

CH. H. MÜNTZ.

Bau und Spektrum des H_2^+ -Jons.

Budowa i widmo jonu H_2^+ cząstki wodoru.

Einleitung.

In seiner Theorie der Spektrallinien hat Herr N. Bohr¹⁾ ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung des inneren Baus von Atomen und Molekeln gegeben, und in zahlreichen Fällen (Zweikörperprobleme) konnte dadurch ein vollkommen befriedigender Aufschluss über den dynamischen Ursprung der Einzellinien in verschiedenen empirischen Spektren gewonnen werden.

Gleichwohl ist es bis heute noch nicht gelungen, den Bau auch nur der einfachsten Elementarmolekeln einwandfrei festzulegen, und jeder günstige Ansatz in dieser Richtung wäre schon als neue Bestätigung der Bohrschen Theorie sehr erwünscht.

Wir unternehmen es hier, zunächst für den ersten sich so bietenden Fall des H_2^+ -Jons, die Untersuchung durchzuführen; in einer späteren Arbeit soll in gleicher Weise auch die volle H_2 -Molekel behandelt werden. Wir gehen dabei von der auch sonst üblichen Hypothese aus, dass — ähnlich wie etwa bei Kristallen — die Atome und Molekeln, ob ionisiert oder nicht, jedesmal unter normalen Verhältnissen ganz bestimmte Formen besitzen, deren Aufsuchung das Wesen des betreffenden Problems ausmacht, während die absolute Grösse dieser Formen sich nach quantentheoretischen Bedingungen regelt. Die Konstanz der Form ist aber beim allgemeinen n -Körperproblem (unter Einwirkung von Gravitation, Elektrizität usw.), wie Verfasser in einer demnächst erscheinenden Abhandlung beweisen konnte, nur für die folgenden drei Bewegungsarten — relativ zum ruhenden Schwerpunkt — möglich:

a) gleichförmige räumliche Drehung um eine feste Axe;

¹⁾ Phil. Magaz., 1913.

b) ebene Keplerbewegung, bei denen stets die gleichen Konfigurationen ähnliche Kegelschnitte von beliebiger Exzentrizität ϵ beschreiben: die Fälle aperiodischer Bewegung ($\epsilon \geq 1$) führen dabei zum Zerfall des Systems und müssen so für uns ausscheiden, im übrigen genügt es zur Bestimmung der gesuchten Formen, den Kopernikanischen Spezialfall der gleichförmigen ebenen Drehung um den Schwerpunkt ($\epsilon = 0$) zu nehmen, umso mehr als dies nach den Untersuchungen von Herrn Sommerfeld¹⁾ wenigstens im Groben auf die gleichen Spektrallinien führt, wie sie die allgemeineren Bewegungen liefern;

c) Bewegung auf festen Geraden gemäss den schon bei $n=2$ geltenden Gesetzen, sodass hierbei entweder ein Zerfall des Systems erfolgt, oder ein neutralisierender Zusammenstoss aller seiner Teile — beide Möglichkeiten sind wieder physikalisch unbrauchbar.

Nur die Fälle a) und b) sind für die Fragen des Molekelbaus wesentlich. Durch Aufstellung der wirkenden — hier übrigens rein elektrischen, da die Gravitation daneben praktisch verschwindet — Zentripetalkräfte erhält man dabei jedesmal ein unabhängiges System von algebraischen Gleichungen, deren Auflösung die gewünschten Formen liefert; die Bohrsche Theorie ergibt daraufhin die zugehörigen Spektrallinien, deren Wellenlängen direkt mit denjenigen der Erfahrung verglichen werden können. Die Übereinstimmung in dem hier betrachteten Falle des H_2^+ — Jons scheint uns eine recht hohe zu sein; ein nicht geringer Teil des bislang mathematisch unaufgelösten sogen. zweiten H — Spektrums (von Hasselberg, Watson, Lyman u. a. m.: vgl. Kayser: „Handbuch der Spektroskopie“, Bd. V, Leipzig 1912) wird dadurch hinreichend erklärt; die Heranziehung der vollen H_2 — Molekel erlaubt dann eine noch sehr viel vollständigere Deutung.

§ 1. Das Modell von Sommerfeld.

Nach den heute allgemein angenommenen Vorstellungen besteht das H — Atom aus zwei Teilen: einem Kern von der Masse und Ladung:

$$m_H = 1,650 \cdot 10^{-24} \text{ g}, e_H = +e = 4,774 \cdot 10^{-10} \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{1/2} \text{ sec}^{-1}, \quad (1)$$

und einem Begleitelektron, mit den Daten:

$$m_E = 0,903 \cdot 10^{-27} \text{ g}, e_E = -e. \quad (2)$$

Bei einer zweifach ionisierten Molekel H_2^{++} hätte man es allein mit den sich abstossenden beiden Kernen zu tun; an irgendwelche Stabilität wäre

¹⁾ „Atombau und Spektrallinien“, Braunschweig 1921, Kap. 4, § 5.

dabei natürlich nicht zu denken. Das elektrische Dreikörperproblem des einfachen H_2^+ — Ions aber — zwei Kerne und ein Elektron — hat tatsächlich zwei verschiedene stabile Lösungen von konstanter Form, entsprechend den Fällen a), b) der Einleitung.

Der erste Fall ist bereits von Herrn Sommerfeld in der Literatur betrachtet worden¹⁾, allerdings unter Voraussetzung ruhender Kerne, was der Annahme:

$$m_H : m_E = \infty, \quad (2a)$$

entspricht, worauf das Elektron symmetrisch und gleichförmig um die feste Verbindungsaxe der Kerne kreisen kann.

Lässt man genauigkeitshalber jene Vereinfachung fallen, so ergeben sich zur Bestimmung der gesuchten Konfiguration, für den ruhenden Schwerpunkt als Nullpunkt, die z — Axe als feste Axe der Drehung und eine mitbewegte x — Axe in der Ebene der drei Körper, die folgenden Gleichungen:

$$m_1 = m_2 = m_H, m_3 = m_E; e_1 = e_2 = e_H = +e, e_3 = e_E = -e; \quad (3)$$

$$x_1 = x_2, z_1 = -z_2, z_3 = 0; r_{13}^2 = r_{23}^2 = (x_1 - x_3)^2 + z_1^2;$$

$$m_H x_1 \omega^2 = e^2 (x_1 - x_3) r_{13}^{-3};$$

$$2m_H x_1 + m_E x_3 = 0;$$

$$e^2 z_1 r_{13}^{-3} - \frac{1}{2} e^2 z_1^{-2} = 0,$$

wobei ω die konstante Winkelgeschwindigkeit bedeutet.

Zu diesen Gleichungen kommt noch, als quantentheoretische Ergänzung, die zuerst von Herrn Nicholson²⁾ aufgestellte Bedingung für gleichförmig rotierende Systeme:

$$2\pi I \omega = nh; n = 1, 2, 3, \dots; h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ erg. sec.}, \quad (3a)$$

worin I das Trägheitsmoment bedeutet und h das elementare Wirkungsquantum von Planck ist; im gegebenen Falle hat man:

$$I = 2m_H x_1^2 + m_E x_3^2. \quad (3b)$$

Schreibt man zur Abkürzung:

$$m_E = m, m_E : m_H = 1 : 1846,9 = \mu, \sqrt[3]{16} - 1 = \alpha^2, \quad (3c)$$

so ergibt sich zur Lösung von (3) — (3c):

¹⁾ l. c., p. 514.

²⁾ Monthly Notices, 1912.

$$r_{13} = \sqrt[3]{4} z_1; x_1 - x_3 = \alpha z_1; z_1 = \left(1 + \frac{\mu}{2}\right) n^2 h^2 : 2 \alpha^4 \pi^2 m e^2; \quad (4)$$

$$x_1 = \mu n^2 h^2 : 4 \alpha^3 \pi^2 m e^2; x_3 = -n^2 h^2 : 2 \alpha^3 \pi^2 m e^2;$$

$$I = \left(1 + \frac{\mu}{2}\right) n^4 h^4 : 4 \alpha^6 \pi^4 m e^4; \omega = 2 \alpha^6 \pi^3 m e^4 : \left(1 + \frac{\mu}{2}\right) n^3 h^3.$$

Die kinetische Energie des gesamten Systems ist:

$$K_A = \alpha^6 \pi^2 m e^4 : 2 \left(1 + \frac{\mu}{2}\right) n^2 h^2, \quad (4a)$$

die potentielle, abgesehen von einer gleichgültigen additiven Konstanten:

$$P_A = \frac{e^2}{2 z_1} - \frac{2 e^2}{r_{13}} = -\frac{\alpha^2 e^2}{2 z_1} = -2 K_A, \quad (4b)$$

die Gesamtenergie also (die nur thermodynamisch wesentliche Fortschreitungsenergie des ganzen Systems braucht hier nicht beachtet zu werden):

$$E_A = K_A + P_A = -K_A = -\alpha^6 \pi^2 m e^4 : 2 \left(1 + \frac{\mu}{2}\right) n^2 h^2. \quad (4c)$$

Der entsprechende Bohrsche Ausdruck beim H -Atom ist:

$$E_H = -2 \pi^2 m e^4 : (1 + \mu) n^2 h^2, \quad (4d)$$

sodass man hat:

$$E_A : E_H = \alpha^6 (1 + \mu) : 4 \left(1 + \frac{\mu}{2}\right). \quad (4e)$$

Die Entstehung der Spektrallinien hat man nach Einstein-Bohr durch die direkt proportionale Verwandlung freiwerdender Energien in Schwingungszahlen des Äthers zu erklären, sobald das System aus einem seiner quantentheoretisch stabilen Zustände in einen anderen ebensolchen übergeht. Für das H -Atom erhält man so, wenn allgemein

$$\nu = \bar{\lambda}^{-1} \quad (5)$$

die reziproken Wellenlängen bedeutet:

$$\nu_H = H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right); n, n' = 1, 2, 3, \dots; H = 109678 \text{ cm}^{-1}; \quad (5a)$$

entsprechend muss jetzt also für das betrachtete Jonsystem sein:

$$\nu_A = A \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right); A : H = E_A : E_H, \quad (5b)$$

d. h. wegen (4e) und (3c):

$$A = 109678 \cdot \frac{1}{4} (\sqrt[3]{16} - 1)^3 \cdot \left(1 + \frac{1}{3694,8}\right) = 96289,2. \quad (5c)$$

Herr Sommerfeld (l. c.) nimmt für den Normalzustand sowohl der H_2 -Molekel wie des H_2^+ -Jons (bei ruhenden Kernen) durchweg $n=2$ an, untersucht die zugehörigen Energien und weist das Resultat als unbrauchbar ab. Viel eher aber müsste man wohl an eine passende statistische Verteilung auf die verschiedenen Quantenzahlen denken, und es lässt sich dann die Realität der betrachteten Form am ehesten auf Grund der aus (5b) und (5c) folgenden Wellenzahlen ν_A prüfen, die man mit denjenigen des empirischen zweiten H -Spektrums vergleichen kann. Zur Abkürzung schreiben wir:

$$\frac{A}{n^2} = A_n, \quad \frac{H}{n^2} = H_n \text{ usf.}; \quad (6)$$

es entsteht dann die folgende Tabelle.

I.

Transformierte Energie $E^{(1)}$: $A_2 - A_4$; $A_2 - A_5$; $A_2 - A_6$; ...

Zugehörige Wellenzahl ν : 18054,2; 20220,7; 21397,6; 22107,2;

Wellenlänge $\bar{\lambda} = \nu^{-1}$ in Angström-Einheiten:

$$10^8 \bar{\lambda} = \lambda: 5538,88; 4945,45; 4673,42; 4523,41;$$

Nächstes empirisches λ' : 5537,67; 4945,07; 4673,26; 4523,37;

(Fortsetzung) ν : 22567,8; 22883,5; 23109,4; 23276,5;

λ : 4431,09; 4369,96; 4327,24; 4296,18;

λ' : 4431,61; 4367,96; 4328,04; 4295,67;

ν : 23403,6; 23502,5; 23581,0; 23644,3; 23696,2; 23739,1;

λ : 4272,85; 4254,87; 4240,70; 4229,35; 4220,09; 4212,46;

λ' : ? ; 4253,48; 4242,73; 4228,94; 4219,69; 4212,67;

ν : 23775,1; 23805,6; 23831,6; 23854,0; 23873,4; 23890,3;

λ : 4206,08; 4200,69; 4196,11; 4192,17; 4188,76; 4185,80;

λ' : 4206,26; 4201,15; 4195,82; 4194,33; 4188,42; 4182,33;

ν : 23905,1; 23918,2; 23929,9; 23940,2; 23949,5; 23957,8;

λ : 4183,21; 4180,92; 4178,87; 4177,07; 4175,45; 4174,01;

λ' : 4181,52; 4180,30; 4178,98; 4177,11; 4175,33; 4174,51;

ν : 23965,3; 23972,1; 23978,3;

λ : 4172,70; 4171,52; 4170,44;

λ' : ? ; 4171,45; 4170,66;

¹⁾ Zur Einfachheit sofort in Wellenzahlen angegeben.

Wenn man bedenkt, dass die Abweichungen in den empirischen Angaben der Einzelautoren bei dem hier im Frage kommenden sichtbaren Gebiet mitunter bis zu 2Å und drüber betragen, durchschnittlich aber nahezu 1Å erreichen, so kann man die obigen Differenzen zwischen Theorie und Erfahrung—wir benutzen fast durchweg die zuverlässigeren Zahlen von Watson, ausser in den nicht seltenen Lücken bei demselben—keineswegs als irgendwelchen Einwand gegen das hier betrachtete Modell ansehen. Es kommt noch hinzu, dass die Bestimmung von μ bisher in der Literatur nur auf höchstens fünf Stellen durchgeführt worden ist, während für die Wellenlängen λ zwar meistens deren sechs vorliegen, doch, wie schon erwähnt, mit solchen Abweichungen bei den verschiedenen Forschern, dass wir fürderhin überhaupt nur die ersten fünf Ziffern berücksichtigen zu sollen meinen. Ein weiterer Ausgleich der Differenzen kann durch die Heranziehung der Sommerfeldschen Korrekturglieder bei relativistischer Betrachtung der Ellipsenbahnen (I c, Kap. 5) erreicht werden. Man kann daher die obengegebene Tabelle als eine gute Bestätigung der Theorie ansehen, die Übereinstimmung scheint uns recht überzeugend zu sein.

Die experimentellen Lymanschen Zahlen des H^II —Spektrums für Ultraviolett sind ohnehin nur fünfstellig; auch für die völlig sicherstehenden H^I (Atom-) Linien sind dort Abweichungen gegen die Theorie bis zu etwa $0,5\text{Å}$ vorhanden, man wird daher bei den Schwierigkeiten der empirischen Forschung in so hohen Regionen die Fehlergrenze ruhig bis etwa $0,8\text{Å}$ hinaufsetzen dürfen. Unter dieser Voraussetzung erhalten wir noch die folgende Tabelle, in der wieder die λ berechnet, λ' den Lymanschen Zahlen entnommen sind.

II.

$$\begin{aligned} \nu: & A_1 - A_2; A_1 - A_3; A_1 - A_4; \dots \\ \lambda: & 1384,7; 1168,4; 1107,8; 1081,8; 1068,2; 1060,2; \\ \lambda' - \lambda = \delta: & -0,5; +0,8; -0,3; +0,3; ?; ?; \\ \nu: & \dots \\ \lambda: & 1055,0; 1051,5; 1049,0; 1047,2; 1045,8; 1044,7; \dots \\ \delta: & ?; ?; ?; +0,3; -0,6; +0,5; \end{aligned}$$

Das Fehlen einzelner Linien braucht nicht zu befremden, da man gar nicht erwarten darf, dass überhaupt alle möglichen Kombinationen zur Verwirklichung gelangen; auch können vermutlich unter günstigen Verhältnissen—z. B. passend gewählten Spannungen—die theoretisch feststellbaren Lücken der Empirie gelegentlich ausgefüllt werden.

§ 2. Übergänge zum Atom.

Bei passender Anregung kann ein H_2^+ —Modell von der in § 1 angegebenen Art eventuell, nach Abnahme nämlich eines seiner Kerne, in ein H —Atom verwandelt werden: ist doch letzteres für gleiche n —d. h. für gleiche Impulsmomente und gleiche Flächenkonstanten—sogar stabiler als jenes Jon ($H > A$, $E_H < E_A$). Die transformierten Energien sind dabei gegeben durch $E'_A - E_H$, die entstehenden Wellenzahlen—durch $H_n - A_n$; bei dem theoretisch ebensogut denkbaren umgekehrten Übergang erhält man natürlich die Wellenzahlen $A_n - H_n$. Wir stellen wieder die zugehörige Tabelle zusammen.

III.

$$\begin{aligned} \nu: & H_2 - A_3; H_2 - A_4; H_2 - A_5; \dots \\ \lambda: & 5980,6; 4672,6; 4243,1; 4041,2; 3928,6; 3858,8; 3812,3; \\ \delta: & 1,5^{11}; -0,1; 0,5; ?; -0,1; 0,1; 0,6; \\ \lambda: & 3779,8; 3757,5; 3738,2; 3724,4; 3713,6; 3704,9; 3697,8; \\ \delta: & ?; ?; ?; ?; ?; ?; ?; ?; \\ \lambda: & 3691,9; 3687,0; 3682,9; 3679,3; 3676,3; 3673,7; 3671,4; \\ \delta: & ?; ?; -0,7; -1,1; 0,7; 0,1; ?; \\ \nu: & A_2 - H_1; A_2 - H_5; \dots \\ \lambda: & 5808,1; 5080,0; 4756,1; 4580,0; 4472,5; 4401,8; 4352,5; \\ \delta: & ?; -0,1; -0,7; +0,2; -0,4; 0,0; ?; \\ \lambda: & 4316,7; 4289,9; 4269,2; 4252,9; 4240,0; 4229,4; 4220,7; \\ \delta: & ?; ?; ?; ?; 0,6; ?; -0,5; 0,9; \\ \lambda: & 4213,4; 4207,2; 4202,0; 4197,5; 4193,6; 4190,2; \dots \\ \delta: & ?; 0,5; 0,5; 0,2; 0,7; -0,7; \\ \nu: & H_1 - A_2; H_1 - A_3; A_1 - H_2; A_1 - H_5; \dots \\ \lambda: & 1168,2; 1010,3; 1452,0; 1189,0; 1118,1; 1088,1; \dots \\ \delta: & ?; ?; 0,0; 0,0; ?; ?; \end{aligned}$$

Man kann nicht umhin, auch diese Tabelle als recht befriedigend anzusehen; die Übergänge vom Jon zum Atom sind danach zumeist offenbar nicht feststellbar, während umgekehrt die Zusammenfassung eines Atoms und eines freien Kerns zur ionisierten Molekel begreiflicherweise des öfteren stattzufinden scheint.

¹¹⁾ Differenzen von über $1,5\text{Å}$ sollen als unzulässig betrachtet werden.

§ 3. Die geradlinige Grundform.

Man ersieht in bekannter Weise die Möglichkeit einer Anordnung von H_2^+ , bei der die beiden Kerne, diametral angeordnet, sich gleichförmig um das im Schwerpunkt ruhende Elektron auf einem und demselben Kreise drehen — es ist dies die einzige Konfiguration des betrachteten Falles zur Bewegungsart b) der Einleitung. Der Radius der gemeinsamen Kreisbahn sei x , so hat man hier zur Bestimmung der verfügbaren Energien dieser Form (B):

$$m_H x \omega^2 = e^2 x^{-2} - \frac{1}{4} e^2 x^{-2}; \quad m_H x^3 \omega^2 = \frac{3}{4} e^2; \quad (7)$$

$$2\pi I \omega = 4\pi m_H x^2 \omega = nh; \quad m_H x^2 \omega = \frac{nh}{4\pi};$$

$$x = n^2 h^2 : 12 \pi^2 m_H e^2, \quad \omega = 36 m_H \pi^3 e^4 : n^3 h^3;$$

$$K_B = I \frac{\omega^2}{2} = 2\pi I \omega \cdot \frac{\omega}{4\pi} = \frac{nh\omega}{4\pi} = 9 m_H \pi^2 e^4 : n^2 h^2;$$

$$P_B = \frac{1}{2} e^2 x^{-1} - 2 e^2 x^{-1} = -\frac{3}{2} e^2 x^{-1} = -18 m_H \pi^2 e^4 : n^2 h^2;$$

$$E_B = K_B + P_B = -K_B = -9 m_H \pi^2 e^4 : n^2 h^2;$$

$$\nu_B = B \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right); \quad B : H = E_B : B_H = \frac{9}{2} \left(\frac{1}{\mu} + 1 \right);$$

$$B = 109678 \cdot 4,5 \cdot 1847,9 = 912033 \cdot 10^3.$$

Für gleiche n hat diese Form, wie man sieht, einen sehr viel geringeren Energievorrat aufzuweisen, als die frühere; man wird daher wohl auch eine grössere Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens zu erwarten haben, so sehr uns die hier geltenden statistischen Gesetze zunächst verborgen sind. Andererseits aber ist jetzt für kontrollierbare Strahlen die Möglichkeit der Kombinationen n, n' eine derart ausgedehnte, dass man deren Verwirklichung vor allem bei den kleinsten Differenzen $n' - n$ zu suchen hat.

Für $n' - n = 1$ hätte man dann etwa bei $n = 48$ anzufangen¹⁾ und dann zu kleineren n überzugehen, usf. Wir führen die Analyse überall bis $\lambda_0 = 3633 \text{ Å}$ hinunter, um sie dann erst im höheren Ultraviolett fortzusetzen: unterhalb der angegebenen Grenze λ_0 klappt nämlich (beim einzigen dort bis jetzt in Betracht kommenden Forscher Watson) zunächst eine grössere, theoretisch nicht gut erklärbare Lücke, die sich bei weiteren Untersuchungen wird vermutlich noch beheben lassen. Die Tabelle für die betrachtete Form ist daraufhin die folgende:

¹⁾ Leider standen uns die Zahlen von Piazzi-Smyth für Infrarot, mitgeteilt von Croze in den Nouvelles annales de physique 1914, nicht zur Verfügung.

IV.

$$\left\{ \begin{array}{l} \nu: B_{48} - B_{49}; B_{47} - B_{48}; \dots \\ \lambda: 6253,0; 5874,3; 5510,9; 5162,6; 4830,0; 4511,4; 4208,3; \\ \delta: ? ; 1,1; ? ; ? ; 0,9; -0,3; 0,2; \end{array} \right.$$

$$\nu: \dots; B_{60} - B_{62}; B_{59} - B_{61};$$

$$\lambda: 3917,1; 6529,6; 6218,9; 5917,5; 5626,5; 5345,0; 5073,3; \\ \delta: 0,0; ? ; ? ; -0,7; -0,7; -1,0; -1,5;$$

$$\nu: \dots$$

$$\lambda: 4810,8; 4557,7; 4313,2; 4078,0; 3851,3; 3633,3;$$

$$\delta: ? ; 0,1; 0,0; -0,7; 0,1; -0,2;$$

$$\nu: B_{69} - B_{72}; B_{68} - B_{71}; \dots$$

$$\lambda: 6397,5; 6128,9; 5867,8; 5614,5; 5368,5; 5130,0; 4898,4;$$

$$\delta: ? ; -1,4; 1,0; 0,8; ? ; 1,5; ? ;$$

$$\nu:$$

$$\lambda: 4673,8; 4456,3; 4245,7; 4041,9; 3844,4; 3653,6;$$

$$\delta: -0,5; -0,2; 1,1; ? ; ? ; -1,0;$$

$$\nu: B_{76} - B_{80}; B_{75} - B_{79};$$

$$\lambda: 6495,6; 6248,8; 6008,2; 5774,0; 5545,7; 5323,7; 5107,8;$$

$$\delta: ? ; 0,6; -0,9; -0,1; 1,0; ? ; 0,6;$$

$$\nu: \dots$$

$$\lambda: 4897,6; 4693,3; 4494,8; 4302,0; 4114,7; 3933,1; 3756,9;$$

$$\delta: -0,9; -1,1; -0,9; -1,5; -1,0; -0,8; ? ;$$

$$\nu: B_{81} - B_{86}; B_{80} - B_{85}; \dots$$

$$\lambda: 6371,9; 6145,5; 5924,2; 5708,7; 5498,1; 5293,2; 5093,2;$$

$$\delta: 0,5; 0,2; 0,0; -0,6; 0,3; -1,4; 1,0;$$

$$\nu: \dots$$

$$\lambda: 4898,4; 4708,5; 4523,7; 4343,5; 4168,4; 3998,1; 3832,3;$$

$$\delta: ? ; 0,2; 0,6; -1,4; 0,4; -0,8; ? ;$$

$$\nu: B_{86} - B_{92}; B_{85} - B_{91}; \dots$$

$$\lambda: 6426,8; 6212,3; 6002,8; 5797,4; 5597,5; 5401,9; 5210,8;$$

$$\delta: 1,5; ? ; 0,3; -0,6; 1,1; -0,6; ? ;$$

$$\nu: \dots$$

$$\lambda: 5024,4; 4842,4; 4665,0; 4492,0; 4323,2; 4159,7; 3985,6;$$

$$\delta: ? ; 0,3; -0,1; -1,3; ? ; -0,2; 1,4;$$

$\nu: \dots$; $B_{90} - B_{97}$; $B_{99} - B_{96}$; ...
 $\lambda: 3842,5$; $3690,4$; $6383,7$; $6180,9$; $5981,9$; $5787,7$; $5597,8$;
 $\delta: ?$; $-0,1$; $-0,5$; $1,3$; $0,9$; $0,8$; $0,7$;

$\nu: \dots$
 $\lambda: 5411,5$; $5230,1$; $5052,3$; $4878,7$; $4709,2$; $4543,6$; $4381,7$;
 $\delta: ?$; $-0,3$; $?$; $-1,5$; $0,5$; $0,3$; $0,0$;

$\nu: \dots$
 $\lambda: 4224,0$; $4070,0$; $3920,0$; $3773,4$; $3630,7$;
 $\delta: 0,1$; $-0,2$; $?$; $1,0$; $?$;

$\nu: B_{94} - B_{102}$; $B_{98} - B_{101}$; ...
 $\lambda: 6428,4$; $6232,9$; $6041,9$; $5854,6$; $5671,2$; $5491,8$; $5316,0$;
 $\delta: 0,0$; $-0,3$; $?$; $-0,6$; $-0,1$; $1,3$; $1,3$;

$\nu: \dots$
 $\lambda: 5144,0$; $4976,1$; $4811,6$; $4650,7$; $4493,6$; $4340,1$; $4189,9$;
 $\delta: -0,3$; $-0,5$; $1,3$; $-0,1$; $0,3$; $?$; $-0,3$;

$\nu: \dots$
 $\lambda: 4043,4$; $3900,2$; $3760,4$;
 $\delta: 0,3$; $?$; $?$;

$\nu: B_{97} - B_{106}$; $B_{99} - B_{105}$; ...
 $\lambda: 6344,8$; $6158,4$; $5976,2$; $5797,1$; $5621,8$; $5450,2$; $5281,8$;
 $\delta: ?$; $0,3$; $-0,5$; $-0,3$; $-0,6$; $1,2$; $?$;

$\nu: \dots$
 $\lambda: 5117,2$; $4956,1$; $4798,2$; $4643,8$; $4492,8$; $4345,0$; $4200,6$;
 $\delta: ?$; $-0,2$; $-0,3$; $0,6$; $0,0$; $?$; $-0,6$;

$\nu: \dots$
 $\lambda: 4059,1$; $3921,3$; $3786,3$; $3654,4$;
 $\delta: 0,4$; $?$; $?$; $0,9$;

$\nu: B_{101} - B_{111}$; $B_{100} - B_{110}$; ...
 $\lambda: 6500,7$; $6317,9$; $6138,4$; $5962,3$; $5789,7$; $5620,8$; $5454,9$;
 $\delta: ?$; $?$; $0,4$; $0,3$; $0,8$; $0,3$; $-0,9$;

$\nu: \dots$
 $\lambda: 5292,4$; $5132,9$; $4977,1$; $4823,9$; $4674,2$; $4527,8$; $4384,2$;
 $\delta: -0,6$; $0,8$; $0,1$; $0,8$; $0,4$; $0,0$; $0,4$;

$\nu: \dots$
 $\lambda: 4243,8$; $4106,4$; $3971,9$; $3840,5$; $3712,0$;
 $\delta: -0,3$; $0,0$; $-0,3$; $?$; $?$;

$\nu: B_{104} - B_{115}$; $B_{103} - B_{114}$;
 $\lambda: 6510,4$; $6333,1$; $6159,2$; $5988,4$; $5820,7$; $5656,1$; $5494,5$;
 $\delta: ?$; $-0,4$; $0,6$; $0,0$; $-1,1$; $-0,1$; $0,3$;

$\nu: \dots$
 $\lambda: 5336,2$; $5180,8$; $5028,9$; $4879,5$; $4733,3$; $4590,1$; $4449,6$;
 $\delta: 0,5$; $0,1$; $0,7$; $?$; $-0,3$; $-0,1$; $0,5$;

$\nu: \dots$
 $\lambda: 4312,0$; $4177,5$; $4045,6$; $3917,0$; $3790,5$; $3666,9$;
 $\delta: -0,1$; $0,4$; $?$; $0,1$; $1,1$; $-0,9$;

$\nu: B_{106} - B_{118}$; $B_{105} - B_{117}$; ...
 $\lambda: 6381,6$; $6211,6$; $6044,5$; $5880,6$; $5719,5$; $5561,7$; $5406,6$;
 $\delta: -1,3$; $?$; $0,3$; $-1,1$; $?$; $-0,9$; $-0,3$;

$\nu: \dots$
 $\lambda: 5254,3$; $5104,9$; $4958,3$; $4814,6$; $4673,8$; $4535,8$; $4400,2$;
 $\delta: ?$; $?$; $-1,4$; $-0,8$; $0,8$; $0,2$; $0,1$;

$\nu: \dots$
 $\lambda: 4267,9$; $4137,7$; $4010,4$; $3885,8$; $3763,6$; $3644,2$;
 $\delta: ?$; $?$; $-0,7$; $0,8$; $?$; $0,6$;

Die obigen Zahlen scheinen uns im grossen und ganzen befriedigend zu sein; die verhältnismässig weitgehende Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung liesse sich nimmermehr durch blossen Zufall erklären. Für höhere $n' - n$ fehlen immer mehr einzelne Linien, was wieder ganz erklärlich ist; wir haben aus diesem Grunde die Tabelle schon für $n' - n = 13$ nicht mehr durchgeführt. Auf gelegentliche Wiederholung einzelner Linien weisen wir zunächst allgemein nicht hin; die volle Einordnung sei erst einer späteren direkten Analyse des ganzen zweiten H — Spektrums vorbehalten.

Wir lassen nun die Zahlen für Ultraviolett folgen, die ebenfalls ein recht günstiges Resultat zeigen.

V.

$\nu: B_{30} - B_{31}$; $B_{29} - B_{30}$; ... ; $B_{38} - B_{40}$; $B_{37} - B_{39}$; ...
 $\lambda: 1554,7$; $1406,6$; $1268,3$; $1139,4$; $1023,9$; $1502,0$; $1386,4$;
 $\delta: 0,2$; $0,7$; $0,0$; $?$; $-0,1$; $0,2$; $-0,1$;

$\nu: \dots$; $B_{43} - B_{46}$; $B_{42} - 45$;
 $\lambda: 1277,0$; $1173,3$; $1075,5$; $1606,7$; $1500,7$; $1399,4$; $1302,7$;
 $\delta: 0,1$; $-0,7$; $?$; $-0,4$; $?$; $-0,4$; $-0,2$;

$\nu: \dots ; B_{47} - B_{51}; B_{46} - B_{50}; \dots$
 $\lambda: 1210,6; 1123,0; 1039,9; 1607,1; 1510,5; 1417,8; 1329,0;$
 $\delta: 0,2; ? ; ? ; 0,6; ? ; ? ; 0,3;$
 $\nu: \dots ; B_{50} - B_{55}; B_{49} - B_{54}; \dots$
 $\lambda: 1244,0; 1162,7; 1085,0; 1579,5; 1405,2; 1323,1; 1244,3;$
 $\delta: ? ; ? ; -0,1; -0,3; 0,3; 0,3; ? ;$
 $\nu: \dots ; B_{53} - B_{59}; B_{52} - B_{58};$
 $\lambda: 1168,6; 1096,1; 1595,4; 1511,1; 1429,9; 1351,7; 1276,2;$
 $\delta: 0,6; ? ; -0,2; 0,4; 0,2; 0,8; -0,1;$
 $\nu: \dots$
 $\lambda: 1203,6; 1134,0; 1067,0; \dots$
 $\delta: -0,8; ? ; ? ; \dots$

§ 4. Übergänge zur anderen Formen.

Die hier folgenden Tabellen sind analog denjenigen in § 2 gebildet; sie sollen die Erklärung weiterer Linien des H_2^+ -Spektrums dienen und die bisherige Theorie noch weiter stützen.

VI.

$\nu: A_1 - B_{107}; A_1 - B_{108}; \dots$
 $\lambda: 6013,6; 5525,8; 5121,6; 4781,5; 4491,1; 4240,5; 4022,0;$
 $\delta: -0,8; 0,2; -0,7; 0,2; -0,5; ? ; -0,1;$
 $\nu: \dots ; B_{90} - A_1; B_{89} - A_1; \dots$
 $\lambda: 3829,8; 6131,9; 5304,5; 4654,6; 4131,0; 3700,3; \dots$
 $\delta: ? ; 0,2; -1,2; -0,4; 0,6; -0,1;$
 $\nu: B_{76} - A_1; B_{75} - A_1; \dots$
 $\lambda: 1623,1; 1518,6; 1423,2; 1335,9; 1255,6; 1181,6; 1113,1;$
 $\delta: 0,1; 0,4; ? ; 0,2; -0,1; -0,8; ? ;$
 $\nu: B_{104} - A_2; B_{103} - A_2; \dots$
 $\lambda: 1659,7; 1615,6; 1572,5; 1530,6; 1489,6; 1449,6; 1410,6;$
 $\delta: ? ; -0,6; -0,8; 0,3; 0,3; -0,4; -0,1;$
 $\nu: \dots$
 $\lambda: 1375,7; 1335,3; 1299,0; 1263,5; 1228,8; 1195,0; \dots$
 $\delta: -0,2; 0,0; 0,5; 0,5; -0,5; ? ;$

$\nu: B_{113} - A_3; B_{112} - A_3; \dots$
 $\lambda: 1646,7; 1612,7; 1579,2; 1546,2; 1513,7; 1481,6; 1450,1;$
 $\delta: -0,7; -0,2; 0,0; 0,2; -0,1; 0,1; 0,2;$
 $\nu: \dots$
 $\lambda: 1419,0; 1388,4; 1358,3; 1328,6; 1299,3; 1270,5; 1242,2;$
 $\delta: -0,5; -0,7; -0,1; -0,7; 0,2; 0,2; -0,7;$
 $\nu: \dots ; B_{116} - A_4; B_{115} - A_4; \dots$
 $\lambda: 1214,2; \dots ; 1619,1; 1588,7; 1558,6; 1528,9; 1499,5;$
 $\delta: 0,8; \dots ; 0,8; 0,3; 0,1; 0,8; 0,3;$
 $\nu: \dots$
 $\lambda: 1470,5; 1441,8; 1413,5; 1385,5; 1357,9; 1330,6; 1303,7;$
 $\delta: 0,5; -0,8; -0,5; 0,1; -0,6; 0,7; ? ;$
 $\nu: \dots$
 $\lambda: 1277,1; 1250,8; 1224,8; 1199,2; 1173,9; 1148,9; 1124,3;$
 $\delta: 0,0; 0,4; 0,4; -0,6; ? ; -0,1; ? ;$
 $\nu: \dots ; B_{119} - A_5; B_{118} - A_5; \dots$
 $\lambda: 1099,9; 1651,8; 1622,1; 1593,0; 1564,3; 1535,8; 1507,7;$
 $\delta: 0,1; 0,0; 0,0; 0,6; -0,3; -0,8; ? ;$
 $\nu: \dots$
 $\lambda: 1479,9; 1452,3; 1425,1; 1398,2; 1371,5; 1345,2; 1319,1;$
 $\delta: -0,2; 0,2; ? ; -0,2; -0,2; 0,2; 0,1;$
 $\nu: \dots$
 $\lambda: 1293,3; 1267,9; 1242,7; 1217,8; \dots$
 $\delta: 0,3; 0,4; ? ; -0,2;$
 $\nu: B_{120} - A_6; B_{119} - A_6; \dots$
 $\lambda: 1648,1; 1620,0; 1591,7; 1563,7; 1536,0; 1508,6; 1481,4;$
 $\delta: -0,3; -0,1; -0,2; -0,7; 0,7; ? ; 0,3;$
 $\nu: \dots$
 $\lambda: 1454,5; 1427,9; 1401,6; 1375,5; 1349,7; 1324,2; 1299,0;$
 $\delta: -0,2; -0,1; ? ; 0,0; 0,5; 0,8; 0,5;$
 $\nu: \dots$
 $\lambda: 1274,0; 1249,3; 1224,8; 1200,6; 1176,7; \dots$
 $\delta: 0,2; 0,5; 0,4; -0,4; -0,5;$

VII.

ν :	$H_1 - B_{99}$; $H_1 - B_{100}$; ...
λ :	5412,7; 4932,9; 4542,1; 4217,6; 3944,0; ...
δ :	? ; -0,4; -0,9; -1,3; 0,4;
ν :	$B_{102} - H_2$; $B_{101} - H_2$; ...
λ :	1659,9; 1613,2; 1567,8; 1523,6; 1480,6; 1438,7; 1397,8;
δ :	? ; 0,1; -0,7; -0,2; -0,2; -0,7; 0,2;
ν :	...
λ :	1358,0; 1319,2; 1281,5; 1244,8; 1209,2; 1174,6;
δ :	0,2; -0,2; -0,3; ? ; 0,0; 0,3;
ν :	$B_{112} - H_3$; $B_{111} - H_3$; ...
λ :	1652,3; 1617,2; 1582,6; 1548,5; 1515,0; 1482,0; 1449,6;
δ :	-0,5; -0,5; ? ; -0,2; 0,0; 0,1; -0,4;
ν :	...
λ :	1417,7; 1386,3; 1355,4; 1325,0; 1295,1; 1265,5; 1236,5;
δ :	? ; -0,2; 0,1; 0,0; 0,6; 0,3; -0,7;
ν :	... ; $B_{116} - H_4$; $B_{115} - H_4$; ...
λ :	1208,0; 1180,1; 1642,2; 1610,9; 1580,0; 1549,4; 1519,5;
δ :	-0,2; 0,7; -0,6; -0,4; ? ; 0,5; 0,6;
ν :	...
λ :	1489,8; 1460,3; 1431,0; 1402,5; 1374,1; 1345,8; 1318,6;
δ :	0,1; -0,2; 0,1; 0,3; -0,1; -0,4; -0,4;
ν :	...
λ :	1291,0; 1264,5; 1238,1; 1211,8; ...
δ :	0,3; 0,1; ? ; -0,1;
ν :	$B_{118} - H_5$; $B_{117} - H_5$; ...
λ :	1636,3; 1606,7; 1577,5; 1548,6; 1520,0; 1491,7; 1463,7;
δ :	0,2; -0,4; -0,3; -0,3; 0,1; 0,2; 0,2;
ν :	...
λ :	1436,0; 1408,6; 1381,5; 1354,8; 1328,5; 1302,3; 1276,5;
δ :	0,3; 0,0; -0,7; 0,7; 0,8; 0,2; -0,4;
ν :	...
λ :	1250,9; 1225,7; 1200,8; 1176,1; 1151,8; ...
δ :	0,3; 0,2; -0,6; 0,1; -0,6;

Diese Tabellen ergänzen die früheren in solcher Weise, dass man sich ein gewisses Bild über die Vorgänge bei der elektrischen Anregung machen kann, die zur Emission des zweiten H -Spektrums führt. Bei hoher Span-

nung in sehr verdünntem H —Medium entsteht bekanntlich das erste H —Spektrum (von Bohr vollständig erklärt) mit den charakteristischen wenigen Linien der Balmer serie, die dem reinen Atom entsprechen. Bei den niedrigeren Spannungen des zweiten Spektrums dagegen hat man nur gelegentlichen Zerfall der Molekeln zu verzeichnen, mit begreiflicher häufiger Rückkehr, wobei das Jon zweifellos als Zwischenform auftritt, deren wirkliche Existenz in zwei verschiedenen Gestalten und in den verschiedensten Grössen durch die hier wiedergegebenen Spektrallinien in Evidenz gesetzt erscheint.

Die Tendenz zur Bildung von Molekeln aus den Atomen ist mathematisch dadurch erklärt, dass zwei Modelle des einfachen H —Atoms (Kern mit umkreisendem Elektron) i. a. (nämlich ausser bei wenig wahrscheinlicher, besonders ungünstiger gegenseitiger Lage) sich anziehen. Aus dem gleichen Grunde wird aber ein H_2^+ —Jon ein freies Elektron anzuziehen suchen, um eine volle H_2 —Molekel zu bilden, und die zugehörigen Spektrallinien werden wir bei der Betrachtung der letzteren tatsächlich wiederfinden.

Über die Verteilung auf die verschiedenen Formen und Grössen im Normalzustande lässt sich aus diesen Feststellungen kein weiterer Aufschluss gewinnen; makroenergetische Schlussfolgerungen, wie sie (l. c.) Herr Sommerfeld zu ziehen versucht hat, führen daher zunächst zu keinem positiven Ergebnis. Aus dem gleichen Grunde konnten wir hier die Frage nach der Intensität der einzelnen Linien, die übrigens auch praktisch bekanntlich sehr ungenau erledigt ist, nicht in den Kreis der Betrachtungen ziehen.

STRESZCZENIE.

Teoria linii widmowych N. Bohra¹⁾ daje ostateczne kryteria w sprawach budowy atomów i cząstek, a w licznych przypadkach (zadanie dwóch ciał) zdołano przeto osiągnąć zupełnie ściśle wyjaśnienie dynamicznych źródeł powstania pojedynczych linii w różnych znanych widmach naturalnych.

Budowa choćby najprostszych cząstek chemicznych elementów dotychczas jednak jest jeszcze zupełnie niewyjaśniona, i wszelki pomysłny wynik w tym kierunku byłby pożądany, jako nowe potwierdzenie teorii Bohra.

Przeprowadzamy tu odnośne badania dla najpierwszego przypadku, jaki się na tem polu spotyka, mianowicie dla jonu H_2^+ cząstki wodoru; w późniejszej pracy zastosujemy te same metody do pełnej cząstki H_2 . Wy-chodzimy przytem ze skądinąd również często używanego założenia, że atomy i cząstki, zjonizowane lub nie, posiadają w normalnych warunkach za-

¹⁾ Phil. Magaz., 1913.

każdym razem zupełnie określone formy — jak to bywa np. w przypadku kryształów — podczas gdy wielkość tych form musi odpowiadać warunkom, znanym z ogólnej teorii ilostek (kwantów); znalezienie powyższych form stosownie do danych zadania stanowi tedy właściwą treść odnośnego problemu. Zachowanie formy jest jednakże — jak to wykazujemy w innej pracy, która niebawem również ukaże się w druku — przy każdym ogólnym zadaniu n ciał (w którym prócz ciężkości mogą działać też siły elektryczne i t. p.) możliwe jedynie wtedy, gdy się odbywa jeden z następujących trzech rodzajów ruchu względem nieruchomego środka ciężkości:

a) równomierny obrót w przestrzeni około osi stałej;

b) ruch Keplerowski w płaszczyźnie, przyczem wciąż te same płaskie układy wszystkich ciał, opisują podobne linie stożkowe o dowolnym mimośrodku ε ; w przypadkach ruchu nieperjodycznego ($\varepsilon \geq 1$) następuje się przytem z konieczności rozpad całego ustroju, co ze względów fizycznych nie wchodzi tutaj w grę; we wszystkich innych przypadkach wystarcza dla określenia poszukiwanych form przyjąć poszczególny ruch Kopernikański, t. j. równomierny obrót kołowy w płaszczyźnie dokoła środka ciężkości — tembardziej, iż podług badań Sommerfelda¹⁾ wynikają z tego, przynajmniej w grubszych zarysach, te same linie widmowe, co i w ogólniejszym przypadku ruchów eliptycznych;

c) ruchy po nieruchomych prostych, podług praw, ważnych już z przypadku $n=2$, przyczem musi nastąpić albo rozpad całego ustroju, albo też zderzenie wszystkich jego części w połączeniu ze zniszczeniem ładunków elektrycznych: obydwie te możliwości trzeba z względów fizycznych odrzucić.

Dla teorii budowy cząstek należy więc uwzględnić wyłącznie ruchy a) i b). Rozważając działające przytem siły dośrodkowe — pochodzenia zresztą jedynie elektrycznego, gdyż ciężkość odgrywa tu rolę znikomo małą — otrzymuje się za każdym razem niezależny układ równań algebraicznych, których rozwiązanie doprowadza do poszukiwanych form układu cząstek. Teorja Bohra podaje wtedy odpowiednie linie widmowe; długość fal tych linii można bezpośrednio porównać z danymi doświadczeń.

Zgodność teorii z rzeczywistością wydaje nam się w rozpatrywanym tu przypadku H_2^+ dostatecznie wysoka. Pewna, a nawet dość znaczna część t. zw. drugiego widma wodoru (mierzonego przez Hasselberga, Watsona, Lymana i innych: por. Kaysera: „Handbuch der Spectroscopie“, t. V, Lipsk 1912), dotychczas matematycznie omal niedostępnego, zostaje w ten sposób dostatecznie uzasadniona, a przy rozpatrywaniu całej cząstki H_2 otrzymuje się jeszcze daleko zupełniejsze wyjaśnienie.

¹⁾ „Atombau und Spektrallinien“, Brunświk 1821, rozdz. 4, § 5.

K. ABRAMOWICZ.

O pewnej własności grupy automorficznej (2, 4, 5).

Sur une propriété du groupe automorphe (2, 4, 5).

Przedmiotem niniejszej pracy jest dowód pewnej własności grupy automorficznej, oznaczanej przez Kleina znakiem (2, 4, 5). Fricke w dodatku do „Vorlesungen über die Theorie der automorphen Functionen“ przeprowadził przekształcenie 3-go stopnia funkcji automorficznych, należących do tej grupy (2, 4, 5), i okazał, że grupa ta tworzy się w sposób następujący: jeżeli przez j oznaczmy pierwiastek dodatni równania $j^2 + j - 1 = 0$, to zbiór podstawień

$$z' = \frac{(a + b\sqrt{j})z + c + d\sqrt{j}}{(-c + d\sqrt{j})z + a - b\sqrt{j}}, \quad (1)$$

w których a, b, c, d są liczbami całkowitemi ciała kwadratowego $K(j)$, a wyznacznik podstawień: $a^2 + c^2 - j(b^2 + d^2)$ równa się 4 lub 2, będzie grupą, którą Klein oznaczył znakiem (2, 4, 5); istnieje przytem zależność $a \equiv c \pmod{2}$, $b \equiv d \pmod{2}$.

Ponieważ w skład grupy (2, 4, 5), jak wynika z określenia, wchodzi tylko podstawienia (1) o wyznaczniku równym 4 lub 2, to powstaje nader ważne pytanie, jaką rolę odgrywają przytem podstawienia o wyznaczniku 1; łatwo odrazu zauważyć, że wszystkie one wchodzi w skład grupy (2, 4, 5), ponieważ odpowiadają przypadkowi, kiedy a, b, c, d są wszystkie podzielne przez 2; tworzą one przytem grupę.

Co do tej grupy podstawień o wyznaczniku 1 można wypowiedzieć następujące twierdzenie:

Twierdzenie: Jeżeli j oznacza pierwiastek dodatni równania $j^2 + j - 1 = 0$, i a, b, c, d są liczby całkowite ciała kwadratowego $K(j)$, to zbiór podstawień