

Zustände lediglich auf den Grenzen der Elementarbereiche liegen, während das Innere der Bereiche von Phasenpunkten frei bleibt. Diese gequantelten Zustände sind vor allen übrigen Möglichkeiten als stationäre Zustände des Systems ganzzahlig hervorgehoben; sie schließen sich nicht stetig aneinander, sondern bilden ein Netzwerk. In den zugehörigen Bahnen bewegt sich ein Elektron dauernd und widerstandslos, das heißt ohne auszustrahlen; das Elektron ist quantentheoretisch gegen Ausstrahlung sozusagen immunisiert. Der Phasenraum, als Mannigfaltigkeit aller denkbaren, auch der nichtstationären Zustände, ist von den Bildkurven der stationären Bahnen maschenartig durchzogen. Die Größe der Maschen ist durch das Plancksche h bestimmt.

§ 4.

Die Bohrsche Theorie der Balmerreihe.

Wir machen in jeder Hinsicht die einfachsten Annahmen: **Punktförmiger Kern** von der Ladung $+E$, punktförmiges Elektron von der Ladung $-e$; **Masse** des Kerns unendlich groß gegen die **Masse m des Elektrons**; also „**Einkörperproblem**“ statt des eigentlichen „**Zweikörperproblems**“; **Gültigkeit des Coulombschen Gesetzes**, **Gültigkeit der gewöhnlichen (vorrelativistischen) Mechanik**; **kreisförmiger¹⁾ Umlauf** des Elektrons um den Kern, das Elektron als einfacher „**Rotator**“. Zu diesen Annahmen ist folgendes zu bemerken: Für Wasserstoff ist speziell $E = e$; die Rechnung mit E empfiehlt sich, um auch den Fall von He^+ und Li^{++} (vgl. den ersten Paragraphen dieses Kapitels, Nr. 3 und 5) einzuschließen. Die Annahme unendlich großer Kernmasse ist selbst für Wasserstoff eine gute Annäherung [nach früherem ist, vgl. auch Gl. (16) des folgenden Paragraphen, $m:m_{\text{H}} = 1:1847$]; sie wird aber im folgenden Paragraphen fallen gelassen werden.

Die Bahn des Elektrons wird durch zwei Bedingungen festgelegt, eine klassische und eine quantentheoretische. Die klassische verlangt Gleichgewicht zwischen äußeren und Trägheitskräften. Die Trägheitskraft der Kreisbewegung ist die Zentrifugalkraft:

$$\frac{mv^2}{a} = mv\omega = ma\omega^2$$

¹⁾ Es sei bemerkt, daß Bohr schon in seiner ersten Arbeit, Phil. Mag. 26 (1913), allgemeiner von Ellipsenbahnen spricht; vgl. hierzu § 7.

($v = a\omega$ ist die Lineargeschwindigkeit, ω die Winkelgeschwindigkeit des umlaufenden Elektrons, a der Bahnradius). Als einzige äußere Kraft wirkt die Coulombsche Anziehung

$$\frac{eE}{a^2}.$$

Daher die Bedingung der klassischen Theorie:

$$ma\omega^2 = \frac{eE}{a^2}$$

oder

$$(1) \quad ma^3\omega^2 = eE.$$

Die quantentheoretische Bedingung ist die Gleichung für das Impulsmoment des Rotators¹⁾ $2\pi p = nh$ [vgl. Gl. (18) im vorangehenden Paragraphen].

Das Impulsmoment p drückt sich in unseren jetzigen Bezeichnungen so aus:

$$p = mva = ma^2\omega.$$

Daher die quantentheoretische Bedingung:

$$(2) \quad ma^2\omega = \frac{nh}{2\pi}.$$

Durch Division von (1) und (2) folgt

$$(3) \quad v = a\omega = \frac{2\pi eE}{nh}.$$

Durch Einsetzen in (2) erhält man:

$$(4) \quad a = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e E}, \quad \omega = \frac{8\pi^3 m e^2 E^2}{n^3 h^3}.$$

Wir fügen noch den Wert der Umlaufzeit τ hinzu:

$$(4a) \quad \tau = \frac{2\pi}{\omega} = \frac{n^3 h^3}{4\pi^2 m e^2 E^2}.$$

¹⁾ Bemerkenswerterweise ist die Quantenbedingung für den Rotator schon vor Bohr von J. W. Nicholson [Monthly Notices 72 (1912), vgl. insbesondere S. 679] aufgestellt und für die Deutung gewisser solarer und Nebellinien verwertet worden. Da Nicholson aber die ausgestrahlte Frequenz nicht wie Bohr quantentheoretisch bestimmt, sondern der mechanischen Frequenz gleichsetzt, ist seine Theorie von der Bohrschen weit verschieden.

Dank unserer zwei Bedingungen sind also die zwei Unbekannten a und ω bzw. τ bestimmt. Beide zusammen verlangen, daß sich das Elektron nur auf gewissen „gequantelten“ Kreisen bewegen kann, einem 1., 2. . . . n ten . . . „Bohrschen Kreise“. n ist die „Quantenzahl“ der Bahn. Die Radien der Kreise verhalten sich wie die Quadrate der Quantenzahlen:

$$(5) \quad a_1 : a_2 : \dots a_n = 1^2 : 2^2 : \dots n^2.$$

Die Umlaufzeiten der Bohrschen Kreise verhalten sich wie die Kuben der Quantenzahlen:

$$(6) \quad \tau_1 : \tau_2 : \dots \tau_n = 1^3 : 2^3 : \dots n^3.$$

Um die Analogie mit dem Planetensystem hervortreten zu lassen und um die spätere Verallgemeinerung auf elliptische Bahnen vorzubereiten, fassen wir unsere bisherigen Ergebnisse in der Form der Keplerschen Gesetze zusammen:

Erstes Keplersches Gesetz: Der Planet bewegt sich auf einem Kreise, in dessen Mittelpunkt die Sonne steht. Es gibt eine diskrete unendliche Anzahl von Bahnkreisen; der Radius des n ten derselben wird durch die Quantenzahl n bestimmt.

Zweites Keplersches Gesetz: Der Radiusvektor von der Sonne nach dem Planeten beschreibt in gleichen Zeiten gleiche Flächen. Die Flächenkonstante des n ten Bahnkreises (proportional unserem Impulsmomente p) wird durch das n fache des Planckschen Wirkungsquantums h gegeben.

Drittes Keplersches Gesetz: Die Quadrate der Umlaufzeiten verhalten sich wie die Kuben der Bahnradien. Nach (6) und (5) ist nämlich die Umlaufzeit proportional n^3 , der Bahnradius proportional n^2 .

Für Wasserstoff ist, wie bemerkt, $E = e$. Der Radius des ersten Bohrschen Kreises beim Wasserstoff wird also nach (4):

$$(7) \quad a_1 = \frac{h^2}{4 \pi^2 m e^2}.$$

Wir bestimmen ferner die Geschwindigkeit v_1 im ersten Bohrschen Kreise und teilen sie durch die Lichtgeschwindigkeit c . Das Verhältnis v_1/c nennen wir α . Nach (3) ergibt sich

$$(8) \quad \alpha = \frac{v_1}{c} = \frac{2 \pi e^2}{ch}.$$

Mit den Zahlenwerten¹⁾ $e = 4,77 \cdot 10^{-10}$, $e/m = 1,77 \cdot 10^7 \cdot c$, $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ (vgl. S. 41) berechnet sich

$$(9) \quad a_1 = 0,532 \cdot 10^{-8} \text{ cm}, \quad \alpha = 7,29 \cdot 10^{-3}, \quad \alpha^2 = 5,31 \cdot 10^{-5}.$$

Der Wert von α wird — als Konstante der Feinstruktur — für das 6. Kapitel maßgebend sein. Aus dem Werte von a_1 ergibt sich als Durchmesser $2a_1$ des Wasserstoffatoms in seinem „Normalzustande“ die Größenordnung 10^{-8} cm, entsprechend den Vorstellungen, die man auf anderen Wegen (kinetische Gastheorie usw.) von den Atomgrößen gewonnen hat.

Wir berechnen nun die Energie des Elektrons in seinen verschiedenen Bahnen und begründen bei dieser Gelegenheit, weshalb wir soeben die erste Bahn als den Normalzustand des Atoms bezeichneten. Die Kernladung bezeichnen wir dabei wieder mit E . Die Energie setzt sich aus potentieller und kinetischer Energie zusammen. Die potentielle Coulombsche Energie ist mit Rücksicht auf (4)

$$(10) \quad E_{pot} = -\frac{eE}{a} = -\frac{4\pi^2 m e^2 E^2}{n^2 h^2}.$$

Das negative Vorzeichen weist auf Anziehung hin. Bei Abstoßung würden wir, indem wir das Elektron vom Unendlichen her dem Kern nähern, Energie aufwenden müssen, wie bei einer zu spannenden Feder; dies würde dem positiven Vorzeichen entsprechen. Bei Anziehung gewinnen wir dementsprechend Energie, haben also negative Energie aufzuwenden.

Allgemein gilt im Coulombschen Felde die Regel (vgl. Zusatz 5 am Schlusse des Buches)

$$(11) \quad E_{kin} = -\frac{1}{2} E_{pot}.$$

Wir bestätigen diese Regel hier unmittelbar. Mit Rücksicht auf (3) ist nämlich

$$(12) \quad E_{kin} = \frac{m}{2} v^2 = \frac{2\pi^2 m e^2 E^2}{n^2 h^2},$$

¹⁾ Hier und im folgenden ist e in elektrischen („elektrostatischen“) Einheiten gemessen gedacht, wie aus dem obigen Ansatz für die Coulombsche Kraft hervorgeht. Nach der Schlußbemerkung im 1. Kapitel, § 3, mußten daher die am Ende von § 2 des 1. Kapitels angegebenen Werte von e und von e/m mit $c = 3,00 \cdot 10^{10}$ multipliziert werden.

was in der Tat nach Gl. (10) identisch ist mit der halben negativen potentiellen Energie. Bezeichnet W den konstanten Wert der Gesamtenergie, so ist nach (10) und (12)

$$(13) \quad W = E_{kin} + E_{pot} = -\frac{2\pi^2 m e^2 E^2}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Als Ergänzung zu unserem **dritten Keplerschen Gesetz** können wir etwa hinzufügen: Die **Energiekonstanten** der verschiedenen Bahnen **verhalten sich umgekehrt** wie die **Quadrate der zugehörigen Quantenzahlen**.

Unsere **Zählung** der Energie bringt es mit sich, daß wir der **unendlich fernen Bahn** die Energie Null beilegen. Dies hat zur Folge, daß die Energiekonstante für alle endlichen Bahnen **negativ ausfällt**. Da es weiterhin nur auf **Energiedifferenzen** ankommt, macht das negative Vorzeichen durchaus keine Schwierigkeit, trotzdem es dem Wesen des Energiebegriffs zu widersprechen scheint. Man würde aber sofort zu einem positiven Energiewerte gelangen, wenn man wirklich die Gesamtenergie des bewegten Elektrons berechnen, also außer der potentiellen und kinetischen auch zum Beispiel die im Felde des Elektrons enthaltene **Eigenenergie** mitzählen würde. Diese ist nach den Anschauungen der Relativitätstheorie (vgl. S. 53) einfach gleich mc^2 , also gleich einem Betrage, der die übrigen Energiebestandteile um ein Vielfaches übertreffen und das Vorzeichen ins Positive verwandeln würde. Ebenso könnte man die noch erheblich größere positive **Eigenenergie** des Kernes mitrechnen. Wegen des konstanten Wertes dieser **Eigenenergien** fallen dieselben aber bei der Bildung von **Energiedifferenzen** natürlich fort und werden daher bequemer von Anfang an fortgelassen.

Den algebraisch kleinsten Wert besitzt unsere Energiekonstante W auf der ersten Bahn. Nennen wir ihn W_1 , so ist auf der 2., 3. Bahn $W_2 = \frac{1}{4} W_1$, $W_3 = \frac{1}{9} W_1$. Diese Beträge sind $> W_1$, wegen $W_1 < 0$. Das Elektron kann also nur unter **Energiezufuhr** von einer inneren auf eine äußere Bahn gehoben werden. Es kann unter **Energieabgabe** von einer äußeren **nach einer inneren Bahn** herunterfallen. Die innerste Bahn ist daher die **stabilste** und stellt, wie wir sagten, den **Normalzustand** des umlaufenden Elektrons dar. In der Regel befindet sich das Wasserstoffatom in diesem „**unangeregten**“ Zustände. Alle übrigen Zustände, bei denen das Elektron eine äußere Bahn beschreibt, heißen „**angeregte**“ Zustände. Die erforderliche **Energiezufuhr** kann dem Atom elektrisch oder thermisch,

durch Elektronenstoß oder durch Zusammenstoß mit anderen Atomen, mitgeteilt werden.

Die Gesamtheit der angeregten und unangeregten Zustände stellt nach den Grundsätzen der Quantentheorie eine diskrete Reihe von Möglichkeiten dar. Insofern weicht unser atomares Planctensystem entscheidend von dem solaren ab¹⁾. Unser System weicht aber auch entscheidend von der klassischen Elektrodynamik ab. Nach dieser strahlt nämlich ein Elektron, wie wir im 1. Kap., § 5 sahen, Energie aus, wenn es beschleunigt wird. Auch die gleichförmige Rotation ist eine beschleunigte Bewegung (wegen Änderung der Geschwindigkeitsrichtung bei gleichbleibender Geschwindigkeitsgröße). Die Quantentheorie muß aber ihre stationären Bahnen als strahlungsfrei postulieren (vgl. den Schluß des vorigen Paragraphen). Insbesondere für die unangeregte Grundbahn ist dies ohne weiteres einleuchtend: In der Tat würde anderenfalls das Atom seine Energie in kürzester Frist verlieren; wir hätten überhaupt keine permanenten, unveränderlichen Atome.

Auch die Strahlung ist, wie das übrige Verhalten der Atome, nach der Quantentheorie ein diskontinuierlicher Vorgang. Der kontinuierliche Energieabfall, wie ihn die klassische Theorie lehrt, wird von der Quantentheorie ersetzt durch einen gebrochenen Linienzug. Der Linienzug läuft horizontal, solange sich das Atom in einem stationären, gequantelten Zustande befindet; er sinkt um ein endliches Stück herab, wenn das Atom aus einem angeregten in einen gequantelten Zustand geringerer Energie, im besonderen in den Grundzustand übergeht. Nach welchem Gesetz findet diese diskontinuierliche Energieabnahme statt?

Hierauf antworten die lichtelektrischen Erfahrungen. Diese wurden zusammengefaßt im Einsteinschen Gesetz (vgl. 1. Kap., § 6) und wurden erweitert zu dem Bohrschen Ansatz für die spektrale Emission [ebenda, Gl. (6)]

$$(14) \quad h\nu = W_a - W_e.$$

Diese Gleichung besagt: Wenn das Atom aus dem Anfangszustande von der Energie W_a übergeht in den Endzustand von der kleineren

¹⁾ Es ist schwer, bei dieser Gegenüberstellung die Titius-Bodesche Regel nicht zu erwähnen. Diese behauptet bekanntlich, daß zwischen den Bahnradien der Planeten eine einfache arithmetische Beziehung angenähert gelte; wir lehnen es aber ab, hierin einen Ausfluß der Quantentheorie zu sehen und jene Regel mit unseren Gesetzen für die diskreten Atombahnen zu vergleichen.

Energie W_e , so wird der Energieüberschuß ausgestrahlt in Form einer monochromatischen Lichtwelle, deren Schwingungszahl ν eben durch vorstehende Gleichung bestimmt ist. Jeder derartige Übergang hat also eine wohldefinierte Lichtemission zur Folge und wird beobachtet als scharfe Spektrallinie. Wie sich dabei der Umsatz der frei gewordenen Atomenergie in Lichtenergie vollzieht, bleibt im Grunde dunkel. Wir werden zwar diesen Vorgang im fünften Kapitel vom Standpunkte der Maxwell'schen Theorie aus näher ins Auge fassen und Folgerungen über die Polarisation der entstehenden Lichtwelle daraus ableiten; aber die Gl. (14) wird dabei nicht bewiesen, sondern zugrunde gelegt. Wie wir schon früher beim Einsteinschen Gesetz betonten, ist ihre Ableitung aus den Vorstellungen des kontinuierlichen elektromagnetischen Feldes unmöglich.

In Gl. (14) tragen wir den Energiewert (13) ein. Um sogleich von der Schwingungszahl ν (sec^{-1}) zu der Wellenzahl ν (cm^{-1}) überzugehen, dividieren wir Gl. (14) rechterhand durch c [vgl. S. 85, Gl. (6)]. Für die Endbahn sei die Quantenzahl n , für die Anfangsbahn $m > n$. Es entsteht:

$$(15) \quad \nu = R \left(\frac{E}{e} \right)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

mit der Abkürzung

$$(16) \quad R = \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3}.$$

Da für das Wasserstoffatom $E = e$ ist, so ergibt sich aus (15) genau die Balmer'sche Serie in ihrer allgemeinen Form (9) von S. 88 und für R die Bedeutung der Rydbergkonstanten. Für andere wasserstoffähnliche Atome (He^+ , Li^{++} usw.) ist $E = Ze$, wo Z wie früher die Kernladungszahl oder die Ordnungszahl des Atoms bedeutet. Für solche Atome ergibt sich aus (15) entsprechend:

$$(17) \quad \nu = RZ^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right).$$

Der durchschlagende Erfolg der Bohrschen Theorie gründet sich aber nicht nur auf die Herleitung der Balmer'schen Formel, sondern namentlich auf die zahlenmäßige Berechnung der darin vorkommenden Konstanten R . Die universelle Natur dieser Konstanten war schon vor Bohr sicher und ihre Darstellbarkeit durch h und die Elektronendaten insbesondere von A. E. Haas¹⁾ wahr-

¹⁾ Sitzungsber. Wiener Akad. März 1900.

scheinlich gemacht worden. Aber erst die Bohrsche Theorie hat durch die Beziehung (16) volles Licht gebracht. Rechnen wir mit den Daten von S. 108:

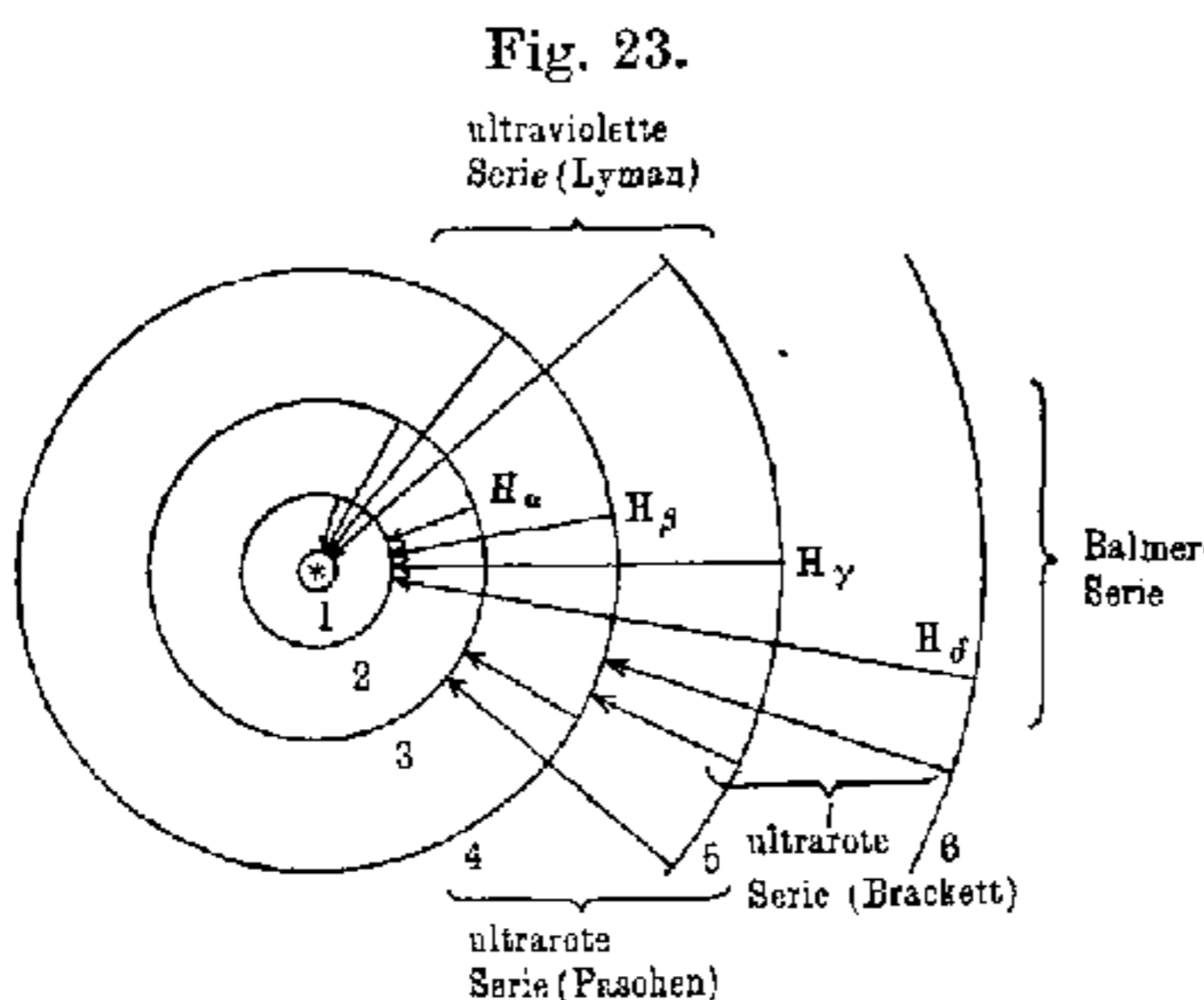
$$e = 4,77 \cdot 10^{-10}, \quad e/m = 1,77 \cdot 10^7 \cdot c, \quad h = 6,55 \cdot 10^{-27},$$

so folgt:

$$(18) \quad R = 1,09 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}.$$

Dieser Wert von R stimmt, bis auf die letzte nicht mehr ganz sichere Ziffer, mit dem Erfahrungswerte in Gl. (2) von S. 84 $R = 109678$ überein. Die Bohrsche Theorie wird dadurch aufs eindrucksvollste bestätigt.

Man wird nun weiterhin den Sachverhalt umkehren und die theoretische Formel der Rydbergschen Konstanten benutzen, um eine der darin eingehenden Daten e , m oder h zu korrigieren. In der Tat kennen wir die Rydbergsche Zahl mit einer Genauigkeit, wie wir sie bei den Messungen von e , e/m oder h nie zu erreichen hoffen können. Wir werden dadurch auf das Problem der spektroskopischen Einheiten geführt, das wir allerdings erst lösen können nachdem wir im folgenden Paragraphen die Theorie der Rydbergschen Konstanten vertieft haben werden. Das Problem ist: Die universellen Konstanten e , e/m und h zu berechnen



aus rein spektroskopischen Daten mit „spektroskopischer Genauigkeit“.

In Fig. 23 fassen wir die Bohrsche Theorie nochmals anschaulich zusammen. Die ultraviolette Lymanserie ($n = 1$), die sichtbare Balmerserie ($n = 2$), die ultrarote Paschen-Ritzsche Serie ($n = 3$) und die noch röttere

Brackett-Serie sind durch die Pfeile der zugehörigen Elektronenübergänge angedeutet. Daß Fig. 23 wegen des „Auswahlprinzips“ einer Korrektur bedarf (Ellipsenbahnen statt Kreisbahnen), werden wir im 5. Kap., § 1 begründen. Die Figur zeigt, ebenso wie die Rechnung [Gl. (4) dieses Paragraphen], das starke Anwachsen der Größe des Wasserstoffatoms mit der Größe der Quantenzahl n ;

die Bahnradien für $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ verhalten sich nach Gl. (5) wie $1^2 : 2^2 : 3^2 : 4^2 : \dots$. Bohr¹⁾ sah darin eine Erklärung der Tatsache, daß die höheren Glieder der Balmerreihe selbst in hoch-evakuierten Röhren meist nicht beobachtet werden, sondern nur von Nebelsternen her bekannt sind. Er argumentierte so: Der mittlere Abstand der Atome (im wesentlichen ihre freie Weglänge) muß größer sein als der Durchmesser der **äußeren Bahn des Elektrons** bei der Erzeugung der **Spektrallinie**, damit diese Linie bei der betreffenden Gasdichte **emittiert** werden kann. Für die 33. Linie der Balmerreihe würde jener Abstand größer sein müssen als $1,2 \cdot 10^{-5}$ cm, was einem Gasdruck kleiner als 0,02 mm Quecksilber entsprechen würde. Es schien sich auf diese Weise die Möglichkeit zu ergeben, eine obere Grenze für den Druck des Wasserstoffgases in Nebelsternen zu finden, welche die Balmerreihe ausstrahlen.

Indessen machen neuere Erfahrungen, wie J. Franck²⁾ hervorhebt, diese Auffassung samt ihrer kosmologischen Folgerung zweifelhaft. Für das Erscheinen der höheren Serienlinien kommt es vor allem darauf an, daß dem Atom die nach dem $h\nu$ -Gesetz erforderliche Anregungsenergie der fraglichen Linien zugeführt wird. Bei nicht ganz kleinem Druck kann aber wegen der häufigen Zusammenstöße **keine große Energie in dem anregenden Elektron angesammelt werden; es sei denn, daß die Zusammenstöße ohne Energieverlust erfolgen**, wie in He, N₂ und anderen Gasen von **geringerer Elektronenaffinität**. Unter solchen Umständen (z. B. sehr wenig H₂ in He von beispielsweise 40 mm Druck) werden trotz geringer freier Weglänge und häufigen Bahnstörungen die Serienlinien in großer Vollständigkeit emittiert.

Auch der S. 82 gerühmte und durch Fig. 18 dargestellte Linienreichtum der Absorptionsserien erklärt sich ähnlich: In dem zur Absorption gelangenden Lichtbündel sind alle Wellenlängen und daher auch alle Energiemengen $h\nu$ enthalten. Daher erscheinen alle Absorptionslinien auf einmal.

In Fig. 23 sind die verschiedenen Kreisbahnen in einer Ebene gezeichnet. Das ist natürlich willkürlich. Die Lage der Bahnen im Raum ist bisher undefiniert und übrigens für das Problem der Spektrallinien belanglos, da es bei diesem nur auf die Energieunterschiede der Bahnen ankommt. Wir werden im letzten Paragraphen dieses Kapitels über die Möglichkeit sprechen, die Wasserstoffbahnen im Raum zu orientieren, sie „räumlich zu quanteln“.

¹⁾ Phil. Mag. 26, 9 (1913).

²⁾ Zeitschr. f. Phys. 1, 1 (1920).