atomrestes entsprechend. Die erste Gruppe, die zur Entfernung eines Elektrons mit den Quantenzahlen $k_1 = 2, k_2 = 1$ aus dem Atomrest gehört, kann man als aus einem Singulett- und einem Triplettsystem zusammengesetzt auffassen, während die zweite Gruppe, zur Entfernung eines Elektrons mit $k_1 = k_2 = 2$ aus dem Atomrest gehörig, als Tripletts- + Quintettssystem bezeichnet werden kann. Die ultravioletten Resonanzlinien des Neons sind zwar noch nicht beobachtet, aber es kann wohl kaum ein Zweifel darüber sein, daß der Normalzustand des Ne-Atoms hinsichtlich seiner Kombinationen mit den bekannten angeregten Zuständen des Atoms als p-Term betrachtet werden muß; und zwar kann es gemäß der eindeutigen Bestimmtheit und dem diamagnetischen Verhalten der Edelgaskonfiguration nur einen solchen Term geben, und zwar mit dem Wert $j = 0$ ¹⁾. Da die einzigen p-Terme mit $j = 0$ die (untersten) Triplettterme p_0 der beiden Gruppen sind, können wir also schließen, daß beim Ne für den Wert 2 der Hauptquantenzahl diese beiden Triplettterme allein existieren und für beide Termgruppen überdies identisch sind.

Allgemein können wir daher erwarten, daß bei denjenigen Werten der Quantenzahlen n und k_1 , für die bereits Elektronen im Atom vorhanden sind, gewisse Multipletterme der Spektren ausfallen oder zusammenfallen werden. Und es entsteht die Frage, durch welche quantentheoretischen Regeln dieses Verhalten der Terme beherrscht wird.

Wie bereits aus dem Beispiel des Neonspektrums hervorgeht, ist diese Frage aufs engste mit dem Problem des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom verknüpft, der die Längen 2, 8, 18, 32, ... der Perioden im natürlichen System der Elemente bedingt. Dieser Abschluß besteht

¹⁾ Es ist, wie bereits angegeben, der Wert von j hier und im folgenden stets als der Maximalwert der Quantenzahl m_1 definiert.

darin, daß eine n -quantige Elektronengruppe weder durch Emission oder Absorption von Strahlung noch durch andere äußere Einwirkungen mehr als $2 n^2$ -Elektronen aufzunehmen befähigt ist.

Bekanntlich hat nun Bohr in seiner Theorie des natürlichen Systems, die eine einheitliche Zusammenfassung der spektroskopischen und chemischen Tatsachen und insbesondere eine quantentheoretische Begründung für das Auftreten von chemisch ähnlichen Elementen, wie der Eisen- und Platinmetalle und der seltenen Erden in den späteren Perioden des Systems enthält, eine Unterteilung dieser Elektronengruppen in Untergruppen eingeführt. Indem er jedes Elektron in den stationären Zuständen des Atoms in Anlehnung an die stationären Zustände einer Zentralbewegung durch ein Symbol n_k mit $k \leq n$ charakterisiert, erhält er allgemein für eine Elektronengruppe mit dem Werte n der Hauptquantenzahl n Untergruppen. Auf diese Weise wurde Bohr zu dem in der Tabelle 1 wiedergegebenen Schema des Atombaus der Edelgase geführt. Er betonte jedoch selbst, daß die hierbei angenommene Gleichheit der Elektronenzahlen in den verschiedenen Untergruppen einer Hauptgruppe in hohem Grade hypothetisch ist und daß eine vollständige und befriedigende theoretische Deutung des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom, insbesondere eine Deutung der Periodenlängen 2, 8, 18, 32, ... im natürlichen System vorläufig noch nicht gegeben werden konnte¹⁾.

Neuerdings wurde nun hinsichtlich des Problems des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom ein wesentlicher Fortschritt durch Überlegungen von E. C. Stoner²⁾ erzielt. Dieser Verfasser schlägt zunächst ein Schema für den Atombau der Edelgase vor, bei welchem im Gegensatz zu Bohr kein Öffnen einer abgeschlossenen Untergruppe durch das Hinzukommen weiterer Elektronen derselben Hauptgruppe zugelassen wird, so daß die Anzahl der Elektronen in einer abgeschlossenen Untergruppe nur vom Werte von k , nicht aber vom Werte von n , das heißt vom Vorhandensein weiterer Untergruppen derselben Hauptgruppe abhängen soll. Es bedeutet dies schon an sich eine große Vereinfachung, die überdies durch verschiedene Erfahrungstatsachen gestützt werden konnte. Man muß dann für $k = 1$ zwei, für $k = 2$ sechs, für $k = 3$ zehn und allgemein für einen bestimmten k -Wert $2(2k - 1)$ Elektronen im ab-

¹⁾ Vgl. N. Bohr, Drei Aufsätze über Spektren und Atombau. 2. Aufl. Braunschweig 1924, Anhang.

²⁾ Phil. Mag. 48, 719, 1924. Auf diese wichtige Arbeit ist bereits im Vorwort der Neuauflage des Sommerfeldschen Buches „Atombau und Spektrallinien“ hingewiesen.

Tabelle 1. Ursprüngliches Bohrsches Schema der Edelgaskonfiguration.

Element	Atom-Nr.	Anzahl der n_k -Elektronen													
		1 ₁	2 ₁	2 ₂	3 ₁	3 ₂	3 ₃	4 ₁	4 ₂	4 ₃	4 ₄	5 ₁	5 ₂	5 ₃	6 ₁
Helium		2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Neon	10	2	2	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Argon	18	2	2	4	4	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Krypton	36	2	2	4	4	6	6	4	4	—	—	—	—	—	—
Xenon	54	2	2	4	4	6	6	6	6	6	4	4	—	—	—
Emanation	86	2	2	4	4	6	6	8	8	8	6	6	6	4	4

Tabelle 2. Schema der Edelgaskonfigurationen nach Stoner.

Element	Atom-Nr.	Anzahl der n_{k_1, k_2} -Elektronen													
		1 ₁	2 ₁	2 ₂ , (1+2)	3 ₁	3 ₂ , (1+2)	3 ₃ , (2+3)	4 ₁	4 ₂ , (1+2)	4 ₃ , (2+3)	4 ₄ , (3+4)	5 ₁	5 ₂ , (1+2)	5 ₃ , (2+3)	6 ₁
Helium		2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Neon	10	2	2	2	2	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Argon	18	2	2	2	2	4	2	2	4	—	—	—	—	—	—
Krypton	36	2	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	—
Xenon	54	2	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	—
Emanation	86	2	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	2

geschlossenen Zustand der betreffenden Untergruppe annehmen, um mit den empirisch bekannten Elektronenzahlen der Edelgasatome im Einklang zu bleiben.

Stoner bemerkte nun weiter, daß diese Anzahlen von Elektronen mit der Anzahl der stationären Zustände der Alkaliatome in einem äußeren Felde bei gegebenem Werte von k übereinstimmen. Er führt daher die Analogie zu den stationären Zuständen der Alkalispektren noch weiter durch, indem er eine der Komplexstruktur dieser Spektren (und der Röntgenspektren) entsprechende weitere Unterteilung der Untergruppen in zwei durch die beiden Zahlen k_1, k_2 gekennzeichnete Teil-Untergruppen annimmt, für welche k_1 mit der Bohrschen Zahl k übereinstimmt und $k_2 = k_1 - 1$ bzw. $k_2 = k_1$ zu setzen ist (jedoch für $k_1 = 1$, gemäß der Einfachheit des s -Termes, nur $k_2 = 1$). Entsprechend der Anzahl $2k_2$ der stationären Zustände, in die ein stationärer Zustand der Alkaliatome mit bestimmten Werten der Quantenzahlen k_1 und k_2 im äußeren Felde zerfällt, nimmt Stoner in der abgeschlossenen, zu den Quantenzahlen n, k_1, k_2 gehörenden Teil-Untergruppe $2k_2$ Elektronen an. Das Schema für den Atombau der Edelgase, zu dem Stoner auf diese Weise gelangt, ist in der Tabelle 2 dargestellt.

Wir können nun diese Vorstellung von Stoner präzisieren und verallgemeinern, wenn wir die im vorigen Paragraphen besprochene Auffassung der Komplexstruktur der Spektren und des anomalen Zeeman-Effektes auf den Fall des Vorhandenseins von äquivalenten Elektronen im Atom anwenden. Wir sind dort, auf die Möglichkeit der Aufrechterhaltung der Permanenz der Quantenzahlen gestützt, dazu gelangt, jedes Elektron im Atom außer durch die Hauptquantenzahl n durch die beiden Nebenquantenzahlen k_1 und k_2 zu charakterisieren. In starken Magnetfeldern kam noch eine Impulsquantenzahl m_1 für jedes Elektron hinzu und es kann überdies neben k_1 und m_1 statt k_2 auch eine Quantenzahl m_2 des magnetischen Momentes verwendet werden. Zunächst sehen wir, daß die Verwendung der beiden Quantenzahlen k_1 und k_2 für jedes Elektron mit der Stonerschen Unterteilung der Bohrschen Untergruppen im besten Einklang ist¹⁾. Sodann können wir durch Betrachtung des Falles starker Magnetfelder das Ergebnis von Stoner, wonach die Anzahl der Elektronen

¹⁾ Daß diese Unterteilung und die Frage nach der Anzahl der Elektronen in den Teil-Untergruppen auch für abgeschlossene Elektronengruppen Sinn hat, geht direkt aus dem Millikan-Landéschen Befund über die Relativitätsdubletts der Röntgenspektren hervor. Diese Anzahlen gehen nämlich offenbar in den Ausdruck für die Energie der ganzen Gruppe als Funktion der Ordnungszahl als Faktoren der

in einer abgeschlossenen Untergruppe mit der Anzahl der entsprechenden Terme des Zeemaneffektes der Alkalispektren übereinstimmt, auf folgende allgemeinere Regel über das Vorkommen von äquivalenten Elektronen im Atom zurückzuführen:

Es kann niemals zwei oder mehrere äquivalente Elektronen im Atom geben, für welche in starken Feldern die Werte aller Quantenzahlen n, k_1, k_2, m_1 (oder, was dasselbe ist, n, k_1, m_1, m_2) übereinstimmen. Ist ein Elektron im Atom vorhanden, für das diese Quantenzahlen (im äußeren Felde) bestimmte Werte haben, so ist dieser Zustand „besetzt“.

Es ist im Auge zu behalten, daß in diese Regel die Hauptquantenzahl n wesentlich eingeht; selbstredend können sehr wohl mehrere (nicht äquivalente) Elektronen im Atom vorkommen, deren Werte der Quantenzahlen k_1, k_2, m_1 übereinstimmen, die sich aber durch die Hauptquantenzahl n unterscheiden.

Eine nähere Begründung für diese Regel können wir nicht geben, sie scheint sich jedoch von selbst als sehr naturgemäß darzubieten. Sie bezieht sich, wie erwähnt, zunächst auf den Fall starker Felder. Aus thermodynamischen Gründen [Invarianz der statistischen Gewichte bei adiabatischen Transformationen des Systems]¹⁾ muß jedoch die Anzahl der stationären Zustände des Atoms bei gegebenen Werten der Zahlen k_1 und k_2 für die einzelnen Elektronen und des Wertes von $\overline{m_1} = \sum m_1$ [vgl. (1)] für das ganze Atom in starken und in schwachen Feldern übereinstimmen. Daher können wir auch im letzteren Falle über die Anzahl der stationären Zustände und ihre zugehörigen Werte von j (bei vorgegebener Zahl der äquivalenten Elektronen, die zu den verschiedenen Werten von k_1 und k_2 gehören) bestimmte Aussagen machen. So kann die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten der verschiedenen unabschlossenen Elektronenschalen ermittelt und die am Beginn dieses Paragraphen aufgeworfene Frage nach dem Ausfallen oder Zusammenfallen gewisser Multipletterme in den Spektren bei Werten der Hauptquantenzahl, für die mehrere äquivalente Elektronen im Atom vorhanden sind, in jedem einzelnen Falle eindeutig beantwortet werden. Dabei können wir jedoch nur über die Anzahl der Terme und die Werte ihrer Quanten-

mit bestimmten Werten der Abschirmungszahlen (bestimmt durch k_1) und der Relativitätskorrektion (bestimmt durch k_2) gebildeten Moseley-Sommerfeldschen Ausdrücke ein.

¹⁾ Diese Invarianz ist unabhängig von der Gültigkeit der klassischen Mechanik bei der Transformation.

zahlen, nicht über ihre Größe und die Intervallverhältnisse etwas aussagen¹⁾.

Wir haben nun zu zeigen, daß die Folgerungen aus unserer Regel in den einfachsten Fällen mit der Erfahrung übereinstimmen. Ob sich diese auch in komplizierteren Fällen der Erfahrung gegenüber bewähren wird oder ob hier noch Modifikationen derselben erforderlich sein werden, bleibt abzuwarten und dürfte sich aus der weiteren Entwirrung komplizierter Spektren ergeben.

Zunächst sehen wir, daß das Resultat von Stoner und damit die Periodenlängen 2, 8, 18, 32, ... im natürlichen System in unserer Regel unmittelbar enthalten sind. Denn es kann dann offenbar bei gegebenem k_1 und k_2 nicht mehr äquivalente Elektronen im Atom geben, als die Anzahl der zugehörigen Werte von m_1 beträgt (nämlich $2 k_2$), und es gehört in den abgeschlossenen Gruppen zu jedem dieser Werte von m_1 gerade ein Elektron.

Zweitens ergibt sich, daß unsere Regel das Ausfallen des Triplett-s-Termes mit derselben Hauptquantenzahl wie der Normalzustand bei den Erdalkalien direkt zur Folge hat. Wenn wir nämlich die Möglichkeiten für die äquivalente Bindung zweier Elektronen in s-Termen untersuchen (es ist hier also $k_1 = 1$ und auch k_2 kann nur den Wert 1 haben), so sind gemäß unserer Regel in starken Feldern die Fälle ausgeschlossen, daß für beide Elektronen $m_1 = \frac{1}{2}$, oder für beide Elektronen $m_1 = -\frac{1}{2}$ ist; es kann hier vielmehr nur für das erste Elektron $m_1 = \frac{1}{2}$, und für das zweite $m_1 = -\frac{1}{2}$ sein oder umgekehrt²⁾, so daß die Quantenzahl $\overline{m}_1 = \sum m_1$ des ganzen Atoms nur des Wertes 0 fähig ist. Es ist daher hier auch in schwachen Feldern (oder bei Abwesenheit des Feldes) nur der Wert $j = 0$ möglich (Singulett-S-Term).

Wir untersuchen nun ferner den Fall, daß aus einer abgeschlossenen Gruppe ein Elektron entfernt wird, wie er in den Röntgenspektren zutage tritt. Offenbar ist bei Fehlen eines Elektrons in einer der Stonerschen Teil-Untergruppen stets der Fall möglich, daß zu einem der Werte von

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: In einer inzwischen erschienenen Arbeit von A. Sommerfeld (Phys. ZS. 26, 70, 1925) wird insbesondere die Frage nach dem Normalzustand der Atome im Zusammenhang mit dem Stonerschen Vorschlag diskutiert.

²⁾ Der umgekehrte Fall entspricht einer Vertauschung der beiden äquivalenten Elektronen und liefert daher hier keinen neuen stationären Zustand (vgl. Fußnote 1 auf S. 769). In dieser doppelten Realisierbarkeit des betrachteten Quantenzustandes ist aber enthalten, daß sein statistisches Gewicht mit Rücksicht auf die Vertauschbarkeit der beiden Elektronen mit zwei multipliziert werden muß (vgl. hierzu die Betrachtungen über statistische Gewichte in der zitierten Arbeit von Stoner).

m_1 kein Elektron vorhanden ist; wir nennen diesen den „Lückenwert“ von m_1 . Die übrigen Elektronen verteilen sich dann eindeutig auf die übrigen Werte von m_1 , so daß zu jedem dieser Werte ein Elektron gehört. Die Summe dieser übrigen Werte von m_1 und damit die Quantenzahl \bar{m}_1 des ganzen Atoms ist offenbar jeweils entgegengesetzt gleich dem Lückenwert von m_1 . Lassen wir diesen alle möglichen Werte durchlaufen und berücksichtigen wir, daß aus jeder Teil-Untergruppe ein Elektron entfernt werden kann, so sehen wir, daß in starken Feldern die Mannigfaltigkeit der Lückenwerte von m_1 und daher auch die der Werte von \bar{m}_1 , dieselbe ist wie diejenige der m_1 -Werte eines einzigen Elektrons. Wegen der Invarianz der statistischen Gewichte folgt daher auch für schwache Felder die Gleichheit der Anzahl der stationären Zustände und der j -Werte der einfach ionisierten abgeschlossenen Elektronenschalen (Röntgenspektren) mit derjenigen der Alkalispektren, wie es der Erfahrung entspricht.

Es ist dies ein Spezialfall eines allgemeinen Reziprozitätsgesetzes: Zu jeder Anordnung der Elektronen gibt es eine konjugierte Anordnung, bei der die Lückenwerte von m_1 und die besetzten Werte von m_1 miteinander vertauscht sind. Diese Vertauschung kann sich auf eine einzelne Teil-Untergruppe bei unveränderten Anordnungen der übrigen Teil-Untergruppen, oder auf eine Bohrsche Untergruppe oder auf eine ganze Hauptgruppe beziehen, da ja die einzelnen Teil-Untergruppen hinsichtlich der möglichen Anordnungen voneinander ganz unabhängig sind. Die Elektronenzahlen der beiden konjugierten Anordnungen ergänzen einander zur Anzahl der Elektronen im abgeschlossenen Zustand der betreffenden Gruppe (oder Untergruppe), während die j -Werte der beiden Anordnungen einander gleich sind. Letzteres ergibt sich daraus, daß stets die Summe der Lückenwerte von m_1 einer Anordnung entgegengesetzt gleich ist der Summe der besetzten m_1 -Werte. Daher sind auch die Quantenzahlen \bar{m}_1 des ganzen Atoms bei konjugierten Anordnungen einander entgegengesetzt gleich. Da die j -Werte als die verschiedenen Grenzen der Mannigfaltigkeit der \bar{m}_1 -Werte nach oben definiert sind, folgt wegen der Symmetrie dieser Mannigfaltigkeit zum Nullwert ihre Gleichheit in den betrachteten Fällen (vgl. die weiter unten besprochenen Beispiele). Durch diesen Reziprozitätssatz werden die Verhältnisse am Ende einer Periode des natürlichen Systems in gewisser Hinsicht auf diejenigen am Beginn einer Periode zurückgeführt. Es muß aber betont werden, daß dies zunächst nur bezüglich der Anzahl der stationären Zustände der betreffenden Schalen und der Werte ihrer Quanten-

zahlen gilt, während wir über die Größe ihrer Energiewerte und die Intervallverhältnisse nichts aussagen können¹⁾.

Wir wollen nun noch als Anwendung unserer Regel auf spezielle Fälle die allmäßliche Ausbildung der Achterschale (wo keine Elektronen mit $k > 2$ von der betrachteten Hauptquantenzahl im Normalzustand vorhanden sind) genauer diskutieren, was uns zugleich ein weiteres Beispiel des eben abgeleiteten Reziprozitätssatzes liefern wird. Die Bindung der ersten beiden Elektronen dieser Schale wurde bereits besprochen und wir werden im folgenden der Einfachheit halber voraussetzen, daß aus der Untergruppe mit $k_1 = 1$ keines der beiden Elektronen entfernt wird, diese also abgeschlossen ist (vgl. das obenstehende Stonersche Schema). Es muß dann nach Stoner bei den folgenden Elementen bis zum Abschluß der Achterschale (z. B. von B bis Ne) dem Normalzustand stets ein p -Term entsprechen, was mit den bisherigen Erfahrungen im Einklang ist. Insbesondere folgt das alkaliähnliche Dublettspektrum, das der Bindung des dritten Elektrons der Achterschale entspricht, mit dem bekannten Wegfallen des s-Terms von derselben Hauptquantenzahl wie der Normalzustand.

Wir können daher gleich zur Bindung des vierten Elektrons der Achterschale übergehen, wie sie z. B. in dem noch nicht analysierten Bogenspektren des Kohlenstoffs und in dem teilweise bereits entwirrten Bogenspektrum des Bleis in Erscheinung tritt. Gemäß der Landé-Heisenbergschen Verzweigungsregel (vgl. den vorigen Paragraphen) sollte das zugehörige Spektrum im allgemeinen von derselben Struktur sein wie das Neonspektrum, nämlich aus einer Singulett-Triplettgruppe und einer Triplett-Quintettgruppe mit verschiedenen Seriengrenzen bestehen, die dem $2p_1$ und dem $2p_2$ -Dublette-Term des betreffenden Ions entsprechen²⁾. Wir wollen jedoch zeigen, daß nach unserer Regel diese Spektren im Gegensatz zu den zu erwartenden analogen Strukturen ihrer angeregten Zustände sich

¹⁾ Dagegen folgt aus der Gleichheit der Mannigfaltigkeit der m_2 -Werte bei konjugierten Anordnungen, daß auch in schwachen Feldern die (über Terme mit gleichem j zu erstreckenden) „ g -Summen“ der zugehörigen Terme einander gleich sind.

²⁾ Diese theoretische Erwartung konnte bisher infolge der mangelhaften Entwirrung der betreffenden Spektren empirisch noch nicht endgültig geprüft werden. Neuerdings fand A. Fowler (Proc. Roy. Soc. **107**, 31, 1925) im Stickstofffunkenspektrum (N^+) neben gestrichenen Termen (über deren Auftreten theoretisch noch nichts ausgesagt werden kann) Singulett- und Triplettterme. Ferner fand Kiess (Science **60**, 249, 1924) in diesem Spektrum auch Quintetterme. Diese Ergebnisse, die sich auf angeregte Zustände des N^+ beziehen, widersprechen der theoretischen Erwartung zum mindesten nicht.

hinsichtlich der Anzahl und der j -Werte der p -Terme maximaler Hauptquantenzahl (bei C $n = 2$, bei Pb $n = 6$) wesentlich vom Ne-Spektrum unterscheiden müssen (wo außer dem Normalzustand mit dem Werte $j = 0$, wie am Beginn dieses Paragraphen erwähnt, kein weiterer p -Term mit der Hauptquantenzahl 2 existiert).

Wir haben hier drei Fälle zu unterscheiden, je nach den angenommenen Elektronenzahlen in den beiden Teil-Untergruppen mit $k_1 = 2$, $k_2 = 1$ und mit $k_1 = 2$, $k_2 = 2$, auf die wir zwei Elektronen zu verteilen haben (die ersten beiden Elektronen sollen nach Voraussetzung in s -Termen, $k_1 = k_2 = 1$ gebunden sein).

a) Zwei äquivalente n_{21} -Elektronen.

Für diese Teil-Untergruppe kann m_1 , entsprechend dem p_1 -Term der Alkalien, nur die zwei Werte $m_1 = \pm \frac{1}{2}$ annehmen. Sie ist daher im hier angenommenen Falle abgeschlossen mit $\overline{m}_1 = 0$ und $j = 0$.

b) Ein n_{21} - und ein n_{22} -Elektron.

Für die letztere Teil-Untergruppe kann entsprechend dem p_2 -Term der Alkalien, m_1 die vier Werte $\pm \frac{1}{2}$, $\pm \frac{3}{2}$ annehmen und diese sind mit den schon angegebenen Werten $m_1 = \pm \frac{1}{2}$ des ersten Elektrons beliebig kombinierbar, da sich die beiden Elektronen in verschiedenen Teil-Untergruppen befinden und daher nicht äquivalent sind¹⁾. Wir erhalten daher

$$\begin{aligned}\overline{m}_1 &= (-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}) + (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \\ &= \pm(\frac{3}{2} + \frac{1}{2}), \quad \pm(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}), \quad \pm(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}), \quad \pm(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}) \\ &= \pm 2, \quad \pm 1, \quad \pm 1, \quad 0, \quad 0.\end{aligned}$$

Man sieht daraus unmittelbar, daß sich die Terme in zwei Reihen mit $|\overline{m}_1| \leq 2$ und mit $|\overline{m}_1| \leq 1$ spalten. Diese entsprechen offenbar im feldlosen Falle zwei Termen:

einem Term mit $j = 2$
und einem Term mit $j = 1$.

c) Zwei äquivalente n_{22} -Elektronen.

Hier müssen die m_1 -Werte der beiden Elektronen gemäß unserer Regel verschieden sein und wir erhalten die möglichen Werte von \overline{m}_1 zu:

$$\begin{aligned}\overline{m}_1 &= \pm(\frac{3}{2} + \frac{1}{2}), \quad \pm(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}), \quad (\frac{3}{2} - \frac{3}{2}), \quad (\frac{1}{2} - \frac{1}{2}) \\ &= \pm 2, \quad \pm 1, \quad 0, \quad 0.\end{aligned}$$

1) Aus diesem Grunde müssen die Fälle $m_1 = +\frac{1}{2}$ für das erste, $m_1 = -\frac{1}{2}$ für das zweite Elektron und $m_1 = -\frac{1}{2}$ für das erste, $m_1 = +\frac{1}{2}$ für das zweite Elektron hier als verschieden gezählt werden. Vgl. Fußnote 1 auf S. 769.

Daher ergibt sich bei Abwesenheit des Magnetfeldes

ein Term mit $j = 2$
und ein Term mit $j = 0$.

Wir erhalten daher im ganzen bei der Viererschale fünf verschiedene p -Terme mit maximaler Hauptquantenzahl, davon zwei mit $j = 2$, einen mit $j = 1$ und zwei mit $j = 0$.

Über die Gruppierung dieser Terme hinsichtlich ihrer Größe und die Intervallverhältnisse können wir nichts aussagen. Dagegen können wir über die zu erwartenden Zeemanaufspaltungen dieser Terme bestimmte Angaben machen.

Durch Einsetzen der zu den angegebenen m_1 -Werten der einzelnen Elektronen gehörigen m_2 -Werte (die aus den Zeemanternen der Alkalien bei starken Feldern zu entnehmen sind), ergeben sich zunächst gemäß der Vorschrift (1) die durch die folgende Tabelle wiedergegebenen Zeemanaufspaltungen der fünf p -Terme der Viererschale in starken Feldern.

\bar{m}_1	- 2	- 1	0	1	2
\bar{m}_2	- 3, - 2	- 2, - 1, - 1	0, 0, 0, 0, 0	1, 1, 2	2, 3

Mittels der Summenregel, die von Landé auch auf Multipletts höherer Stufe angewendet wurde¹⁾, erhält man hieraus zur Bestimmung der Summe der g -Werte für die beiden Terme mit $j = 2$ (mit $\sum g_3$ bezeichnet) und des g -Wertes für den Term mit $j = 1$ in schwachen Feldern (mit g_1 bezeichnet) die Gleichungen

$$2 \sum g_3 = 2 + 3 = 5, \quad \sum g_2 + g_1 = 1 + 1 + 2 = 4.$$

Hieraus folgt

$$\sum g_3 = {}^5/2, \quad g_1 = {}^3/2.$$

Eine Prüfung dieser theoretischen Ergebnisse für die Viererschale ist am ehesten bei Pb möglich. Hier sind vier p -Terme aus den Beobachtungen sicher ermittelt worden, während die Existenz eines fünften p -Termes noch zweifelhaft ist²⁾. Bisher noch nicht veröffentlichte Messungen des Zeeman-Effektes einiger Bleilinien von E. Back machen es ferner sehr wahrscheinlich, daß den erstgenannten vier p -Termen die

¹⁾ A. Landé, Ann. d. Phys. 1925, 1. c.

²⁾ V. Thorsen, Naturwissenschaften 11, 78, 1923; W. Grotrian, ZS. f. Phys. 18, 169, 1923.

j -Werte (2, 2, 1, 0) zukommen und daß auch die g -Werte dieser Terme mit den theoretisch zu erwartenden im Einklang sind¹⁾.

Kehren wir nun wieder zur Diskussion der allmählichen Ausbildung der Achterschale zurück. Mittels des Reziprozitätssatzes, den wir auf die ganze Bohrsche Untergruppe mit $k = 2$ anwenden, die ja im abgeschlossenen Zustand sechs Elektronen enthält, können wir von den über die Viererschale gewonnenen Resultaten direkt zu der Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten der Sechterschale (vier Elektronen mit $k_1 = 2$) übergehen, wie sie z. B. bei O realisiert ist. Zu den Fällen a), b), c) der Viererschale sind offenbar im genannten Sinne die folgenden Fälle der Sechterschale konjugiert:

a) Vier äquivalente n_{22} -Elektronen (zwei leere Plätze in der n_{21} -Gruppe). Diese Teil-Untergruppe ist abgeschlossen; daher wie oben unter a) ein Term mit $j = 0$.

b) Ein n_{21} , drei äquivalente n_{22} -Elektronen (ein leerer Platz in der n_{21} -, ein leerer Platz in der n_{22} -Gruppe).

Wie oben ein Term mit $j = 2$

und ein Term mit $j = 1$.

c) Zwei äquivalente n_{21} , zwei äquivalente n_{22} -Elektronen (zwei leere Plätze in der n_{22} -Gruppe).

Die erste Teil-Untergruppe ist abgeschlossen. Wie oben

ein Term mit $j = 2$,

ein Term mit $j = 0$.

Wir hätten demnach auch hier, z. B. bei Sauerstoff, fünf p -Terme mit der kleinsten Hauptquantenzahl zu erwarten. Es sind bisher bei O und S nur drei solche Terme beobachtet worden, und zwar mit den

1) Diese Angaben wurden mir durch das Entgegenkommen von Herrn Back ermöglicht, der mir in seine Messungsresultate schon vor ihrer Veröffentlichung freundlichst Einsichtnahme gestattete. Hierfür möchte ich ihm auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen. Herr Back wird über seine Messungen in Verbindung mit der allgemeinen Frage der Termordnung des Bleispektrums demnächst an anderer Stelle berichten.

Anmerkung bei der Korrektur: Die Termordnung der Spektren von Blei und Zinn wurde inzwischen in einer Arbeit von Fr. Sponer weitergeführt, deren wichtigste Resultate in der Sitzung des Gauvereins Niedersachsen in Göttingen am 9. Februar vorgetragen wurden. Bei Zinn ergaben sich fünf p -Terme mit maximaler Hauptquantenzahl, deren j -Werte genau den theoretisch zu erwartenden entsprechen. Bei Blei stimmen die erhaltenen j -Werte der vier bekannten größten p -Terme mit den Angaben des Textes überein. Für die Existenz eines fünften p -Termes mit $j = 0$, wie er bei Zinn vorhanden ist, konnten auch bei Blei Anhaltspunkte gewonnen werden.

j -Werten 2, 1, 0¹⁾). Es muß abgewartet werden, ob sich noch zwei weitere p -Terme der betreffenden Hauptquantenzahl aus den Beobachtungen werden ermitteln lassen, oder ob unsere Regel in diesem Falle modifiziert werden muß.

Über die Fünferschale (3 Elektronen mit $k_1 = 2$) liegen noch keine Beobachtungen vor und wir wollen deshalb nur das Resultat der Diskussion angeben, daß gemäß unserer Regel diese Schale zu fünf p -Termen Anlaß geben sollte, davon ein Term mit $j = \frac{5}{2}$, drei Terme mit $j = \frac{3}{2}$, und ein Term mit $j = \frac{1}{2}$. Für die in den Röntgenspektren realisierte Siebenerschale folgt, wie bereits erwähnt, Alkalähnlichkeit der Terme.

Wir wollen hier keine weiteren Spezialfälle diskutieren, bevor vollständigeres Beobachtungsmaterial vorliegt, aber aus den angeführten Beispielen dürfte ersichtlich sein, daß unsere Regel die Frage nach den Realisierungsmöglichkeiten der einzelnen Schalen bei gegebener Anzahl von äquivalenten Elektronen in jedem Falle eindeutig zu beantworten erlaubt. Daß die so erhaltenen Resultate mit der Erfahrung im Einklang sind, ließ sich bisher allerdings nur in den einfachsten Fällen feststellen.

Im allgemeinen sei noch bemerkt, daß die hier durchgeführten Überlegungen, was den Übergang von starkem zu schwachem bzw. verschwindendem Felde betrifft, im Prinzip auf der Invarianz der statistischen Gewichte der Quantenzustände beruhen. Für das Bestehen eines Zusammenhangs des Problems des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit dem Korrespondenzprinzip, wie er von Bohr vermutet wurde, scheinen jedoch auf Grund der gewonnenen Resultate keine Anhaltspunkte vorhanden zu sein. Das Problem der näheren Begründung der hier zugrunde gelegten allgemeinen Regel über das Vorkommen von äquivalenten Elektronen im Atom dürfte wohl erst nach einer weiteren Vertiefung der Grundprinzipien der Quantentheorie erfolgreich angreifbar sein.

Hamburg, Institut für theoretische Physik.

¹⁾ J. J. Hopfield, *Astrophys. Journ.* **59**, 114, 1924; O. Laporte, *Naturw.* **12**, 598, 1924. Vgl. auch A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, 4. Aufl., 1924, 8. Kap., S. 598 und 599.