



ex 1

Universiteit Leiden



1 395 251 5

BIBLIOTHEEK

GORLAEUS LABORATORIA

Postbus 9502

2300 RA LEIDEN

Tel.: 071 - 527 43 66 / 67





HET ATOOMMODEL VAN RUTHERFORD-BOHR.

HET ATOOMMODEL VAN RUTHERFORD - BOHR

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOKTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-
UNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DEN REKTOR-
MAGNIFIKUS, DR. P. C. T. VAN DER HOEVEN, HOOGLEERAAR
IN DE FAKULTEIT DER GENEESKUNDE, IN HET OPENBAAR
TE VERDEDIGEN OP DONDERDAG 7 NOVEMBER 1918 TE
KLOKKE 4 UUR

DOOR

JOHANNES MARTINUS BURGERS

GEBOREN TE ARNHEM, 13 JANUARI 1895.

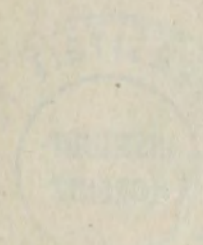


HET ATOMBOED
VAN HETTERBORD - BOLL

VERVOLG VAN DE REIZE VAN DE
REIZENDE TOEGANGSRECHTEN
VAN DE REIZENDE TOEGANGSRECHTEN
VAN DE REIZENDE TOEGANGSRECHTEN
VAN DE REIZENDE TOEGANGSRECHTEN



JOHANNES VAN DER BEEK



AAN MIJN OUDERS.

MOTTO: „MENSCH, BLIJF STRIJDEN EN VERTROUW!“

E. MADACH.



Deze studie over het atoommodel van RUTHERFORD en BOHR, en over de problemen van de theorie der quanta welke daarmee in verband staan, is oorspronkelijk geschreven als antwoord op een prijsvraag, uitgeschreven door Teyler's Tweede Genootschap te Haarlem. Na de bekroning ervan hebben H.H. Directeuren der Stichting goedgevonden dat ze tegelijkertijd voor mijn dissertatie zou mogen dienen.

Bij de uitgave bleek het wenschelijk in de oorspronkelijke tekst eenige wijzigingen aan te brengen. Voor een deel dank ik deze aan opmerkingen van Prof. LORENTZ, en verder leek het ook mijzelf van belang op verschillende plaatsen iets in te lasschen, vooral in verband met nieuwere onderzoekingen. Deze veranderingen of aanvullingen zijn, voor zoover het geen minder belangrijke verbeteringen van de stijl, en dergelijke, betreft, aangeduid door ze in vierkante haken [] in te sluiten. De voornaamste aanvullingen welke ik heb ingevoegd zijn: bl. 67, noot 2); § 16, a), c); opmerking 4) bij § 22; noot II bij § 26; opmerking 4) bij § 28; § 28*; § 30, slot; § 34, slot; in § 36 het grootste deel der opmerkingen 1), 5), 6); bl. 241, noot 1); bl. 243, noot 1). Naar aanleiding van de opmerkingen van Prof. LORENTZ is o.a. de inkleeding van § 16, e) 2) en van § 31 eenigermate omgewerkt en zijn o.m. toegevoegd: noot 2), bl. 28; noot 2), bl. 36; noot 3), bl. 65; noot 1), bl. 233.

Aan den algemeenen gang van het werk is echter bijna niets veranderd. Indien ik het geheel overnieuw had kunnen opstellen, zou ik het in veel meer opzichten gewijzigd hebben, om verschillende kwesties beter uiteen te zetten dan nu is geschied. Zoo hadden b.v. de problemen welke samenhangen met de kwestie der „ontaarde systemen” duidelijker behandeld kunnen worden door onmiddellijk gebruik te maken van de op bl. 240/241 vermelde hypothese van EPSTEIN; het in § 26 over

de stabiliteitskwestie gezegde had meer naar voren gebracht kunnen worden; en vooral behoorde de behandeling van de meeste der in hoofdstuk I en hoofdstuk V genoemde problemen minder beknopt te zijn.

Na de inlevering in het einde van Juli 1917 zijn verder over het behandelde onderwerp nog zeer vele artikelen verschenen. Het was me echter niet mogelijk op deze alle acht te geven; slechts zeer weinige ervan zijn in de toevoegingen vermeld. Tot de voornaamste van de nieuwere onderzoekingen schijnen me te behoren de studies over atomen met meerdere ringen van elektronen. Deze zijn begonnen met een artikel van DEBYE, later gevolgd door werk van VEGARD, SOMMERFELD, KROO (zie bl. 160—162; verder heeft EPSTEIN nog eenige onderzoekingen gepubliceerd in *Die Naturwissenschaften* over het spektrum van Helium). Deze onderzoekingen hebben voornamelijk betrekking op de verklaring der Röntgenspektra. — VEGARD heeft ook een voorloopig schema opgesteld van de bouw van alle elementen van het periodiek systeem. Het is mij niet mogelijk geweest hierop in te gaan; alleen zijn in de ingelaschte § 28* eenige kwesties besproken waarop men komt bij berekeningen over dergelijke atoommodellen. Bij deze systemen met veel elektronen zal men waarschijnlijk met groot succes gebruik kunnen maken van de rekenmethoden der astronomische mechanica (reeksontwikkelingen der storingstheorie). Bij berekeningen over de spektra blijken de storingen van de verschillende elektronen op elkaar een belangrijke invloed te hebben; het is wel mogelijk dat men elke baan numeriek zal moeten uitwerken, om tot definitieve resultaten te komen.

Niet vermeld is een belangrijk artikel van N. BOHR: *On the Quantum Theory of Line-Spectra*, waarvan het eerste gedeelte (algemeene theorie) in April/Mei 1918 verschenen is. Een groot aantal problemen van de quantentheorie wordt hierin besproken; enkele hiervan had ik zelf ook reeds nagegaan: b.v. het verband tusschen de frequenties die men verwacht volgens de quantentheorie en volgens de klassieke theorie (BOHR, l.c. p. 15, 30; zie beneden § 32), en de gewichtsfunctie die men bij statistische problemen moet invoeren voor ontaarde systemen (BOHR, l.c. p. 26; zie beneden § 41, C, II). BOHR geeft verder vele beschouwingen over de ontaarde systemen, over de adiabatische beïnvloeding van een systeem, over waarschijnlijkheidspro-

blemen die optreden bij de uitstraling van energie, enz. Leidende gedachte hierbij is de overweging dat de formules van de quantentheorie bij groote waarden der quantengetallen asymptotisch moeten naderen tot die van de klassieke theorie.

Ik mag hier niet nalaten mijn grooten dank te betuigen aan de hoogleeraren der Leidsche Universiteit bij welke ik gestudeerd heb. In het bijzonder geldt dit jegens de professoren EHRENFEST (mijn promotor), KAMERLINGH ONNES en LORENTZ, aan welke allen ik zeer veel te danken heb, en met wie ik steeds aangenaam heb mogen omgaan. De tijd gedurende welke ik op het Kryogeen Laboratorium gewerkt heb is voor mij een prettige herinnering; en evenzoo die welke ik in Haarlem in het Natuurkundig Laboratorium van Teyler's Stichting heb doorgebracht. Doch ook de professoren KUENEN, DE SITTER, KLUYVER en VAN DER WOUDE zal ik steeds zeer erkentelijk blijven.

DELFT, Oktober 1918.

VOORREDE.

Omtrent de hierbij geleverde beantwoording der prijsvraag door TEYLER'S TWEEDE GENOOTSCHAP voor 1916 uitgeschreven:

„De hypothese van RUTHERFORD omtrent den bouw der atomen”

zou ik gaarne eenige opmerkingen willen maken.

Getracht is een zoo duidelijk mogelijk beeld te geven van RUTHERFORD's theorie over de structuur der atomen, en van de toepassing van de theorie der quanta hierop. In zeer veel punten zal blijken dat het werk niet is afgerond: het probleem der atoomstructuur staat met zoovele andere vraagstukken der natuurkunde in verband, en heeft in den laatsten tijd een zoo groote uitbreiding gekregen, dat ik me genoodzaakt zag vele kwesties slechts zeer onvolledig of in 't geheel niet te bespreken. Zoo er meer tijd beschikbaar was geweest had ik deze gaarne nader willen uitwerken. Ik heb gepoogd dit gebrek eenigszins te verhelpen door te verwijzen naar de literatuur welke op deze punten betrekking heeft.

In het bijzonder is dit het geval met de theorie der radioactieve verschijnselen, en bij de vele kwesties waar de theorie der quanta in strijd is met de opvattingen der klassieke mechanika.

Ook zijn van vele berekeningen uit de theorie der spektraalreeksen slechts de hoofdzaken besproken; voor de nadere uitwerking der formules en voor de vergelijking met de experimentele resultaten is dan naar de literatuur verwezen (dit is b.v. gedaan met de theorie van SOMMERFELD over de detailstructuur der spektraallijnen en over de Röntgenspektra).

Aan den anderen kant was het noodig tamelijk ver in te gaan op de grondgedachten van de theorie der quanta — waarmee tengevolge van de onderzoekingen van BOHR, SOMMERFELD, EPSTEIN en vele anderen de theorie van den bouw der atomen ten nauwste verbonden is. Ik hoop dat hierdoor de theorie van

RUTHERFORD niet op den achtergrond gedrongen is: overal is de theorie der quanta onmiddellijk toegepast op het atoommodel (met uitzondering van een paar voorbeelden welke ter illustratie van enkele theorema's dienen).

Ik heb mijn best gedaan de quantenonderstellingen zoo algemeen mogelijk te formuleeren, en ze zooveel doenlijk tot een samenhangend geheel te vereenigen. Hierbij heb ik gebruik gemaakt van den vorm waarin K. SCHWARZSCHILD de quantenformules heeft uitgesproken. Het schijnt me toe dat de door SCHWARZSCHILD ingevoerde *hoekvariabelen* en de daaraan toegevoegde kanonische momenten voor de ontwikkeling der quantentheorie van zeer groot belang zijn. Door de invoering hiervan is de mogelijkheid geopend om bij zeer vele mechanische systemen quantenvoorwaarden in te voeren, vooral doordat men gebruik kan maken van de rekenmethoden der astronomische mechanica (behandeling der storingsproblemen volgens de methode van DELAUNAY en WHITTAKER, wat voor de studie van vele samengestelde problemen van groot gemak is; en verder de theorie der z.g. „periodieke soluties” en der oplossingen in de nabijheid ervan, welke ontwikkeld is door H. POINCARÉ).

Bovendien kan men aantoonen dat de quantenvoorwaarden in den door SCHWARZSCHILD gegeven vorm in het algemeen eenduidig zijn, dat ze m.a.w. niet afhankelijk zijn van het koordinatensysteem waarmee het probleem behandeld is ¹⁾.

Aan den anderen kant doen zich echter bij deze problemen groote moeilijkheden van meerendeels mathematischen aard voor: de oplossingen der mechanische problemen worden gewoonlijk verkregen in den vorm van trigonometrische reeksontwikkelingen (meervoudige FOURIER-reeksen) naar de hoekvariabelen, en men komt dus voor de vraag of deze reeksen konvergeeren of divergeeren. Men komt hier in een gebied waarover door H. POINCARÉ vele onderzoeken zijn verricht. Ik heb tot nog toe geen gelegenheid gehad mij in deze kwesties voldoende ver in te werken. Er blijft op dit gebied nog zeer veel te doen, wil men een vasten grondslag aan de „quanten-mechanika”

¹⁾ Zie hoofdstuk II, § 12.

Hier zij nog vermeld dat men op een eenvoudige en algemeene manier een verband kan aangeven tusschen de beide hypothesen der quantentheorie (de formules voor de quantenbewegingen, en de emissie-hypothese). Zie hoofdstuk V, § 32.

geven. Voorloopig moeten dus sommige theorema's over de hoekvariabelen onder voorbehoud worden aanvaard ¹⁾.

In het volgende is de stof ongeveer aldus verdeeld:

Hoofdstuk I geeft een algemeen overzicht van de theorie van RUTHERFORD, in verband met de verstrooiing der alpha-deeltjes, de radioactieve verschijnselen, enz.

In II zijn de hoofdgedachten van de theorie der quanta besproken. Verschillende punten waar de theorie der quanta moeilijkheden oplevert, en kwesties die in verband staan met de uitstraling en de absorptie van energie zijn afzonderlijk gereleveerd in hoofdstuk V.

In hoofdstuk III is de toepassing van de quantentheorie op systemen met slechts 1 elektron (model van het waterstof-atoom, enz.) behandeld, en de theorie der spektra van BOHR, SOMMERFELD en anderen.

De systemen met meerdere elektronen worden besproken in hoofdstuk IV. In § 26 is getracht een methode te ontwikkelen voor het opstellen der quantenvoorwaarden, en is een vermoeden geuit in verband met de kwestie der instabiele bewegingen. Verder zijn de verschillende onderzoeken van BOHR, NICHOLSON, SOMMERFELD, EPSTEIN (theorie der roteerende molekulen) kort uiteengezet.

Tenslotte zijn in VI eenige opmerkingen gemaakt naar aanleiding van de hypothese van EHRENFEST over de adiabatische beïnvloeding van een mechanisch systeem, en over enkele statistische problemen.

¹⁾ Over de reeksontwikkelingen der astronomische mechanica zie men een interessant artikel van K. SCHWARZSCHILD, Über Himmelsmechanik, Phys. Zeitschr. 4, p. 765, 1903. — Verder natuurlijk: H. POINCARÉ, Les Méthodes Nouvelles de la Mécanique Céleste (in het vervolg steeds geciteerd als Méc. Cél.), en ook: E. T. WHITTAKER, Encykl. Math. Wiss. VI, 2, 12 en eenige opmerkingen in: Proc. Roy. Soc. Edinb. 37, p. 95, vgl., 1917.

De reeksontwikkelingen schijnen als ze divergent zijn, in het algemeen het karakter van *asymptotische* reeksen te hebben, zoodat ze toch voor berekeningen goed bruikbaar zijn (verg. H. POINCARÉ, Méc. Cél. II, Ch. VIII).

strijd. Wanneer men echter aan den anderen kant nagaat welke schitterende resultaten deze theorie in vele opzichten bereikt heeft, wordt men wel gedwongen aan te nemen dat ze een groote kern van juistheid bezit.

Over deze problemen zal de verdere ontwikkeling der Natuurkunde moeten beslissen.

LEIDEN, medio Juli 1917.

Indien men vraagt een algemeen oordeel te geven over de hypothese van RUTHERFORD, moet men naar mij dunkt erkennen dat ze van zeer groot nut geweest is en ook nog zijn zal voor de ontwikkeling van ons inzicht in den bouw en de eigenschappen der atomen.

Aan de grondgedachten — dat een atoom een „planetenstelsel” is, met een zeer kleine en zware kern als centraallichaam, en de elektronen als planeten; de hypothese van VAN DEN BROEK over de grootte der kernlading; de splitsing der eigenschappen van het atoom in eigenschappen van de kern, en eigenschappen van het elektronensysteem — kan bijna niet meer getwijfeld worden. De experimenten over de verstrooiing der alpha-deeltjes, de radioactieve verschijnselen, de eigenschappen der isotope elementen, en vele andere kwesties zijn alle in volkomen harmonie hiermee. Ook het algemeene karakter der Röntgenspektra levert een groote steun voor de theorie der „atoomnummers”.

Wat de speciale modellen betreft schijnt de bouw van het waterstof-atoom — behalve wat de kern aangaat — wel geheel vast te staan. Men moet wel als zeker aannemen dat een waterstof-atoom bestaat uit 1 kern, waaromheen 1 elektron loopt.

De systemen met meerdere elektronen en die met meerdere kernen leveren nog de grootste moeilijkheden; vooral in verband met de kwestie van de stabiliteit der systemen. Tengevolge van de groote moeilijkheden die verbonden zijn aan het berekenen der bewegingen in deze systemen, welke op het oogenblik bijna onoverkomelijk lijken, kan men voorloopig nog weinig zeggen over de resultaten welke de theorie van RUTHERFORD in dit gebied zal kunnen opleveren.

Verder is volgens de op het oogenblik geldende opvattingen de theorie over de structuur der atomen onafscheidelijk verbonden met de theorie der quanta (gelijk ook reeds boven vermeld is). Hierover durf ik zeer weinig te zeggen. Zooals bekend is staan de grondgedachten van de quantentheorie geheel buiten de gewone opvattingen, en zijn ze op vele punten ermee in



INHOUD.

	bl.
INLEIDING	1
HOOFDSTUK I: De theorie van RUTHERFORD	3
§ 1. Opmerkingen over het model van het atoom, voor- gesteld door W. THOMSON en J. J. THOMSON	3
§ 2. Het atoommodel van RUTHERFORD.	7
§ 3. Verstrooiing van alpha-deeltjes	10
§ 4. Grootte van de kernlading	17
§ 5. Overzicht van de voornaamste hypothesen over den bouw en de eigenschappen der atomen, welke met de theorie van RUTHERFORD samenhangen	20
HOOFDSTUK II: De toepassing van de theorie der quanta op het atoommodel	25
§ 6. De I ^e hypothese der quantentheorie	27
§ 7. Algemeene vorm van de quantenvoorwaarden.	31
§ 8. II ^e hypothese der quantentheorie: emissie van lichttrillingen	33
§ 9. Opmerking in verband met het verschijnsel van DOPPLER	38
§ 10. Uitwerking van de quantenvoorwaarden.	41
§ 11. Andere formulering van de quantenvoorwaarden	47
§ 12. Eenduidigheid der quantenformules	49
§ 13. Opmerkingen over ontaarde systemen	52
§ 14. Voorbeelden van systemen waarop de quanten- formules van § 10 kunnen worden toegepast	57
§ 15. Opmerkingen over systemen die niet voldoen aan de voorwaarde B van § 10	63
§ 16. Verschillende opmerkingen	69

	bl.
HOOFDSTUK III: Problemen die betrekking hebben op de beweging van een enkel elektron	77
§ 17. Beweging van een elektron om een vaststaand attractie-centrum, met verwaarloozing van de afhankelijkheid der massa van de snelheid	78
§ 18. Invloed van de beweging van de atoomkern	92
§ 19. Invloed van de veranderlijkheid der massa met de snelheid	97
§ 20. Splitsing der spektraallijnen door een magnetisch veld (ZEEMAN-effekt)	104
§ 21. Invloed van een elektrisch veld op de spektraallijnen (theorie van het STARK-effekt)	113
§ 22. Opmerking over het spektrum van roteerende molekulen	117
§ 23. Enkele opmerkingen over combinaties van verschillende storings (ZEEMAN-effekt met inachtnaam der relativistische korrekties, e.d.)	122
§ 24. Opmerking over hyperbolische bewegingen	129
§ 25. Opmerking over de verschuiving van spektraallijnen door druk	131
HOOFDSTUK IV: Systemen met meerdere elektronen	134
§ 26. Algemeene beschouwingen	134
§ 27. Kort overzicht van de onderzoekingen van BOHR, NICHOLSON en FÖPPL over systemen met ringen van elektronen	151
§ 28. Opmerkingen over de spektra van systemen met meer dan één elektron	157
§ 28*. De bouw en de berekening van atomen met meerdere ringen van elektronen	164
§ 29. Opmerking over de quantentheorie van roteerende molekulen	177
§ 30. Verschillende opmerkingen	184
HOOFDSTUK V: Verschillende problemen die met de theorie van BOHR in verband staan	189
§ 31. De tegenstellingen, tusschen de hypothesen van BOHR en de elektronentheorie	189
§ 32. Verband tusschen de beide hypothesen der quantentheorie	194

	bl.
§ 33. Theorie van EINSTEIN over de waarschijnlijkheid van de uitstraling en absorbtie van energie	197
§ 34. Verschillende opmerkingen over de eigenschappen der „stralende energie”	200
§ 35. Opmerking over de tweede quantentheorie van PLANCK	208
§ 36. De dispersietheorie van DEBYE en SOMMERFELD.	211
§ 37. Opmerkingen over de magnetische eigenschappen van het atoommodel	227
HOOFDSTUK VI: Adiabatische beïnvloeding van een mechanisch systeem. Opmerkingen over statistische problemen	235
§ 38. Beïnvloeding van een mechanisch systeem door uitwendige krachten. Adiabatische beïnvloeding.	235
§ 39. Opmerkingen over het bewijs voor de invariantie der P 's	242
§ 40. Voorbeeld van een adiabatisch proces, dat om een ontaardingsgeval heengaat.	247
§ 41. Opmerkingen over statistische problemen	249
§ 42. Opmerkingen over de statistika van het atoommodel van Waterstof	260

EENHEDEN.

In alle formules zijn de elektrische grootheden steeds uitgedrukt in de gewone elektrostatistische eenheden; de magnetische in elektromagnetische eenheden.

VERBETERING.

Op bl. 166, bovenaan, moet $R_2 = 0,080 \text{ \AA.E.}$ vervangen worden door $R_2 = 0,086 \text{ \AA.E.}$ — Overigens maken echter de hier opgegeven waarden voor de stralen der banen in het koper-atoom geen aanspraak op bijzondere nauwkeurigheid; ze dienen slechts om bij benadering een beeld te geven van de afmetingen van het systeem.

INLEIDING.

In 1911 is door Sir ERNEST RUTHERFORD de hypothese opgesteld dat een atoom zou bestaan uit een positief elektrisch geladen kern, waar omheen zich negatieve elektronen in verschillende banen bewegen. De grootte van de kern moet zeer gering zijn tegenover de afmetingen die men gewoonlijk aan de atomen toeschrijft; de diameter van het atoom zou bepaald worden door de elektronenbanen. De lading van de kern is een geheel aantal malen de lading van een elektron; in den normalen (neutralen) toestand heeft de kern juist zooveel elektronen om zich heen, dat de totale lading van het systeem nul is. Dit aantal is ongeveer de helft van het atoomgewicht. De massa van het atoom zetelt bijna uitsluitend in de kern ¹⁾.

Deze hypothese is door RUTHERFORD oorspronkelijk ingevoerd ter verklaring van de uitkomsten gevonden bij de studie van de verstrooiing van alpha-deeltjes, wanneer deze door metaallaagjes en dergelijke heen gaan. In het bijzonder dwong de waargenomen verdeling der verstrooiingshoeken tot het aannemen van een sterk elektrisch geladen kern van zeer kleine afmetingen en groote massa in het atoom.

Later is de hypothese verder uitgewerkt en gebruikt om andere verschijnselen te verklaren, zooals die der radioactieve stoffen. De grootste ontwikkeling heeft ze echter gekregen sinds het in 1913 aan N. BOHR gelukt is door toepassing van onderstellingen ontleend aan de theorie der quanta op de beweging der elektronen in het atoom, formules af te leiden voor de reeksen in de lijnen-spektra van sommige elementen. Spoedig daarna is de theorie van BOHR door anderen uitgebreid, en gebruikt voor de

¹⁾ E. RUTHERFORD, Phil. Mag. 21, p. 669, 1911; 27, p. 488, 1914.

behandeling van verschillende bijzonderheden der spektra (detail-structuur der lijnen, enz.). Ofschoon het meerendeel dezer onderzoeken betrekking hebben op het eenvoudigste atoom, nl. dat van waterstof, is hun succes toch zoo buitengewoon groot geweest, dat men wel moet aannemen dat in deze richting nog zeer veel bereikt kan worden.

Aan den anderen kant is de ontwikkeling van de theorie der quanta in de laatste jaren hand in hand gegaan met de uitbreiding van de theorie van BOHR. Men kan echter niet zeggen dat door deze nieuwe theorieën de bouw der atomen en de oorsprong der spektra verklaard zijn: integendeel, de hypothesen der quantentheorie zijn zoozeer in strijd met de wetten der mechanika en der elektrodynamika, terwijl ook de verhouding dezer hypothesen tegenover de „klassieke” theorieën nog geheel in het duister ligt, dat er een groote omwenteling noodig zal wezen, voordat alles een harmonisch geheel kan vormen ¹⁾.

¹⁾ Voor een kort overzicht van de theorie van RUTHERFORD en van eenige problemen die er mee in verband staan zie men ook:

„A Discussion on the Structure of the Atom”, Proc. Roy. Soc. **A 90**, Meeting of March 19, 1914.

HOOFDSTUK I.

DE THEORIE VAN RUTHERFORD.

§ 1. OPMERKINGEN OVER HET MODEL VAN HET ATOOM, VOORGESTELD DOOR W. THOMSON EN J. J. THOMSON.

Ideën over den bouw der atomen zijn reeds vroeg geuit, o.a. in verband met de voortplanting van het licht door de materie (dispersietheorieën); in verband met de spektra der elementen, met de elektrische en magnetische eigenschappen der stof, enz. Vooral hebben echter de groote ontdekkingen der moderne natuurkunde, zooals die der kathode-stralen en der radioactieve verschijnselen en al hetgeen daarmee samenhangt, een grooten invloed hierop gehad. De studie van de kathodestrallen had het bestaan aangetoond van de z.g. *elektronen*, deeltjes geladen met negatieve elektriciteit, welke een massa hebben ca. 1850 maal kleiner dan die van een waterstof-atoom, terwijl hun lading dezelfde is als van een eenwaardig negatief ion. Men kwam er spoedig toe te onderstellen dat deze elektrisch geladen deeltjes, welke men in de kathodestrallen *vrij* waarnam, dezelfde waren als die welke men reeds sinds lang, ter verklaring van de elektrische en optische eigenschappen der materie, aangenomen had in de atomen aanwezig te zijn. Vele feiten hebben dit bevestigd, bv. de afgifte van elektronen door metalen die met ultraviolet licht of met Röntgenstralen bestraald worden, de door Prof. P. ZEEMAN ontdekte splitsing der spektraallijnen in een magnetisch veld,

en tal van andere. Het lag derhalve voor de hand te onderstellen dat de elektronen een belangrijke rol innemen onder de bouwstenen der atomen.

Voordat de theorie van RUTHERFORD nader besproken wordt, lijkt het gewenscht een paar woorden te zeggen over een vroeger model van het atoom, afkomstig van W. THOMSON ¹⁾, en uitgewerkt door J. J. THOMSON ²⁾.

W. THOMSON neemt aan dat een atoom bestaat uit een bol, uniform geladen met positieve elektriciteit, welke binnenin een aantal elektronen bevat. De materie bestaat uit een verzameling dezer atomen, welke juist zooveel elektronen bevatten, dat de elektrische kracht in een punt op grooten afstand van de atomen gelegen, nul is. De krachten tusschen atomen en elektronen volgen de gewone wetten der elektrostatika.

W. THOMSON heeft eenige problemen onderzocht over het evenwicht der elektronen binnen het atoom, en over de werking van meerdere atomen op elkaar, en heeft getracht aan de hand hiervan verschillende eigenschappen der stof te verklaren.

Een meer gedetailleerde theorie van de structuur der atomen is hieruit ontstaan door een studie van J. J. THOMSON over de rangschikking der elektronen binnen den positieven bol ³⁾. J. J. THOMSON gaat de stabiliteit van verschillende configuraties der elektronen na tegenover storingen van den evenwichtstoestand; ter vereenvoudiging wordt daarbij ondersteld dat alle elektronen met groote snelheid rondraaien om een as in het atoom, en dat allen in één plat vlak liggen ⁴⁾.

¹⁾ W. THOMSON, Livre jubilaire dédié à M. BOSSCHA, 1901; Baltimore Lectures, p. 451.

²⁾ J. J. THOMSON, Phil. Mag. 7, p. 237, 1904.

³⁾ J. J. THOMSON l.c.

⁴⁾ In de berekening is niet gelet op de magnetische krachten van de rondlopende elektronen. Evenzoo is de uitstraling van energie verwaarloosd.

Met betrekking tot dit laatste kan echter opgemerkt worden, dat indien een ring van elektronen met gegeven omtrekssnelheid roteert, de straling per elektron des te geringer is, naarmate de ring uit meer elektronen bestaat.

Zie hierover:

J. J. THOMSON, On the Magnetic Properties of Systems of Corpuseles describing Circular Orbits, Phil. Mag. 6, p. 681, 1903;

G. A. SCHOTT, Electromagnetic Radiation (Cambr. 1912), p. 103.

Het statische probleem: de evenwichtsfiguren van *stilstaande* elektronen, is behandeld door L. FÖPPL ¹⁾.

De voornaamste resultaten van dit onderzoek zijn:

Voor 1, 2 of 3 elektronen is de rangschikking in een vlakke „ring” ²⁾ steeds stabiel, onverschillig of de elektronen al of niet rondloopen.

Voor $n = 4, 5$, is de rangschikking in een ring slechts stabiel indien het systeem voldoende snel roteert; is dit niet het geval, dan plaatsen 4 elektronen zich in de hoekpunten van een regelmatig tetraeder; 5 elektronen verdeelen zich in een ring van 3 met aan weerszijden 1 elektron.

Vlakke ringen met meer dan 5 elektronen zijn instabiel, welke rotatie-snelheid de ring ook heeft; zij kunnen echter stabiel gemaakt worden (bij voldoende snelle rotatie) indien men in het centrum van den bol een negatieve lading van passende grootte plaatst. THOMSON geeft hiervoor op:

aantal elektronen v/d . ring: 5 6 7 8 9 10 15 20 30 40
neg. lading in het centrum: 0 1 1 1 2 3 15 39 101 232 ^{3) 4)}

Aan het artikel van THOMSON is de volgende opgave ontleend:

aantal elektronen in den ring:	straling per elektron: (omtrekssnelheid van den ring:	
	$c \cdot 10^{-1}$ cm.;	$c \cdot 10^{-2}$ cm.)
$n = 1$	$S = 1$ genomen;	$S = 1$ genomen
2	$9,6 \cdot 10^{-2}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$
5	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-13}$
6	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-17}$

¹⁾ L. FÖPPL, Stabile Anordnungen von Elektronen im Atom, Diss. Göttingen 1912.

²⁾ Nauwkeuriger uitgedrukt: 1 elektron in het centrum van het atoom; 2 elektronen diametraal tegenover elkaar; 3 elektronen in een gelijkzijdigen driehoek.

³⁾ Als eenheid van lading zal in het vervolg gewoonlijk gebruikt worden de lading van een eenwaardig ion, welke gelijk is aan de lading van het elektron. De grootte hiervan is volgens MILLIKAN: $4,774 \cdot 10^{-10}$ E. S. E. Zie: R. A. MILLIKAN, Physik. Zeitschr. 14, p. 796, 1913 [en Phil. Mag. 34, p. 16, 1917].

⁴⁾ Bij *afwezigheid van rotatie* zijn volgens FÖPPL (l.c.) de volgende configuraties stabiel:

$n = 4$: tetraeder; $n = 5$: een ring van 3 elektronen met aan weerszijden 1 elektron; $n = 6$: de elektronen plaatsen zich op de hoekpunten van een oktaeder; $n = 7$: 5 elektronen vormen een vlakke ring, aan weerszijden hiervan bevindt zich een der overblijvende elektronen; $n = 8$: twee ringen van 4 elektronen, die t.o.v. elkaar 45° verdraaid zijn; bij $n = 10, 12, 14$ verdeelen de elektronen zich over twee ringen en twee „polen”.

THOMSON leidt hieruit approximatief af de verdeeling van een groot aantal elektronen over meerdere concentrische ringen, waarbij aangenomen wordt dat de elektrostatische werking der binnenste ringen op een meer naar buiten gelegene berekend mag worden alsof de geheele lading der binnenste ringen in het centrum vereenigd was. Deze rangschikking der elektronen in verschillende ringen vertoont periodiciteitseigenschappen welke herinneren aan het periodiek systeem der elementen. Neemt men nu aan dat het atoomgewicht van een element bepaald wordt door het aantal elektronen in het atoom ¹⁾, dan kan men met dit model de chemische eigenschappen der elementen, speciaal wat betreft de valentie, eenigermate verklaren.

Ter verklaring van de radioactieve verschijnselen geeft THOMSON de volgende voorstelling: de roterende elektronen stralen energie uit, waardoor hun beweging langzamerhand geremd wordt. Op een gegeven moment is de rotatie-snelheid niet meer voldoende om het systeem stabiel te houden: er vindt een soort van explosie plaats in het atoom, de elektronen nemen nieuwe evenwichtsstanden in, en het is mogelijk dat een deel van het atoom afgesplitst wordt, en met groote snelheid als alpha- of beta-deeltje wegvliegt ²⁾.

¹⁾ J. J. THOMSON, l. c. p. 258.

Oorspronkelijk nam THOMSON aan dat de geheele massa van het atoom aan de elektronen toegeschreven moest worden; waterstof zou dan ca. 1850 elektronen per atoom moeten bezitten; Uranium ca. 400000.

Later leidde hij echter uit verschillende overwegingen af dat het aantal elektronen van de orde van grootte van het atoomgewicht moest zijn (Phil. Mag. II, p. 769, 1906).

²⁾ Deze opvatting is echter in strijd met het feit dat de sterfttekans van een individueel radioactief atoom *onafhankelijk is van den ouderdom van het atoom*, zooals blijkt uit het exakt exponentieel verloop van de vervalkromme. Zie: RUTHERFORD, Radioaktive Substanzen und ihre Strahlungen (MARX' Handbuch der Radiologie II. Leipzig 1913), p. 368, 561.

§ 2. HET ATOOMMODEL VAN RUTHERFORD.

Vergelijkt men het model van het atoom van RUTHERFORD, zooals dat in de inleiding reeds in hoofdtrekken besproken is, met dat van J. J. THOMSON, dan verdienen de volgende punten de aandacht:

1) In het model van RUTHERFORD is de positieve lading gekoncentreerd in een kern van zeer geringe afmetingen (voor afstanden kleiner dan 10^{-12} cm moet de kern nog zoo werken, alsof de geheele lading in een punt gekoncentreerd is; zie beneden), terwijl in het model van THOMSON de positief geladen bol de diameter van het atoom bepaalt, en dus van de orde van grootte van een Ångström-eenheid (10^{-8} cm) is.

2) In het model van THOMSON kunnen de elektronen stabiele configuraties innemen: de onderlinge afstooting der elektronen neemt af met het kwadraat van den afstand, terwijl de attractie door den positieven bol recht evenredig is met de 1^e macht van den afstand tot het centrum. Bij RUTHERFORD daarentegen volgen alle krachten de wet van COULOMB, en is het systeem in het algemeen niet stabiel ¹⁾, tenzij men bijzondere hypothesen invoert omtrent de beweging der elektronen. (N.B. Voorloopig zal op de stabiliteitsproblemen niet worden ingegaan, daar deze behandeld moeten worden in verband met de toepassing van de theorie der quanta op het atoommodel. Zie hoofdstuk IV, § 26 en 27) ²⁾.

¹⁾ Zie: J. W. NICHOLSON, Monthly Notices Roy. Astr. Soc. 72, p. 682 vlg. 1912. — Een atoom bestaande uit 1 kern met slechts 1 elektron (waterstof) is natuurlijk steeds stabiel. —

²⁾ N. BOHR (Phil. Mag. 26, p. 2, 1913) maakt de volgende opmerking: onder de grootheden die het model van THOMSON karakteriseeren komt er een voor — de straal van den positieven bol — die de dimensies heeft van een lengte en in grootte-orde overeenstemt met de afmetingen van het atoom, terwijl een dergelijke lengte niet voorkomt onder de grootheden die het andere atoom karakteriseeren (ladingen en massa's van elektronen en kern); ook kan een lengte niet alleen door deze grootheden bepaald worden.

Gelijk boven reeds vermeld is heeft RUTHERFORD zijn theorie ontwikkeld naar aanleiding van de resultaten gevonden omtrent de verstrooiing van alpha- en beta-deeltjes door metaallaagjes, e. d.

Laat men een bundel evenwijdige alpha-stralen door een laagje bladgoud gaan, dan blijkt dat de deeltjes uit hun aanvankelijke bewegingsrichting geworpen en naar alle kanten verstrooid worden. Deze afwijkingen uit de oorspronkelijke baan moeten worden toegeschreven aan de „botsingen” der deeltjes met de metaal-atomen, en het ligt voor de hand deze „botsingen” geheel *elektrisch* op te vatten: d.w.z. te onderstellen dat de verandering der bewegingsrichting ontstaat doordat de alpha-deeltjes door de sterke elektrische velden binnen de atomen vliegen ¹⁾.

De reden die RUTHERFORD geleid heeft tot het aannemen van een elektrisch geladen kern van zeer kleine afmetingen en groote massa in het atoom was het voorkomen van zeer groote afwijkingshoeken (90° en meer), waarvan men moet onderstellen dat ze door een enkele botsing veroorzaakt zijn ²⁾. De alpha-deeltjes moeten dus door buitengewoon sterke velden heengaan (potentialen van de orde van 1000 à 2000 E. S. E.) ³⁾. Dergelijke potentialen komen niet voor bij het atoommodel van THOMSON, tenzij de positieve bol of een bijzonder hooge lading heeft, of zeer klein is ⁴⁾. RUTHERFORD heeft toen een atoom beschouwd waar

¹⁾ Misschien moet men ook de *magnetische* velden in de atomen in rekening brengen (W. M. HICKS, zie literatuur-opgave aan het eind van § 3).

²⁾ GEIGER en MARSDEN (Proc. Roy. Soc. **A 82**, p. 495 (1909), **A 83**, p. 492 (1910)) hadden bij hun proeven over de verstrooiing van alpha-deeltjes o.a. het volgende gevonden: gaan alpha-deeltjes door een laagje bladgoud van ca. 0,00004 cm dikte, dan krijgt ongeveer 1/20000 der opvallende deeltjes een gemiddelde afwijking van 90°, terwijl de waarschijnlijke waarde van de afwijkingshoek ca. 0,87° is. Indien de groote afwijkingen ontstaan door een toevallige superpositie van vele kleinere, zou de verdeling der hoeken ongeveer door de foutenwet van GAUSS beheerscht moeten worden:

$$w(D) \cong \frac{k}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-k^2 D^2}.$$

Men kan gemakkelijk inzien dat dan bij een waarschijnlijke afwijking $D_w = 0,87^\circ = 0,48/k$, de kans op afwijkingen van 90° en meer bijna absoluut nul is. De waargenomen verdeelingswet der afwijkingshoeken is een geheel andere.

³⁾ Een schatting krijgt men hiervan door te berekenen tegen welken potentiaal een alpha-deeltje met een aanvangssnelheid van b.v. $2 \cdot 10^9$ cm kan oplopen ($V_0 = M V^2/4 e = \text{ca. } 1,3 \cdot 10^4$ E. S. E.).

⁴⁾ Het eerste is niet waarschijnlijk op grond van de schatting van het aantal elektronen in het atoom.

de massa gekoncentreerd is in een positief geladen kern van zeer geringe grootte ¹⁾, terwijl de elektronen op groote afstanden om de kern heenloopen, en heeft nagegaan wat voor verdeling van de afwijkingshoeken dergelijke atomen zouden teweegbrengen. De gevonden resultaten bleken zeer goed overeen te stemmen met de experimenteële uitkomsten, en het was mogelijk uit de proeven af te leiden:

- 1) een bovenste grens voor de grootte van de kern;
- 2) een approximatieve waarde voor de kernlading;
- 3) vast te stellen dat de afstooting tusschen atoomkern en alpha-deeltje omgekeerd evenredig is met het kwadraat van den afstand.

¹⁾ Indien de kern niet de massa van het atoom droeg, zou deze om zoo te zeggen niet vast genoeg staan om de alpha-deeltjes uit hun baan te doen afwijken.

§ 3. VERSTROOIING VAN ALPHA-DEELTJES.

In het volgende zullen enkele hoofdpunten vermeld worden van de door RUTHERFORD opgestelde theorie omtrent de verstrooiing van alpha-deeltjes door materie. Voor verdere uitwerking der formules wordt verwezen naar de oorspronkelijke artikelen van RUTHERFORD en DARWIN ¹⁾.

Zoolang men groote afwijkingshoeken beschouwt, mag worden aangenomen dat elke waargenomen afwijking ontstaan is bij een enkele botsing (z.g. enkelvoudige verstrooiing); de kans dat een alpha-deeltje tweemaal achtereen in een dun plaatje een groote afwijking krijgt is zeer gering ²⁾. Men kan dan ook volstaan met slechts de werking van de kern te onderzoeken, en den invloed der omringende elektronen verwaarlozen ³⁾.

¹⁾ E. RUTHERFORD, Phil. Mag. **21**, p. 669, 1911; **27**, p. 488, 1914.

C. G. DARWIN, Phil. Mag. **27**, p. 499, 1914.

²⁾ Om een afwijking te krijgen, grooter dan b.v. 5° moet de afstand van de oorspronkelijke baan van het alpha-deeltje tot de kern (in fig. 1: p) volgens de beneden gegeven formules kleiner zijn dan:

$$p = 1/2 \cdot d_{\text{min.}} \cdot \cot(5/2)^\circ = \text{ca. } 4 \cdot 10^{-11} \text{ cm,}$$

wanneer men de aanvangssnelheid van het deeltje gelijk $2 \cdot 10^9$ cm, en de kernlading = 100 aanneemt. Nu liggen in een goudblaadje zooals door GEIGER en MARSDEN gebruikt is per cm^2 ca. $2,4 \cdot 10^{18}$ atomen, zoodat de kans dat de oorspronkelijke baan op minder dan $4 \cdot 10^{-11}$ cm langs een atoomkern loopt, en dus de afwijkingshoek grooter is dan 5°, kleiner is dan:

$$2,4 \cdot 10^{18} \cdot \pi (4 \cdot 10^{-11})^2 = \text{ca. } 0,012.$$

De kans dat eenzelfde deeltje 2 keer achtereen een afwijking grooter dan 5° krijgt is kleiner dan het kwadraat hiervan.

³⁾ De werking van een afzonderlijk elektron is praktisch nul door de kleine massa (7400 maal kleiner dan die van een alpha-deeltje). De werking van alle elektronen tezamen kan men schatten door ze te vervangen door een uniform met negatieve elektriciteit geladen bol (zie RUTHERFORD, l.c.).

Bij kleinere afwijkingshoeken is het wel noodig rekening te houden met de samengestelde verstrooiing en met den invloed der elektronen. (Deze laatste veroorzaken ook een remming van de alpha-deeltjes bij hun passage door het metaal; zie hierover: N. BOHR, Phil. Mag. **25**, p. 10, 1913).

Bij de berekeningen is verder aangenomen, dat de massa van een deeltje als onafhankelijk van de snelheid mag worden beschouwd, en dat geen energie of hoeveelheid van beweging verloren gaat door uitstraling ¹⁾.

1) *Verstrooiing door een metaallaagje.*

Ter vereenvoudiging wordt aangenomen dat de kernen der metaalatomen onbeweeglijk zijn. Zij de lading van een atoomkern: $E_1 = Z \cdot e$; die van het alpha-deeltje $E_2 = 2 \cdot e$ ²⁾; de massa van het alpha-deeltje is M_2 ; de oorspronkelijke snelheid V . Onder den invloed van de afstooting door de atoomkern beschrijft het alpha-deeltje een hyperbool (zie fig. 1). Stelt men de loodlijn

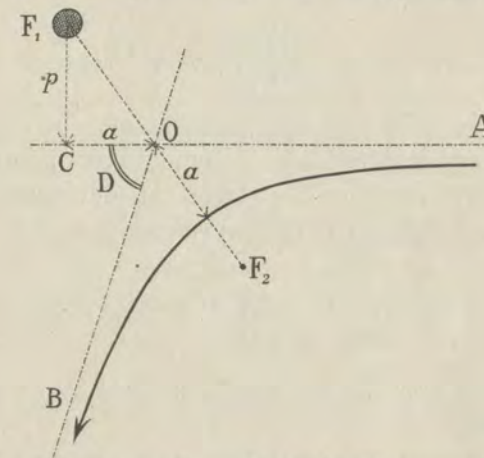


Fig. 1. Afstooting van een alpha-deeltje door een atoomkern.

F_1 = atoomkern.

$OC = a = 1/2 \cdot d_{\text{min.}} =$ halve reële as van de hyperbool.

uit de kern op de oorspronkelijke baan neergelaten gelijk p , dan is de hoek van afwijking D gegeven door:

$$\cot D/2 = 2 \cdot p/d_{\text{min.}} \dots \dots \dots (1)$$

waar $d_{\text{min.}} = 2 E_1 E_2 / M_2 V^2$ de kleinste afstand tot de kern

¹⁾ Voor zoover mij bekend is heeft men den invloed van de veranderlijkheid der massa met de snelheid op de formules voor de verstrooiing niet nagegaan.

Dat de uitstraling van energie, enz., verwaarloosd wordt, vermeldt RUTHERFORD expliciet (Phil. Mag. **21**, p. 675, 1911).

²⁾ Zie b.v. E. RUTHERFORD, Die Radioaktiven Substanzen und ihre Strahlungen (MARX' Handbuch der Radiologie II, Leipzig 1913), p. 100.

is die het alpha-deeltje zou kunnen bereiken als het recht op de kern aanvloog ¹⁾).

Alle alpha-deeltjes hadden bij de proef oorspronkelijk dezelfde snelheid in grootte en richting. Zij Q het aantal deeltjes dat per sekonde door 1 cm² vliegt, dan is het aantal deeltjes dat per sekonde een afwijking tusschen D en $D + dD$ krijgt:

$$2 \pi p \cdot Q \cdot \frac{dp}{dD} \cdot dD = \frac{\pi E_1^2 \cdot E_2^2}{M_2^2 \cdot V^4} \cdot Q \cdot \frac{\cos D/2}{\sin^3 D/2} \cdot dD \dots (2)$$

Deze vliegen binnen een ruimtehoek: $2 \pi \cdot \sin D \cdot dD$. Dus komen er per sekonde door een vlakje van 1 cm² op grooten afstand r van het atoom:

$$N_1 = \frac{Q}{r^2} \cdot \frac{E_1^2 \cdot E_2^2}{4 M_2^2 \cdot V^4} \operatorname{cosec}^4 D/2 \dots \dots \dots (3)$$

Heeft men te doen met een metaallaagje dat zoo dun is dat de alpha-deeltjes niet merkbaar geremd worden, en dat z atomen per cm² bevat, terwijl de doorsnede van den bundel O cm² is, dan moet dit aantal met $z \cdot O$ vermenigvuldigd worden ²⁾, zoodat men krijgt:

$$N = \frac{Q \cdot z \cdot O}{r^2} \cdot \frac{E_1^2 E_2^2}{4 M_2^2 V^4} \cdot \operatorname{cosec}^4 D/2 \dots \dots \dots (4)$$

2) *Verstrooiing door lichtere stoffen*: invloed van de beweeglijkheid der kernen.

Door DARWIN ³⁾ is nagegaan hoe groot de verstrooiing wordt, wanneer men rekening houdt met de beweeglijkheid van de atoomkernen; hij komt tot de volgende resultaten:

a) De massa van de kern (M_1) is grooter dan die van het alpha-deeltje (M_2). Dan is:

$$N = \frac{Q \cdot z \cdot O}{r^2} \cdot \frac{E_1^2 E_2^2}{4 M_2^2 V^4} \cdot \left\{ \operatorname{cosec}^4 \frac{D}{2} - 2 \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^2 + \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \frac{D}{2} \right) \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^4 \dots \dots \right\} \dots (5)$$

¹⁾ Indien $E_1 \cdot E_2$ negatief was (attractie tusschen kern en alpha-deeltjes) vindt men dezelfde formule voor D ; in de figuur zou dan de kern zich in F_2 moeten bevinden (in dit geval is d min. slechts een rekengrootheid).

²⁾ Bij groote afwijkingshoeken vliegen de alpha-deeltjes zoo dicht langs de kernen, dat elk atoom werkt alsof het alleen aanwezig was.

³⁾ C. G. DARWIN, Phil. Mag. 27, p. 499, 1914.

Voor metalen met atoomgewicht grooter dan b.v. 50 (*Fe, Cu, Au, enz.*) is de korrekcie die bij de formule van RUTHERFORD komt kleiner dan 1,3 %.

b) De massa der kernen van de verstrooiende stof is gelijk aan, of kleiner dan die van de alpha-deeltjes (verstrooiing door Helium of Waterstof). In dit geval krijgen de kernen van de verstrooiende stof groote snelheden bij de botsingen (vergelijkbaar met, vaak zelfs grooter dan die van de alpha-deeltjes). Door deze groote snelheden zullen de teruggestooten *He-* of *H*-atomen evenals de oorspronkelijke alpha-deeltjes ionisatie en scintillatie kunnen geven ¹⁾; hiermee moet rekening gehouden worden bij het tellen van het aantal verstrooide deeltjes (de formules hiervoor zijn door DARWIN, l. c. afgeleid).

H-atomen kunnen een snelheid tot 1,6 maal die van een alpha-deeltje krijgen; hun draagwijdte („range”) is dan vele malen grooter dan die van de laatste ²⁾.

3) Invloed van de *wet van afstooting* tusschen kern en alpha-deeltjes.

Indien men onderstelt dat de afstooting tusschen kern en alpha-deeltjes niet de wet van COULOMB volgt, maar b.v. evenredig is met r^{-n} , is het probleem in het algemeen niet meer geheel te berekenen. DARWIN ³⁾ heeft echter aangetoond dat men steeds kan aangeven hoe de verstrooiing van de snelheid der invallende deeltjes afhankelijk is; hij vindt dat N evenredig is met:

$$V^{-4/(n-1)} \dots \dots \dots (6)$$

(b.v.: $n = 2$: N evenredig met V^{-4}
 $n = 3$: V^{-2} , enz.)

Vergelijking van de theorie met de experimenteele resultaten.

In zijn eerste artikel geeft RUTHERFORD een discussie van de door GEIGER & MARSDEN in 1909 en 1910 gepubliceerde resultaten ⁴⁾ ⁵⁾. Voorzover kon worden nagegaan stemden hun uit-

¹⁾ Deze scintillatie door de teruggestooten *H*-atomen is experimenteel aangetoond door MARSDEN (Phil. Mag. 27, p. 824, 1914).

²⁾ Zie hierover: E. RUTHERFORD, Phil. Mag. 27, p. 492, 1914.

³⁾ C. G. DARWIN, l. c. p. 504.

⁴⁾ E. RUTHERFORD, Phil. Mag. 21, p. 680, 1911.

⁵⁾ GEIGER & MARSDEN, Proc. Roy. Soc. A 82, p. 495, 1909; A 83, p. 492, 1910.

komsten bevredigend met de theorie overeen. Naderhand hebben GEIGER en MARSDEN uitgebreide nieuwe reeksen van metingen gedaan ¹⁾; hun voornaamste uitkomsten zijn:

- a) Een vrij goede bevestiging van de evenredigheid van N met $\text{cosec}^4 D/2$, voor afwijkingshoeken D van 150° tot 5° , waarbij N varieerde van 1 tot 250000 (zie tabel, l. c. p. 610).
- b) Bij dunne blaadjes van eenzelfde metaal is de verstrooiing evenredig met de dikte, dus met het aantal atomen per cm^2 (l. c. p. 615).
- c) Bij blaadjes van verschillende metalen is bij gelijk aantal atomen per cm^2 de verstrooiing evenredig met het kwadraat van het atoomgewicht (l. c. p. 617). Dus moet de *lading van de kern* E_1 evenredig zijn met het *atoomgewicht*.
- d) De verstrooiing is omgekeerd evenredig met de vierde macht van de snelheid der alpha-deeltjes (l. c. p. 620). Dus is de *afstooting* tusschen kern en alpha-deeltje *omgekeerd evenredig* met de *tweede macht van den afstand*.
- e) Uit een absolute bepaling van het aantal verstrooide deeltjes werd afgeleid dat de kernlading van een atoom met atoomgewicht A bedraagt:

$$E_1 = Z \cdot e \approx 1/2 \cdot A \cdot e.$$

De mogelijke fout in deze waarde is ca. 20 % (l. c. p. 622).

Verder dienen hier vermeld te worden de fotografieën van banen van alpha-deeltjes door gassen, welke door WILSON en DEBENDRA BOSE gemaakt zijn ²⁾. WILSON heeft foto's gemaakt van de banen van alpha-deeltjes door lucht; deze banen zijn over groote afstanden rechtlijnig, doch vertoonen af en toe plotselinge ombuigingen, welke ontstaan zijn wanneer een deeltje vlak langs de kern van een atoom gepasseerd is. Dit is een direkt bewijs van de juistheid der opvatting van RUTHERFORD, dat groote afwijkingen bij een enkele botsing ontstaan. — D. BOSE fotografeerde banen in waterstofgas; het gelukte haar op 1038 gefotografeerde banen er 7 te krijgen die aan het einde *vertakkingen* toonden: de eene tak moet toegeschreven worden aan het alpha-deeltje zelf, de andere aan het teruggestooten waterstof-atoom.

¹⁾ GEIGER & MARSDEN, Phil. Mag. **25**, p. 604, 1913.

²⁾ C. T. R. WILSON, Proc. Roy. Soc. **A 87**, p. 277, 1912.
DEBENDRA BOSE, Phys. Zeitschr. **17**, p. 388, 1916.

Boven is reeds vermeld dat MARSDEN de scintillatie door de teruggestooten H -atomen heeft kunnen aantoonen ¹⁾.

Op de theorie van de verstrooiing door een atoom volgens het model van J. J. THOMSON, en op verdere kwesties omtrent de verstrooiing zal hier niet worden ingegaan.

Slechts wordt naar de volgende literatuur verwezen:

- a) Verstrooiing door een atoom volgens het model van J. J. THOMSON:
J. J. THOMSON, Cambr. Lit. & Phil. Soc. **XV**, pt. 5 (1910).
E. RUTHERFORD, Phil. Mag. **21**, p. 669, 1911.
- b) Verstrooiing van alpha-deeltjes door magnetische atoomkernen („magnetonen”):
W. M. HICKS, Proc. Roy. Soc. **A 90**, Meeting of March, 19, 1914, p. 12, 16, en nader uitgewerkt: **A 90**, p. 356, 1914.
Prof. HICKS onderzoekt de verschillende banen die een alpha-deeltje om of in de nabijheid van een magneton kan beschrijven; formules voor de verstrooiing zijn hier echter niet uit afgeleid.
- c) Samengestelde verstrooiing („compound scattering”) in de theorie van RUTHERFORD:
E. RUTHERFORD, l. c. p. 677.
- d) Verstrooiing van beta-deeltjes:
Theorie van J. J. THOMSON: Cambr. Lit. & Phil. Soc. **XV**, p. 5 (1910);
van E. RUTHERFORD: Phil. Mag. **21**, p. 683, 1911;
27, p. 491, 1914.
Experimenteel onderzoek: J. CROWTHER, Proc. Roy. Soc. **A 84**, p. 226, 1910.
Banen van beta-deeltjes vlak langs een atoomkern: C. G. DARWIN, Phil. Mag. **25**, p. 201, 1913.
- e) Absorptie van alpha-deeltjes:
(1) C. G. DARWIN, A Theory of the Absorption and Scattering of the α -Rays, Phil. Mag. **23**, p. 907, 1912. — DARWIN gebruikt als grondslag de theorie van RUTHERFORD over den bouw der atomen, en gaat de werking tusschen

¹⁾ MARSDEN, Phil. Mag. **27**, p. 824, 1914.

alpha-deeltjes en de elektronen van het atoom na. Voor het aantal elektronen per atoom worden waarden gevonden, liggende tusschen het atoomgewicht en de helft ervan.

- (2) N. BOHR, On the Theory of the Decrease of Velocity of Moving electrified Particles on passing through Matter, Phil. Mag. **25**, p. 10, 1913. — BOHR gaat eveneens uit van de theorie van RUTHERFORD, doch behandelt het probleem op eenigszins andere wijze. Voor het aantal elektronen wordt bij elementen van hooger atoomgewicht een waarde gevonden, van dezelfde orde van grootte als te verwachten is naar de theorie van RUTHERFORD. In het bijzonder komt BOHR tot het resultaat dat Waterstof 1, Helium 2 elektronen per atoom heeft.

§ 4. GROOTTE VAN DE KERNLADING.

Volgens het bovenstaande blijkt de theorie van RUTHERFORD in goede overeenstemming te zijn met de waarnemingen, en de onderstelling dat in een atoom een positief geladen kern van zeer geringe afmetingen aanwezig is, welke kern de drager is van de massa van het atoom ¹⁾, heeft groote waarschijnlijkheid. Wat de afmetingen betreft het volgende: De formules voor de verstrooiing zijn afgeleid in de onderstelling dat voor de kleinste in aanmerking komende afstanden de kernen zich gedragen alsof hun lading in een punt gekoncentreerd is. Berekent men wat de kleinste afstanden tusschen kern en alpha-deeltje zijn die voorkomen, dan vindt men hieruit dat b.v. voor goud de straal van de kern kleiner moet zijn dan $3 \cdot 10^{-12}$ cm, voor Waterstof en Helium kleiner dan $1,7 \cdot 10^{-13}$ cm ²⁾.

Van groot belang is nu vooreerst de *grootte van de kernlading*. Deze moet gelijk wezen aan het aantal elektronen dat de kern omgeeft, en uit de proeven van GEIGER en MARSDEN is afgeleid dat ze ongeveer gelijk is aan de helft van het atoomgewicht ³⁾.

¹⁾ De elektronen om de kern dragen ook bij tot de massa van het atoom, doch slechts voor een zeer klein bedrag.

²⁾ Zie E. RUTHERFORD, Phil. Mag. **21**, p. 671, 1911; **27**, p. 493, 1914.

Voor de straal van het elektron was berekend $2 \cdot 10^{-13}$ cm, op grond van de veronderstelling dat de geheele massa van het elektron van elektromagnetischen aard was, en dat het zich gedroeg volgens de door LORENTZ gegeven formules.

(Daar volgens de formules der relativiteitstheorie de gewone of ware massa op precies dezelfde wijze van de snelheid afhankelijk is als de elektromagnetische massa volgens de formules van LORENTZ, is men door de experimenten over de massa van het elektron niet gedwongen tot deze veronderstelling).

³⁾ Het aantal elektronen per atoom is langs geheel anderen weg berekend uit de *verstrooiing der Röntgenstralen* door BARKLA. Hierbij wordt verondersteld dat deze verstrooiing veroorzaakt wordt door de elektronen in het atoom, overeenkomstig de theorie van J. J. THOMSON (Conduction of Electricity through Gases,

VAN DEN BROEK heeft de hypothese uitgesproken dat de lading van de kern gelijk zou zijn aan het rangnummer van het element in het periodiek systeem ¹⁾. Het waterstof-atoom zou de lading 1 hebben, en dus bestaan uit een kern waaromheen één elektron loopt; Helium bezit de lading 2, Lithium 3, enz. Deze hypothese heeft grooten bijval gevonden. Er bleef echter nog een onzekerheid in de waarde van het rangnummer, daar het mogelijk is dat tusschen de bekende elementen nog andere behooren te staan ²⁾. Deze onzekerheid is grootendeels overwonnen door de onderzoekingen van MOSELEY over de Röntgenspektra der elementen ³⁾. MOSELEY vond (wat later door anderen is bevestigd) dat de Röntgenspektra *monotoon van element tot element* veranderen, en dat de frequenties van de sterkste lijnen bij benadering kunnen worden voorgesteld door formules van den vorm:

$$\nu = A \cdot (Z - b)^2 \dots \dots \dots (7)$$

waar A en b konstanten zijn, afhankelijk van de beschouwde

p. 255). Aangenomen wordt dat elk elektron met de invallende straling meetrilt alsof het geheel vrij was. BARKLA komt tot de volgende resultaten:

- (1) Uit de experimenten is gebleken dat Röntgenstralen van korte golflengte door gelijke massa's van verschillende stoffen bijna even sterk verstrooid worden (bij lichte elementen geldt dit ook voor Röntgenstralen van grootere golflengte). Zie C. G. BARKLA & Miss J. G. DUNLOP, Phil. Mag. **31**, p. 222, 1916. Het aantal elektronen is dus evenredig met het atoomgewicht. Uit de absolute grootte van de verstrooiing wordt gevonden dat dit aantal ongeveer de helft van het atoomgewicht bedraagt. (Zie C. G. BARKLA, Phil. Mag. **21**, p. 648, 1911, en C. G. BARKLA & Miss J. G. DUNLOP, l. c.).
- (2) Bij waterstof is naar verhouding de verstrooiing tweemaal te groot, dit moet derhalve 1 elektron per atoom hebben (zie C. G. BARKLA & Miss J. G. DUNLOP, l. c.).

Naar aanleiding van de theorie van J. J. THOMSON dient nog het volgende opgemerkt te worden:

- a) Hoe deze theorie te vereenigen is met de quantentheorie der lichtstraling is nog niet verklaard.
- b) Op grond van de radioactieve verschijnselen neemt men aan dat ook binnen in de kern elektronen kunnen zijn. Deze kern-elektronen zouden dan geen verstrooiing mogen veroorzaken, wat verklaard zou kunnen worden door te onderstellen dat ze zeer vast gebonden zijn (zie E. RUTHERFORD, Phil. Mag. **27**, p. 496, 1914).

¹⁾ A. VAN DEN BROEK, Phys. Zeitschr. **14**, p. 32, 1913.

²⁾ VAN DEN BROEK geeft in zijn artikel een tabel voor het periodiek systeem waarin nog vele nummers tusschen de bekende elementen ingevoegd zijn.

³⁾ H. G. J. MOSELEY, Phil. Mag. **26**, p. 1024, 1913; **27**, p. 703, 1914.

lijn, en Z het rangnummer van het atoom is ¹⁾. In de reeks van Aluminium tot Goud bleken slechts 3 plaatsen open te zijn: de nummers 43, 61 en 75. Alle anderen zijn door bekende elementen ingenomen ²⁾. Aan Aluminium heeft men hierbij het nummer 13 gegeven, in de onderstelling dat van Al naar beneden geen elementen ontbreken ^{3) 4)}.

¹⁾ Later zijn door A. SOMMERFELD exaktere formules gegeven (Ann. d. Phys. **51**, p. 125, vgl., 1916). (Zie hoofdstuk III, § 19).

Het algemeene karakter der formules is echter hetzelfde gebleven: de frequenties der verschillende lijnen worden door één getal bepaald, dat van element tot element met 1 opklint.

²⁾ In de gevallen waarin de rangschikking der elementen in het periodiek systeem niet overeenstemt met de volgorde der atoomgewichten, heeft het onderzoek der Röntgenspektra de rangschikking in het systeem bevestigd ($Ar-K$ en $Co-Ni$: zie bij MOSELEY, l. c.; $Te-J$: M. SIEGBAHN, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **18**, p. 39, 1916).

³⁾ Zie over de nummers der lichtere elementen ook: E. RUTHERFORD en J. M. NUTTALL, Phil. Mag. **26**, p. 710, 711, 1913.

Door sommige onderzoekers wordt vermoed dat ook beneden Aluminium nog elementen ingevoegd moeten worden, speciaal *Coronium* en *Nebulium*. Zie hierover: J. W. NICHOLSON, Monthly Notices **72**, p. 49, 139, 677, 729 (1911/12); **74**, p. 204, 486, 623 (1914); verg. ook beneden, § 30, noot 1). — Hoe deze elementen in het periodiek systeem moeten worden ondergebracht is niet bekend.

Verder wordt nog vermoed dat een element *Metaneon* bestaat, dat echter isotoop zou zijn met *Neon*, en dus hetzelfde atoomnummer zou hebben. Zie hierover: J. J. THOMSON, Rays of Positive Electricity, London 1913, p. 116 en: F. ASTON, Phys. Zeitschr. **14**, p. 1303, 1913.

⁴⁾ M. SIEGBAHN heeft de reeks uitgebreid tot Uranium (nummer 92). Verh. Deutsch. Phys. Ges. **18**, p. 150, 1916.

Zie voor een algemeen overzicht van de Röntgenspektra: M. SIEGBAHN, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **XIII**, p. 296, 1916 (bevat uitgebreide tabellen).

§ 5. OVERZICHT VAN DE VOORNAAMSTE HYPOTHESEN
OVER DEN BOUW EN DE EIGENSCHAPPEN DER
ATOMEN, WELKE MET DE THEORIE VAN RUTHERFORD
SAMENHANGEN ¹⁾.

(1) Een atoom bestaat uit een kern van zeer kleine afmetingen, welke positief elektrisch geladen is. De grootte van de positieve lading (d.w.z. de algebraïsche som van de in de kern aanwezige ladingen) is een geheel aantal malen de absolute waarde van de lading van het elektron. Dit aantal is hetzelfde als het rangnummer van het element in het periodiek systeem, en wordt *atoomnummer* genoemd.

De kern is omgeven door elektronen, wier aantal gelijk is aan het atoomnummer. De elektronen zijn vermoedelijk in concentrische ringen of bollen gerangschikt; deze rangschikking is volkomen bepaald door de kernlading ²⁾.

(2) De eigenschappen van een atoom zijn te verdeelen in twee groepen: die welke bij de kern behooren, en die welke aan de elektronen te danken zijn. De laatste hangen af van het aantal en van de rangschikking der elektronen, en zijn dus geheel bepaald door het atoomnummer.

Eigenschappen welke aan de elektronen moeten worden toegeschreven zijn:

a) De chemische eigenschappen, welke samenhangen met de buitenste elektronen. Vermoedelijk behooren tot deze buitenste elektronen de z.g. „valentie-elektronen”, welke de chemische verbinding van verschillende elementen teweegbrengen. Het aantal der buitenste elektronen schijnt een eenigermate perio-

¹⁾ Een samenvattende bespreking van de meeste dezer hypothesen is gegeven door: K. FAJANS, Das Periodische System der Elemente, die radioaktiven Umwandlungen und die Struktur der Atome, Phys. Zeitschr. **16**, p. 456, 1915.

²⁾ Zie hierover het in § 28* besproken artikel van L. VEGARD (Verh. Deutsch. Phys. Ges. **19**, p. 344, 1917.)

dieke funktie van het atoomnummer te zijn, wat de periodiciteit der chemische eigenschappen ten gevolge heeft ¹⁾.

- b) Het zichtbare spektrum, dat vermoedelijk ook met de buitenste elektronen samenhangt ²⁾.
- c) Foto-elektrische eigenschappen, ionisatie, enz., eveneens aan de buitenste elektronen toe te schrijven.
- d) Het Röntgenspektrum, dat aan de binnenste elektronen te danken is, en dat geen periodiciteit vertoont, doch monotoon van element tot element verandert ³⁾.

(3) De kern van een atoom schijnt een zeer ingewikkelde structuur te bezitten, waarover zoo goed als niets bekend is. Vermoedelijk is de kern opgebouwd uit positief geladen deeltjes (alpha-deeltjes-of Helium-kernen (?)), en uit elektronen ⁴⁾.

Door de structuur van de kern worden bepaald:

- a) De massa van de kern, en dus het atoomgewicht van het element (afgezien van de zeer kleine bijdrage der elektronen) ⁵⁾.
- b) De *radioactieve eigenschappen*, welke verklaard worden uit een uiteenvallen van de kern.

Zendt de kern van een atoom een *alpha-deeltje* uit, dan gaat het atoom over in een ander waarvan het *atoomnummer 2 lager* is, terwijl het atoomgewicht tennaastenbij met 4 afneemt ⁶⁾. Bij uitzending van een *beta-deeltje* (een kern-elektron) neemt het

¹⁾ Zie hierover het in § 28* geciteerde artikel van VEGARD.]

²⁾ Zie hierover: Hoofdstuk III, § 17, slot [en § 28*.]

³⁾ Over de elektronen tusschen de buitenste en de allerbinnenste is weinig bekend. Ze zijn o.a. van belang voor de verstrooiing en de remming van alpha- en beta-deeltjes.

⁴⁾ Zie: N. BOHR, Phil. Mag. **26**, p. 500, 1913; E. RUTHERFORD, Phil. Mag. **27**, p. 495, 1914; K. FAJANS, Phys. Zeitschr. **16**, p. 485, 1915.

⁵⁾ Het atoomgewicht is bij benadering gegeven door de formule:

$$A = 2 \cdot Z + Z^2/150 \text{ plus een grillige deviatie-funktie}$$

waarop ik gekomen ben door een opmerking van Prof. EHRENFEST.

Het atoomgewicht is echter niet eenduidig door het atoomnummer bepaald (zie onder (4): isotopen.) — Bij de elementen Ar—K, Co—Ni, Te—J verandert het atoomgewicht in tegengestelden zin als het atoomnummer.

⁶⁾ Het atoomgewicht van het element neemt af met het atoomgewicht van Helium, plus een bedrag dat in verband staat met de uitgezonden energie. Zie hierover: R. SWINNE, Phys. Zeitschr. **14**, p. 145, 1913; K. FAJANS, Phys. Zeitschr. **16**, p. 459, 1915.

atoomnummer met 1 toe; het atoomgewicht verandert zoo goed als niet ¹⁾).

Op de radioactieve verschijnselen zelf kan hier niet worden ingegaan; ik moet me beperken tot het vermelden van enkele problemen:

- (I) Zijn behalve de elementen met hooge atoomnummers (laatste afdeeling van het periodiek systeem) ook andere radioactief? Bij *Kalium* en *Rubidium* schijnt met groote zekerheid vastgesteld te zijn dat ze beta-stralen uitzenden ²⁾.
- (II) Er bestaat een verband tusschen de draagwijdte der *alpha-deeltjes* die een radioactief element uitzendt, en de levensduur van het element ³⁾.

Deze betrekking is van den vorm:

$$^{10}\log \lambda = A + B \cdot ^{10}\log R,$$

waarin: λ = transformatie-konstante;
 R = draagwijdte („range”);
 A en B zijn konstanten ⁴⁾.

Men zie hierover:

R. SWINNE, Phys. Zeitschr. **13**, p. 14, vgl., 1912. (SWINNE stelt ook eenige andere formules voor).

F. A. LINDEMANN, Note on the Life of Radioactive Substances and the Range of the Rays emitted, Phil. Mag. **30**, p. 560, 1915.

LINDEMANN onderstelt dat in de kern N deeltjes aanwezig zijn, welke een of andere periodieke beweging uitvoeren met de frequentie ν . Passeeren alle deeltjes binnen een tijdsverloop τ een „kritisch gebied” in de kern, dan wordt het atoom instabiel, en valt uiteen. De waarschijnlijkheid voor het plaatsvinden hiervan is: $(\tau \nu)^N$, waaruit volgt:

$$\text{transformatie-konstante } \lambda = (\tau \nu)^N.$$

LINDEMANN stelt nu: $\nu = E/h$, waar E = energie van

¹⁾ Cf. K. FAJANS, l. c. p. 466 („Verschuivingswetten”).

²⁾ Cf. RUTHERFORD, Die Radioaktiven Substanzen, enz. (1913), p. 528.

³⁾ E. RUTHERFORD, Die Radioaktiven Substanzen, enz. (1913), p. 547.

⁴⁾ F. A. LINDEMANN — Phil. Mag. **30**, p. 560, 1915 — geeft hiervoor op:

Uranium-Radium-reeks: $A = -36,9$ $B = 53,3$.

Thorium-reeks: — 38,4 „

Actinium-reeks: — 39,6 „

het deeltje, en h = konstante van PLANCK. Voor E wordt genomen de energie van het uitgezonden alpha-deeltje, welke met de draagwijdte verbonden is door de empirische formule:

$$R = 1,35 \cdot 10^8 \cdot E^{3/2}.$$

Dan is:

$$\lg \lambda = N \cdot (\lg 5,76 \cdot 10^{20} + \lg \tau) + 2 \cdot N/3 \cdot \lg R.$$

Vergelijkt men deze formule met de empirische, dan blijkt dat $N = 3/2 \cdot B$; in verband met de waarde van B (zie noot ⁴⁾, vor. blz.) volgt hieruit:

$$N = 80.$$

LINDEMANN brengt verder de grootheid τ in verband met den straal van de kern, enz.

Een eenigermate analoog verband schijnt te bestaan tusschen de snelheid der beta-deeltjes en de transformatie-konstanten ¹⁾.

- (III) Een radioactief element dat beta-stralen emitteert zendt deze uit in *homogene groepen*, elk met een bepaalde snelheid ²⁾.
- (IV) Niet opgehelderd is het verband tusschen beta- en gamma-stralen ³⁾.
- (V) Zeer eigenaardig zijn de *splitsingen* in de transformatie-reeksen der radioactieve elementen bij *RaC*, *AcC*, *ThC*, en misschien bij enkele andere ⁴⁾; verder ook de omzettingen waarbij geen alpha- of beta-stralen worden uitgezonden ⁵⁾ (*Ac*; *MsTh I*).

(4) Elementen kunnen verschillende kernstructuur bezitten, terwijl de kernen toch dezelfde totale ladingen hebben, zoodat het atoomnummer voor deze elementen hetzelfde is. Dergelijke elementen hebben dan verschillend atoomgewicht en verschillende radioactieve eigenschappen; de rangschikking der elektronen

¹⁾ E. RUTHERFORD, Die Radioaktiven Substanzen, enz. (1913), p. 549.

R. SWINNE, Phys. Zeitschr. **13**, p. 17, 1912.

²⁾ E. RUTHERFORD, l. c. p. 208, 552 (hier is ook verdere literatuur opgegeven). — Vergelijk ook P. S. EPSTEIN, Ann. d. Phys. **50**, p. 815, 1916. (Zie beneden, hoofdstuk III, § 24.)

³⁾ Zie E. RUTHERFORD, l. c. p. 225.

⁴⁾ E. RUTHERFORD, l. c. p. 607, vgl. — K. FAJANS, Phys. Zeitschr. **16**, p. 458, 469.

⁵⁾ E. RUTHERFORD, l. c. p. 608, 609. — K. FAJANS, l. c. p. 469.

om de kern is echter hetzelfde, zoodat ze ook in alle onder (2) genoemde eigenschappen met elkaar overeenstemmen. In het periodiek systeem nemen deze elementen dezelfde plaats in; men noemt ze *isotopen* ¹⁾.

¹⁾ *Isotope elementen.*

Het beste bestudeerd zijn de isotopen van lood. Voor de atoomgewichten is gevonden:

Radiolood (<i>RaG</i>), onderzocht door HÖNIGSCHMIDT:	206,06.
(Zie K. FAJANS, Phys. Zeitschr. l. c. p. 473.)	
Thoriumlood (<i>ThD₂</i>), onderzocht door F. SODDY:	207,70.
(Nature 98 , p. 469, 1917.)	
Gewoon lood:	207,20.

De atoomvolumina dezer loodsoorten zijn gelijk (dus spec. gewicht evenredig met atoomgewicht).

In dezelfde groep zit ook nog Actiniumlood (*AcD₂*), dat een atoomgewicht ca. 207 moet hebben. Verder zijn er nog een viertal radioactieve elementen van korte periode in deze groep: *RaD* (vervaltijd: 18 jaar, at. gew. ca. 210); *AcB* (36 min.; at. gew. 211?) *ThB* (10,6 uur; 212); *RaB* (27 min.; 214).

Voor de andere groepen en voor de bewijzen der identiteit van de chemische eigenschappen van isotope elementen wordt verwezen naar het meermalen geciteerde artikel van K. FAJANS (p. 461, 471, 478).

Overeenstemming van het gamma-stralen-spektrum van *RaB* en *RaC* met het Röntgenspektrum van *Pb* en *Bi*: zie E. RUTHERFORD en C. N. DA C. ANDRADE, Phil. Mag. **27**, p. 854, 1914, en een opmerking van Dr. A. D. FOKKER [Handel. XVIIe Natuur- en Geneesk. Congres (1917), p. 121.]

Het verschil in de massa van de kern bij isotope elementen veroorzaakt kleine verschillen in sommige fysische eigenschappen; zie hierover: K. FAJANS, Phys. Zeitschr. **16**, p. 478, 1915, en: Elster u. Geitel-Festschrift (Braunschweig 1915), p. 623.

Opmerking. De atoomnummers der radioactieve elementen — waaronder vele isotopen voorkomen — heeft men afgeleid:

- met behulp der vermelde *verschuivingswetten* (zie onder (3), b)), waarbij men één ervan als bekend moest aannemen (bv. Lood = 82);
- voor een aantal dezer elementen uit het onderzoek van M. SIEGBAHN over de Röntgenspektra.

De volgens beide methoden afgeleide atoomnummers stemmen onderling volkomen overeen; hierin ligt een mooie bevestiging van de hypothesen van RUTHERFORD en van VAN DEN BROEK.

HOOFDSTUK II.

DE TOEPASSING VAN DE THEORIE DER QUANTA OP HET ATOOMMODEL.

Onder den naam „*Quantentheorie*” vat men eenige hypothesen samen, die betrekking hebben op de beweging en de uitstraling van energie van mechanische en elektrische systemen. Dergelijke hypothesen zijn het eerst uitgesproken door PLANCK in zijn theorie der warmtestraling (1901); naderhand zijn ze gewijzigd en gegeneraliseerd, en vooral toen ze door N. BOHR en anderen toegepast werden op het atoommodel van RUTHERFORD hebben ze een groote uitbreiding gekregen, zoodat men zeggen kan dat de jongste ontwikkeling der quantentheorie en de studie van den bouw der atomen hand in hand zijn gegaan.

Het is er nog verre vandaan dat deze hypothesen een eengemate afgeronde theorie vormen; ook is men het niet eens over hun exakte formulering. Ze zijn geheel in strijd met datgene wat men uit de klassieke mechanica en elektrodynamika afleidt, en tot nu toe mist men een algemeen principe dat aan geeft in wat voor betrekking de klassieke theorie en de quantentheorie tot elkaar staan. Voorloopig is de quantentheorie te beschouwen als een stel rekenregels, waarvan het gebied van geldigheid wel zeer algemeen is, doch geen scherp omschreven begrenzing heeft. Het valt echter niet te ontkennen dat deze rekenregels in vele gevallen tot schitterende resultaten geleid hebben ¹⁾.

[¹⁾ In verschillende gevallen naderen de formules van de quantentheorie voor groote waarden der quantengetallen asymptotisch tot de formules van de klassieke theorie, zoodat het schijnt dat men de laatste op moet vatten als grensgeval van de eerste.]

De toepassing der quantenhypothesen op RUTHERFORD's theorie der atomen heeft geleid tot geheel nieuwe opvattingen omtrent den oorsprong van de spektra der elementen. Het eerste groote resultaat in deze richting werd in 1913 bereikt door N. BOHR, aan wien het gelukte formules voor de spektra van Waterstof en Helium af te leiden, welke op verrassende wijze met de uit de experimenten gevondene overeenstemden. Later is dit werk voortgezet door SOMMERFELD, EPSTEIN, DEBYE, SCHWARZSCHILD en anderen; deze hebben formules gevonden voor de detail-structuur der spektraalijnen, den bouw der Röntgenspektra, den invloed van een elektrisch veld op het spektrum, en nog meer verschijnselen, welke formules zich algemeen onderscheiden door een bijzonder goede quantitatieve overeenstemming met de waarnemingen.

In het volgende zullen deze theorieën besproken worden; daarbij zal niet de historische ontwikkeling gevolgd worden, doch er zal getracht worden de verschillende berekeningen zooveel mogelijk van uit één gezichtspunt te behandelen.

§ 6. DE 1^e HYPOTHESE DER QUANTENTHEORIE.

Zoals boven reeds gezegd is hebben de hypothesen der quantentheorie betrekking op de beweging van mechanische en elektrische systemen, speciaal op de beweging van systemen, bestaande uit elektrisch geladen deeltjes (elektronen enz.). Volgens de klassieke theorie moet men bij de berekening van de beweging van dergelijke systemen letten op de werkingen tusschen de elektronen en het elektromagnetische veld. In het algemeen zal een zoodanig systeem energie en hoeveelheid van beweging uitstralen, terwijl het veld een reactie op de elektronen uitoefent welke hun beweging remt¹⁾.

Volgens de 1^e hypothese der quantentheorie moet nu een dergelijk systeem bepaalde, op nader te vermelden wijze door geheele getallen vastgelegde, bewegingen kunnen uitvoeren, waarbij deze uitstraling van energie *niet* plaats vindt, welke bewegingen geheel volgens de vergelijkingen der klassieke mechanika berekend kunnen worden, zonder op de reactie van het eigenveld op de elektronen te letten. (Ter afkorting zullen deze bewegingen aangeduid worden met den naam: *quantenbewegingen*).

Aangenomen wordt hierbij dat een in beweging zijnd elektron een hoeveelheid van beweging bezit, welke bij groote snelheden gegeven is door de formule: $G = \frac{m v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$, overeenkomstig

de vergelijkingen der relativiteitstheorie.

In formules uitgedrukt: de beweging van een elektron wordt beheerscht door de LAGRANGE-functie:

¹⁾ Zie enkele opmerkingen hierover: hoofdstuk V, § 31.

Een aantal problemen over de beweging van elektronen en de uitstraling van energie zijn uitgerekend door: G. A. SCHOTT, *Electromagn. Radiation*, Cambridge 1912.

$$L = -m c^2 \left(\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} - 1 \right) + e \left\{ \varphi - \frac{\dot{x} \cdot a_x + \dot{y} \cdot a_y + \dot{z} \cdot a_z}{c} \right\}$$

waar φ de elektrostatische potentiaal, a_x, a_y, a_z de vektorpotentiaal van het *uitwendige* (d. w. z. niet door het beschouwde elektron zelf veroorzaakte) veld zijn ¹⁾ 2). (lading van het elektron: $-e$).

¹⁾ Bij alle formuleringen van hypothesen uit de quantentheorie denke men steeds: dit schijnt zoo te zijn naar de op het oogenblik geldende opvattingen. Bij de snelle ontwikkeling die de quantentheorie in de laatste jaren ondergaan heeft, is het zeer goed mogelijk dat men binnen korten tijd deze hypothesen anders en duidelijker kan uitspreken.

²⁾ De vergelijkingen van LAGRANGE:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0, \text{ enz.},$$

uit deze funktie afgeleid, leveren onmiddellijk de gewone bewegingsvergelijkingen voor het elektron.

Men heeft vooreerst:

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = \frac{m \dot{x}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - \frac{e a_x}{c} = g_x - \frac{e a_x}{c},$$

wanneer g_x, g_y, g_z de componenten zijn der hoeveelheid van beweging van het elektron. Verder is

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) = \frac{d g_x}{dt} - \frac{e}{c} \left(\frac{\partial a_x}{\partial t} + \dot{x} \frac{\partial a_x}{\partial x} + \dot{y} \frac{\partial a_x}{\partial y} + \dot{z} \frac{\partial a_x}{\partial z} \right),$$

daar $\frac{d}{dt}$ de verandering der grootheden aanduidt, welke men meet zoo men met het elektron meegaat.

De vergelijking wordt dus:

$$\begin{aligned} \frac{d g_x}{dt} - \frac{e}{c} \left(\frac{\partial a_x}{\partial t} + \dot{x} \frac{\partial a_x}{\partial x} + \dot{y} \frac{\partial a_x}{\partial y} + \dot{z} \frac{\partial a_x}{\partial z} \right) - e \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \\ + \frac{e}{c} \left(\dot{x} \frac{\partial a_x}{\partial x} + \dot{y} \frac{\partial a_y}{\partial x} + \dot{z} \frac{\partial a_z}{\partial x} \right) = 0. \end{aligned}$$

Derhalve:

$$\begin{aligned} \frac{d g_x}{dt} = -e \left(-\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{1}{c} \frac{\partial a_x}{\partial t} \right) - \frac{e}{c} \left\{ \dot{y} \left(\frac{\partial a_y}{\partial x} - \frac{\partial a_x}{\partial y} \right) - \dot{z} \left(\frac{\partial a_z}{\partial x} - \frac{\partial a_x}{\partial z} \right) \right\} \\ = -e \left(E_x + \frac{1}{c} \left\{ \dot{y} H_z - \dot{z} H_y \right\} \right), \end{aligned}$$

waarin:

Indien men, zooals veelal gedaan wordt, onderstelt dat de massa van een elektron van elektromagnetischen aard is, zou men de aanwezigheid van deze massa nog als een reactie van het eigenveld van het elektron moeten beschouwen.

De hypothese dat het systeem geen energie uitstraalt wanneer het een quantenbeweging uitvoert, en dat de elektronen geen reactie van hun eigenveld ondervinden, terwijl de bewegingen toch volstrekt niet eenparig rechtlijnig zijn, is geheel in tegenspraak met de ideeën der klassieke elektrodynamika. Het schijnt niet mogelijk te zijn haar af te leiden uit bepaalde aannamen omtrent de beweging van het elektron; indien ze juist is, zou ze erop wijzen dat de grondvergelijkingen der elektronentheorie gewijzigd moeten worden, zoodat deze waarschijnlijk wel voor makroskopische systemen met groote elektrische ladingen, enz. gelden, doch niet voor systemen van de grootteorde van atomen.

Voorloopig zal hierop niet nader worden ingegaan; verschillende kwesties die hierop betrekking hebben zullen in een later hoofdstuk besproken worden.

Men geeft de hypothese ook wel in den vorm: het systeem kan slechts de quantenbewegingen uitvoeren, en geen andere.

$$E_x = -\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{1}{c} \frac{\partial a_x}{\partial t}, \text{ enz.}$$

$$H_x = \frac{\partial a_z}{\partial y} - \frac{\partial a_y}{\partial z}, \text{ enz.}$$

de elektrische en magnetische veldsterkten voorstellen.]

Men vergelijke in verband hiermee:

K. SCHWARZSCHILD, Gott. Nachr. Math. Phys. Kl. 1903, p. 127;

G. A. SCHOTT, Electromagnetic Radiation (Cambr. 1912), p. 284, verg. (456).

Voor snelheden klein t.o.v. de snelheid van het licht wordt de funktie van LAGRANGE:

$$L = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + e \{ \dots \}.$$

Indien men rekening wil houden met de gravitatie, zou ze den vorm krijgen:

$$L = -m c \sqrt{\sum_{\mu\nu} g_{\mu\nu} \dot{x}_\mu \dot{x}_\nu} - e \sum_{\mu} \varphi_{\mu} \dot{x}_{\mu}$$

$$\text{waar } x_4 = t; \dot{x}_{\mu} = \frac{d x_{\mu}}{dt}.$$

Ze zou dan misschien op alle mechanische systemen moeten worden toegepast, onverschillig of er elektrisch geladen deeltjes in aanwezig zijn of niet ¹⁾.

Nog een geheel andere formulering is de tweede quantentheorie van PLANCK. Deze sluit echter meer direkt aan bij de problemen der statistische mechanika; ze zal hier voorloopig niet besproken worden ²⁾.

De quantenhypothese brengt (tenminste in haar tegenwoordige formulering) geen direkte wijziging in de formules der gewone mechanika; de berekening der quantenbanen geschiedt geheel volgens de klassieke methoden (afleiding der bewegingsvergelijkingen uit de funktie van LAGRANGE of uit die van HAMILTON, enz.). Zijn de bewegingsvergelijkingen geïntegreerd, dan worden door middel van de quantenvoorwaarden de *integratiekonstanten* geheel of gedeeltelijk vastgelegd. (Zie beneden.)

De stabiliteitsproblemen bij het atoommodel schijnen er echter op te wijzen, dat men misschien ook deze grondprincipes zal moeten wijzigen, b.v. in dien zin dat de door de quantenvoorwaarden vastgelegde bewegingen stabiel zijn. (Zie hierover: hoofdstuk IV, § 26.)

Een moeilijke kwestie is ook de wisselwerking tusschen verschillende systemen, b.v. de molekulen of atomen van een gas. Indien de bewegingen van elk molekuul of van elk atoom door quantenvoorwaarden bepaald zijn, hoe beïnvloeden ze dan elkaar's beweging? ³⁾.

Een belangrijke hypothese die in nauw verband staat met de quantentheorie is de *adiabatenhypothese* van EHRENFEST ⁴⁾. Deze zal later afzonderlijk besproken worden (hoofdstuk VI, § 38).

¹⁾ Dit komt dus neer op de vraag: is de quantenhypothese een algemeene mechanische hypothese, of behoort ze tot de elektrodynamika? Echter heeft deze opmerking meer een formeel karakter dan een fysisch, daar volgens de moderne opvattingen alle materie uit elektrisch geladen deeltjes bestaat.

²⁾ Zie hierover: Hoofdstuk V, § 35.

³⁾ Bij een vast lichaam moet men waarschijnlijk het geheel als één systeem beschouwen. Hierop wijzen vele onderzoekingen, zoowel van experimenteelen aard (b.v. onderzoek van de structuur der kristallen met Röntgenstralen), als theoretisch (speciaal die over de soortelijke warmte). Dan treedt deze moeilijkheid niet op.

Zie over problemen die op gassen betrekking hebben: § 15, a) en § 38.

⁴⁾ P. EHRENFEST, Versl. Akad. Amsterdam XXV, p. 412, 1916.

Zie ook: J. M. BURGERS, ibidem, XXV, p. 849, 918, 1055, 1916/17.

§ 7. ALGEMEENE VORM VAN DE QUANTEN- VOORWAARDEN.

Zij gegeven een mechanisch systeem van f graden van vrijheid; aangenomen wordt dat de tijd niet expliciet in de bewegingsvergelijkingen voorkomt, zoodat de totale energie van het systeem gedurende de beweging konstant is ¹⁾ ²⁾. Volgens de klassieke mechanika bezit een zoodanig systeem een continuum van ∞^{2f} mogelijke banen, daar bij de volledige integratie der bewegingsvergelijkingen $2f$ integratiekonstanten $c_1 \dots c_{2f}$ worden ingevoerd, wier waarden een continuum van $2f$ afmetingen kunnen doorloopen. De *I^e quantenhypothese* luidt dan:

De quantenbewegingen van het systeem zijn die bewegingen, waarvoor de integratiekonstanten $c_1 \dots c_{2f}$ voldoen aan k betrekkingen van den vorm:

$$\gamma_i(c_1 \dots c_{2f}) = n_i \cdot h \quad (i = 1 \dots k) \dots \dots \dots (A)$$

In deze formule zijn de γ_i bepaalde funkties van de c 's; h is een door PLANCK ingevoerde universeele konstante, van de dimensies: *energie maal tijd* ($l^2 m t^{-1}$); de waarde ervan is volgens MILLIKAN:

$$h = 6,57 \cdot 10^{-27} \text{ erg. sek. } ^3)$$

¹⁾ Deze onderstelling geldt niet indien het systeem onder den invloed staat van met den tijd veranderlijke uitwendige krachten. Problemen waarbij dergelijke krachten optreden, komen o.a. voor bij de theorie van de adiabatische beïnvloeding van een systeem (EHRENFEST, l.c. — zie § 38), en bij de theorie der dispersieverschijnselen. (Zie § 36.)

²⁾ Indien in de funktie van LAGRANGE t niet expliciet voorkomt, is een der integralen van de bewegingsvergelijkingen:

$$-L + \sum_1^f \dot{q}_i \cdot \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \alpha = \text{konstante.}$$

Uitgedrukt met de funktie van HAMILTON:

$$H = \alpha = \text{konstante.}$$

De totale energie wordt gedefinieerd als de waarde dezer konstante α .

³⁾ R. A. MILLIKAN, Phys. Review VII, p. 355, Mrt. 1916; Phys. Zeitschr. 17, p. 219, 1916.

[In Phil. Mag. 34, p. 16, 1917 geeft MILLIKAN op: $h = (6,547 \pm 0,011) \cdot 10^{-27}$ erg. sek.]

De getallen n_i kunnen alle mogelijke *positieve geheele* waarden doorloopen ¹⁾.

Men kan dit met een kleine wijziging ook aldus uitdrukken: voer in plaats van de konstanten $c_1 \dots c_{2f}$ een nieuw stel in: $\gamma_1 \dots \gamma_{2f}$. Hiervan zijn $\gamma_1 \dots \gamma_k$ de boven reeds genoemde funkties der c 's; $\gamma_{k+1} \dots \gamma_{2f}$ zijn op willekeurige wijze hieraan toegevoegde funkties ervan, echter zoo dat men een stel verkregen heeft, waarin $c_1 \dots c_{2f}$ kunnen worden uitgedrukt. Dan zijn de quantenbewegingen van het beschouwde systeem hierdoor gekarakteriseerd:

$\gamma_{k+1} \dots \gamma_{2f}$ kunnen een kontinu gebied van waarden doorloopen; $\gamma_1 \dots \gamma_k$ kunnen slechts diskontinu veranderen: ze kunnen slechts de waarden hebben:

$$\gamma_i = n_i \cdot h \quad (i = 1 \dots k)$$

De vorm en het aantal der funkties γ zal beneden (§ 10) worden besproken; hier zij slechts vermeld dat hun aantal k *hoogstens gelijk is aan f*, het aantal graden van vrijheid van het systeem. Hun vorm is steeds zoo, dat indien men de totale energie α van het systeem (welke een funktie is van de c 's) uitdrukt in de γ 's, deze uitdrukking *alleen* $\gamma_1 \dots \gamma_k$ bevat:

$$\alpha = \alpha(\gamma_1 \dots \gamma_k).$$

De waarde van de energie is dus steeds door de quantengetallen $n_1 \dots n_k$ vastgelegd.

Deze eigenschap is van groot belang.

¹⁾ In sommige gevallen moet de waarde *nul* worden uitgesloten; voor een voorbeeld zie men het volgende hoofdstuk, bl. 82.

Aan den anderen kant komt het ook voor dat een quantengetal alle positieve en *negatieve* geheele getallen kan doorloopen; dit treedt b.v. op bij rotatieproblemen, waar het teeken van het quantengetal samenhangt met de richting der beweging. (Zie § 16, d.)

§ 8. II^e HYPOTHESE DER QUANTENTHEORIE: EMISSIE VAN LICHTTRILLINGEN.

Als *III^e hypothese* van de quantentheorie wordt aangenomen dat een systeem *diskontinu* energie kan uitstralen. Van tijd tot tijd kan het systeem uit een bepaalden bewegingstoestand 1 in een anderen toestand 2 „overspringen”, waarbij de quantengetallen van een stel geheele waarden $n_1^1 \dots n_k^1$ overslaan op een ander stel geheele waarden $n_1^2 \dots n_k^2$. Deze verandering kan spontaan geschieden, d. w. z. zonder dat uitwendige oorzaken werkzaam zijn ¹⁾; ze verloopt in zoodanige richting dat de totale energie van het systeem *afneemt* ²⁾.

Het overschot aan energie:

$$\alpha(n_1^1 \dots n_k^1) - \alpha(n_1^2 \dots n_k^2)$$

wordt uitgestraald in den vorm van lichttrillingen met een frequentie $\nu_{1,2}$ bepaald door de vergelijking:

$$h \cdot \nu_{1,2} = \alpha(n_1^1 \dots n_k^1) - \alpha(n_1^2 \dots n_k^2) \dots \dots \dots \quad \text{3)} \quad (B)$$

Deze betrekking is het eerst door BOHR opgesteld ⁴⁾; met

¹⁾ Vergelijk § 33.

²⁾ a) Het geval is denkbaar dat het systeem in twee toestanden 1 en 2 *dezelfde* totale energie bezit. Het is mogelijk dat ook in dit geval een spontaan overspringen van 1 naar 2 of omgekeerd kan plaats hebben.

b) Men voert ook wel de hypothese in: slechts die overgangen kunnen spontaan plaats vinden, waarbij de *quantengetallen afnemen*.

Hierbij valt op te merken:

(1) Uit waarnemingen over de detailstructuur der lijnen moet men besluiten dat er gevallen voorkomen waarin sommige der quantengetallen toenemen. Zie beneden § 16, e).

(2) Men kan de vraag opwerpen: gaat een afname der energie steeds samen met een afname der quantengetallen? Zie § 16, d), 2).

³⁾ Met de letter ν zal steeds een aantal trillingen per *tijdseenheid* (*seconde*) worden aangeduid; de letter ω heeft betrekking op het aantal trillingen in den tijd 2π .

⁴⁾ N. BOHR, Phil. Mag. 26, p. 1, 1913.

behulp hiervan is het mogelijk geworden de spektra van verschillende systemen (b.v. H , He^+) te berekenen.

Evenals de Ie hypothese staat ook de IIe tegenover de elektrodynamika ¹⁾. Ze dwingt tot geheel nieuwe ideeën over de emissie van licht; het mechanisme hiervan is echter geheel duister. Zeer merkwaardig hierbij is het volgende, dat Prof. H. A. LORENTZ opgemerkt heeft: Indien een systeem uit meerdere zich bewegende deelen bestaat, zooals b.v. een H -atoom, waar kern en elektron beide bewegen, of een roterend molekuul waaromheen een elektron loopt, is de totale energie α over de verschillende deelen van het systeem verdeeld. Toch wordt bij een „katastrofe” van het systeem de door het *geheele systeem verloren energie* in één lichtfrequentie uitgezonden ²⁾.

De berekening van de spektra van verschillende atoommodellen door middel van deze hypothese heeft echter een zoo groot succes gehad dat men haar juistheid wel moet erkennen.

De emissie-hypothese van BOHR levert ook een bijzonder mooie en eenvoudige verklaring van het *kombinatie-principe* van RITZ ³⁾: zijn $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3$ de waarden der totale energie bij drie verschillende quantenbewegingen, dan moet het systeem de frequenties kunnen uitstralen:

$$r_{1,2} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{h}; \quad r_{1,3} = \frac{\alpha_1 - \alpha_3}{h}; \quad r_{2,3} = \frac{\alpha_2 - \alpha_3}{h};$$

welke voldoen aan de betrekking:

$$r_{2,3} = r_{1,3} - r_{1,2}.$$

De z.g. „*termen*” welke in de spektraalformules optreden krijgen nu de beteekenis van *energie-trappen* ⁴⁾.

BOHR heeft — om tot overeenstemming te komen met de wet

¹⁾ Er zijn grensgevallen waar de hypothese van BOHR hetzelfde resultaat oplevert als de klassieke theorie. Zie hierover § 32.

Door BOHR is hiervan gebruik gemaakt bij het opstellen der hypothese. (I.c.)
²⁾ Dit wordt zeer scherp bevestigd door den invloed die de beweging van de kern van het atoom heeft op het spektrum. (Zie hoofdstuk III, § 18.)

³⁾ W. RITZ, Phys. Zeitschr. **9**, p. 521, 1908; Oeuvres, p. 141.

⁴⁾ Volgens berekeningen van SOMMERFELD schijnt bij de Röntgenspektra het combinatie-principe niet op te gaan (A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. **51**, p. 159 vgl., 1916).

[Opmerking. Volgens later door DEBYE en door VEGARD uitgewerkte theorieën

van KIRCHHOFF — tegelijk een aanvullende onderstelling ingevoerd omtrent de *absorbtie van licht*, welke het omgekeerde is van bovenstaande hypothese:

Is het systeem in den toestand 2, en valt er lichtstraling op van de frequentie $r_{1,2}$, dan kan het systeem uit die straling een bedrag aan energie, gelijk aan $h r_{1,2}$, opnemen, waarbij het van den toestand 2 in den toestand 1 overspringt ¹⁾.

Het gedrag van een systeem onder den invloed van invallende trillingen zou dus geheel anders moeten zijn, dan men volgens de klassieke theorie verwacht. Vooral dient hierbij in het oog gehouden te worden, dat de frequentie $r_{1,2}$ die het systeem van toestand 2 naar 1 doet overspringen, in het algemeen niets te maken heeft met de frequenties der bewegingen in het systeem in den toestand 2 of 1.

De frequenties der bewegingen in het systeem zijn gegeven door de formule:

$$r_i = \frac{1}{h} \frac{\partial \alpha}{\partial n_i} \dots \dots \dots (C)$$

in het algemeen komen ook alle „boventonen” en „kombinatie-tonen” van deze „grondfrequenties” voor ²⁾. [Ze worden dus bepaald door de *differentiaal-quotienten* van de energie naar de quantengetallen; de frequenties der spektraallijnen worden daarentegen door *differentieformules* gegeven.]

De hypothesen over de emissie en de absorbtie van straling zijn verder ontwikkeld door EINSTEIN ³⁾, die aantoonde dat men uit deze onderstellingen met eenige aanvullingen over de waarschijnlijkheid van het overspringen, enz., op eenvoudige wijze de formule van PLANCK voor de verdeling der energie over het spektrum der zwarte straling kan afleiden ⁴⁾.

(zie de in § 28 geciteerde artikelen) zou echter het verband dat SOMMERFELD vermoedde tusschen verschillende lijnen der Röntgenspektra niet bestaan, zoodat men hieruit geen argumenten zou kunnen putten tegen het combinatie-principe.]

¹⁾ Voor een reeds door BOHR gegeven uitbreiding van de absorbtie-hypothese vergelijk men § 34, f).

²⁾ Zie § 10, Opmerking III. — In verband hiermee vergelijk men § 32.

³⁾ A. EINSTEIN, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **18**, p. 318, 1916; Phys. Zeitschr. **18**, p. 121, 1917.

⁴⁾ Zie beneden § 33.

EINSTEIN heeft er tevens op gewezen dat men moet aannemen dat het stralingsproces *gericht* is, en dat de uitwisseling van *energie* samen gaat met een uitwisseling van *hoeveelheid van beweging* ten bedrage van: $\frac{h\nu}{c}$. Bij afgifte van energie krijgt het stralende systeem (het atoom) een impuls $h\nu/c$ in tegengestelde richting van de uitgezonden stralenbundel; bij opname van energie krijgt het een impuls $h\nu/c$ in de richting der invallende straling. Deze impulsen veroorzaken een *BROWN'sche beweging* van het systeem, waarvan de grootte in overeenstemming is met de waarde gegeven door de klassieke theorie:

$$\text{energie per vrijheidsgraad} = 1/2 \cdot k \cdot T \quad 1).$$

Hypothesen omtrent het *verloop* van het uitstralingsproces zijn tot nog toe niet opgesteld. Van groot belang zijn hierbij de volgende kwesties:

- polarisatie-toestand van de straling;
- richting van de uitstraling t.o.v. de richtingen in het systeem; tijdsduur van het proces ²⁾.

Uit de polarisatie der spektraallijnen, waargenomen bij het ZEEMAN-effekt en het STARK-effekt hebben EPSTEIN en SOMMERFELD eenige voorloopige regels omtrent de polarisatie kunnen afleiden. Zie § 16, e).

In nauwe betrekking tot de theorie van de energie-uitstraling staan verder:

de vraag of er werkelijk „lichtquanten” bestaan, de theorie der foto-elektrische verschijnselen, en eenige andere kwesties.

Zie hierover enkele opmerkingen in § 34.

Op grond van bovenstaande hypothesen geschiedt nu de

¹⁾ Zie in verband hiermee de opmerking in § 15, a), over translatie-bewegingen.

Over emissie van *moment van hoeveelheid van beweging* vergelijk men § 16, e).

²⁾ Uit waarnemingen van interferentie-verschijnselen bij groote faze-verschillen heeft men o.a. afgeleid dat bij de groene kwiklijn in 1 emissieproces een golf-trein van minstens 2600000 golven wordt uitgezonden (tijdsduur ca. $5 \cdot 10^{-9}$ sek.). Zie overzicht in WINKELMANN's Handbuch der Physik, Bd. VI, p. 1135. — Langs anderen weg heeft STARK onderzoekingen gedaan over den tijdsduur van het emissieproces (Ann. d. Phys. 49, p. 731, 1916; zie beneden, bl. 86, 3).]

berekening van het spektrum van een bepaald systeem als volgt:

- 1) men tracht voor het systeem quantenvoorwaarden op te sporen, en de quantenbewegingen te vinden;
- 2) men bepaalt de energie der quantenbewegingen, en drukt deze uit als funktie der quantengetallen;
- 3) uit de formule voor de energie volgt onmiddellijk de formule voor het spektrum door middel van de emissie-hypothese van BOHR.

§ 9. OPMERKING IN VERBAND MET HET VERSCHIJNSEL VAN DOPPLER ¹⁾.

Indien een mechanisch systeem zich met een konstante translatie-snelheid u beweegt, zal worden aangenomen dat de boven geformuleerde quantenonderstellingen betrekking hebben op een coördinatenstelsel, ten opzichte waarvan het systeem rust ²⁾ ³⁾. De quantenbewegingen en hun energie worden dus berekend ten opzichte van dit stelsel; evenzoo geeft de emissie-hypothese

¹⁾ Cf. A. EINSTEIN, Phys. Zeitschr. 18, p. 125, 1917.

²⁾ Dit is in overeenstemming met de grondhypothese der speciale relativiteitstheorie, volgens welke alle coördinatenstelsels, welke door Lorentz-transformaties met elkaar verbonden zijn, gelijkwaardig zijn voor de beschrijving der verschijnselen.

Het moet natuurlijk mogelijk zijn de quantenformules in zoodanigen vorm te schrijven dat ze kovariant zijn ten opzichte van Lorentz-transformaties (— en evenzoo ten opzichte van willekeurige continue puntransformaties, volgens de gravitatie-theorie —); vermoedelijk zullen de formules dan vrij ingewikkeld worden.

(Hoe men den invloed van een *gravitatie-vel*d op de quantenformules in rekening moet brengen (men denke b.v. aan de verschuiving der spektraallijnen) heb ik niet nagegaan.)

³⁾ Indien het systeem uit meerdere zich bewegende deelen bestaat, en men de formules der relativistische mechanica toepast, is er in het algemeen in het systeem geen punt aan te wijzen, dat een eenparige rechtlijnige beweging heeft.

Er bestaan echter steeds de drie „integralen van de beweging van het zwaartepunt“:

$$p_x = \text{konstante}; p_y = \text{konstante}; p_z = \text{konstante};$$

waar p_x, p_y, p_z de componenten der totale hoeveelheid van beweging van het geheele systeem zijn. Men kan nu altijd een coördinatenstelsel invoeren, dat ten opzichte van het oorspronkelijke een eenparige rechtlijnige beweging heeft en ten opzichte waarvan p_x, p_y, p_z alle drie gelijk nul zijn.

De quantenformules worden dan op dit coördinatenstelsel betrokken. Vergelijk in verband hiermee § 15, a), § 16, a) en voor eenige voorbeelden: hoofdstuk III, § 18 (bl. 94) en § 19 (bl. 103).

Bij het bovenstaande is stilzwijgend ondersteld dat op het systeem *geen uitwendige krachten* werken.

van BOHR de frequentie der lichttrillingen met betrekking op dit stelsel.

Voor een stilstaande waarnemer zal de frequentie echter een andere zijn. Met benadering op termen van de eerste orde in u/c komt men tot de volgende formules: ¹⁾

(N.B. De grootheden welke betrekking hebben op het $x'y'z'$ -stelsel waarin de waarnemer rust, worden aangeduid met geaccentueerde letters; de ongeaccentueerde letters behooren bij het xyz -stelsel, dat met het beschouwde systeem meegaat.)

In het xyz -stelsel slaat de beweging van het systeem over van een toestand 1 in een toestand 2; hierbij komt een energie $\varepsilon = \alpha_1 - \alpha_2$ vrij, welke uitgezonden wordt als licht van de frequentie $\nu = \frac{\varepsilon}{h}$, in een richting welke een hoek φ maakt met de bewegingsrichting van het systeem.

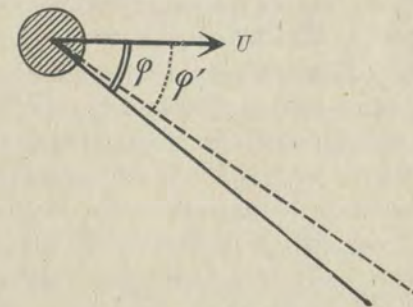


Fig. 2. Aberratie.

Dan wordt in het $x'y'z'$ -stelsel waargenomen een lichttrilling van de frequentie:

$$\nu' = \nu \left(1 + \frac{u}{c} \cos \varphi \right) \dots \dots \dots (I)$$

met de energie:

$$\varepsilon' = \varepsilon \left(1 + 2 \frac{u}{c} \cos \varphi \right) \dots \dots \dots (II)$$

uitgezonden in een richting welke een hoek φ' maakt met de richting der snelheid u , waar:

¹⁾ Overgenomen van A. EINSTEIN, l.c.

$$\cos \varphi' = \cos \varphi + \frac{u}{c} \sin^2 \varphi \dots \dots \dots \text{(III)}$$

Vergelijking (I) drukt het *principe van DOPPLER* uit ¹⁾; vergelijking (III) de aberratie (zie fig. 2).

Analoge formules gelden voor de *absorbtie* van licht,

¹⁾ Men denke hierbij aan het DOPPLER-effekt bij de kanaalstralen (STARK; zie ook: H. M. KONEN, *Das Leuchten der Gase und Dämpfe*, Braunschweig 1913, p. 321—323); verder aan de z.g. „thermokineticische” verbreding der spektraallijnen van een gas, waar de molekulen of atomen allerlei verschillende snelheden en richtingen hebben.

§ 10. UITWERKING VAN DE QUANTENVOORWAARDEN.

De in § 7 in zeer algemeenen vorm gegeven quantenvoorwaarden moeten nog nader uitgewerkt worden: het is noodig vast te stellen welke voor een bepaald systeem de functies $\gamma_1 \dots \gamma_k$ zijn, die de quantenbewegingen vastleggen.

De eerste stap in deze richting is geweest PLANCK's hypothese der energie-elementen, welke betrekking had op harmonisch trillende systemen van 1 graad van vrijheid ¹⁾. Naderhand is deze hypothese voortdurend uitgebreid en gegeneraliseerd, vooral door het werk van DEBIJE, HASENÖHRL, EHRENFEST, BOHR, SOMMERFELD, EPSTEIN, SCHWARZSCHILD en anderen. Hier zal echter de historische ontwikkelingsgang buiten beschouwing worden gelaten, en zal een meer axiomatische formulering van de quantenvoorwaarden gegeven worden welke zoo goed mogelijk de op het oogenblik geldende opvattingen weergeeft.

Een voor alle mechanische systemen geldende formulering is nog niet gevonden; tot nu toe is ze beperkt tot een groote klasse van systemen met *periodieke* of *quasi-periodieke* bewegingen ²⁾. De hier gebruikte vorm sluit zich zeer nauw aan bij die welke SCHWARZSCHILD gegeven heeft ³⁾.

Zij gegeven een mechanisch systeem van f vrijheidsgraden; de coördinaten zijn $q_1 \dots q_f$; de momenten (hoeveelheden van beweging) $p_1 \dots p_f$. Omtrent het systeem wordt het volgende aangenomen:

A) De functie van HAMILTON $H(q, p)$ bevat t niet expliciet, zoodat

$$H(q, p) = \text{konstante} = \alpha \dots \dots \dots \text{(1)}$$

de energie-integraal van het systeem is.

¹⁾ M. PLANCK, *Ann. d. Phys.* **4**, p. 553, 1901.

Zie verder *Die Theorie der Wärmestrahlung*.

²⁾ Een uitzondering hierop is de door EPSTEIN gebezigde quantiseering van *hyperbolische* bewegingen. Voorloopig worden deze buiten beschouwing gelaten. Zie § 15, b).

³⁾ K. SCHWARZSCHILD, *Sitz. Ber. Berl. Akad.* 1916, p. 548.

- B)** Gedurende de beweging kan geen der koördinaten of momenten tot in het oneindige aangroeien; allen blijven beneden zekere eindige grenswaarden ¹⁾.
- C)** Het systeem bezit oplossingen van den volgenden vorm:

$$\left. \begin{aligned} q_i &= q_i(P_1 \dots P_f, Q_1 \dots Q_f) \\ p_i &= p_i(P_1 \dots P_f, Q_1 \dots Q_f), \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (2)$$

waarin:

- 1) $P_1 \dots P_f$ integratiekonstanten zijn (de „intensiteitskonstanten”);
- 2) $Q_1 \dots Q_f$ lineaire funkties zijn van den tijd:

$$Q_i = \omega_i \cdot t + \varepsilon_i \dots \dots \dots (3)$$

($\varepsilon_1 \dots \varepsilon_f$ zijn de overige f integratiekonstanten, de „faze-konstanten”);

- 3) De q 's en p 's periodieke funkties zijn van de Q 's met periode 2π ²⁾.

De grootheden $Q_1 \dots Q_f$ worden *hoekvariabelen* genoemd („Winkelkoordinaten”, cf. SCHWARZSCHILD, l.c.); $\omega_1 \dots \omega_f$ zijn de *middelbare bewegingen* ³⁾.

- D)** Aangenomen wordt dat de P 's zoo bepaald zijn dat:

- 1) de transformatie van de variabelen $q_1 \dots p_f$ naar de variabelen $Q_1 \dots P_f$ een kontakt-transformatie is ⁴⁾, zoodat:

$$\sum_i p_i \cdot dq_i = \sum_i P_i \cdot dQ_i + dW(P, Q) \dots \dots \dots (4)$$

waar dW de totale differentiaal van een funktie $W(P, Q)$ is;

¹⁾ Met koördinaten is hier bedoeld: Cartesische koördinaten der systeempunten. Over de reeds genoemde hyperbolische beweging en over translatie-bewegingen zie men § 15.

²⁾ Deze funkties zijn in het algemeen trigonometrische reeksontwikkelingen naar sinussen en cosinussen van combinaties der Q 's (meervoudige FOURIER-reeksen). Zooals bekend is, worden dergelijke reeksen zeer veel gebruikt in de Astronomie, vooral bij de behandeling van storingsproblemen.

³⁾ Het is niet onmogelijk dat zoodra de voorwaarde **B** vervuld is, het systeem noodzakelijk oplossingen van den in **C** aangegeven vorm bezit. Door POINCARÉ is aangetoond dat de beweging van een mechanisch systeem dat aan **B** voldoet in het algemeen periodiek of quasi-periodiek is (Zie *Mécanique Céleste* III). Misschien zal het gelukken aan te toonen dat een systeem dat aan **B** voldoet ook steeds oplossingen heeft die met hoekvariabelen uitgedrukt kunnen worden.

⁴⁾ Zie b.v. WHITTAKER, *Analytical Dynamics*, Cambridge 1917, p. 288.

- 2) dat de in deze vergelijking voorkomende funktie W periodiek is in de Q 's.

Indien de q 's en p 's uitgedrukt kunnen worden als periodieke funkties van f hoekvariabelen $Q_1 \dots Q_f$ is het steeds mogelijk aan deze twee voorwaarden te voldoen ¹⁾.

De onder **D** 2 genoemde voorwaarde legt de waarden der P 's, welke anders slechts tot op een additieve konstante bepaald zijn, geheel vast ²⁾.

Doordat de transformatie van de variabelen q en p naar de Q 's en P 's een kontakt-transformatie is, blijft de kanonische vorm der bewegingsvergelijkingen behouden; voor Q en P geldt dus:

$$\frac{dQ_k}{dt} = \omega_k = \frac{\partial K}{\partial P_k}; \quad \frac{dP_k}{dt} = -\frac{\partial K}{\partial Q_k} \dots \dots \dots (5)$$

waar $K(Q, P)$ verkregen wordt door in $H(q, p)$ voor q en p de formules (2) te substitueeren. Nu zijn de P 's wat den tijd betreft konstanten, dus moet K onafhankelijk zijn van de Q 's. M.a.w.: K bevat alleen de intensiteitskonstanten $P_1 \dots P_f$ (natuurlijk tezamen met de parameters van het systeem, zoals massa's, elektrische ladingen, enz.) ³⁾.

Nu hangen de P 's op eenvoudige wijze samen met de boven

¹⁾ SCHWARZSCHILD, l.c. p. 549. Zie wat **D** 2 betreft: J. M. BURGERS, Versl. Akad. Amsterdam XXV, p. 1059, 1917 en beneden, § 11.

²⁾ SCHWARZSCHILD legt de additieve konstanten der intensiteitsgrootheden P vast met behulp van beschouwingen over de grenzen der faze-ruimte van het systeem (Sitz. Ber. Berl. Akad. p. 548, 1916).

Voor de in § 14 genoemde systemen leiden, voor zoover ik beoordeelen kan, de methode van SCHWARZSCHILD en de hier gegeven methode tot dezelfde resultaten.

Een moeilijkheid heeft zich nog voorgedaan bij de beweging van een elektron om een atoomkern, wanneer men rekening houdt met de relativiteitstermen. Deze kwestie schijnt echter opgelost te zijn. Zie hierover:

M. PLANCK, Ann. d. Phys. 50, p. 401—404, 1916;

A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. 51, p. 49, 57, 1916;

Sitz. Ber. Bayr. Akad. p. 131, 1916.

Uit de onderzoekingen van SOMMERFELD mag men met zekerheid de gevolgtrekking maken dat bij dit probleem de methode der faze-integralen, welke voor de vastlegging van de additieve konstanten der P 's op hetzelfde neerkomt als de voorwaarde **D** 2, het juiste resultaat levert.

³⁾ K. SCHWARZSCHILD, l.c. p. 549.

P. S. EPSTEIN, Ann. d. Phys. 51, p. 178, 1916.

E. T. WHITTAKER, *Analytical Dynamics* (Cambr. 1917), p. 422/423.

ingevoerde funkties $\gamma_1 \dots \gamma_k$. Hierbij moeten twee gevallen onderscheiden worden:

I) De middelbare bewegingen ω_i zijn *onderling onmeetbaar*; m.a.w. uit de ω_i zijn geen lineaire combinaties met geheele coëfficiënten te vormen, welke de waarde nul hebben. Dan luiden de quantenvoorwaarden:

De quantenbewegingen van het systeem zijn die bewegingen waarvoor de P's geheele veelvouden van de universele konstante $h/2\pi$ zijn:

$$P_i = n_i \cdot \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (6)$$

II) Tusschen de middelbare bewegingen ω_i bestaan λ rationale betrekkingen van den vorm:

$$\sum_i m_i^\mu \cdot \omega_i = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu = 1 \dots \lambda \\ m_i^\mu = \text{geheel getal} \end{array} \right\} \dots \dots \dots (7)$$

Dan kan men door een lineaire transformatie met geheele coëfficiënten overgaan op een nieuw stel hoekvariabelen $\mathbf{Q}_1 \dots \mathbf{Q}_f$ met bijbehorende kanonische intensiteitskonstanten $\mathbf{P}_1 \dots \mathbf{P}_f$, zoodat $\mathbf{Q}_{f-\lambda+1} \dots \mathbf{Q}_f$ de middelbare beweging *nul* hebben, terwijl de middelbare bewegingen van $\mathbf{Q}_1 \dots \mathbf{Q}_{f-\lambda}$ onderling onmeetbaar zijn ¹⁾.

De funktie $K(P_1 \dots P_f)$ gaat dan over in een nieuwe funktie

$$\mathbf{K}(\mathbf{P}_1 \dots \mathbf{P}_{f-\lambda})$$

welke $\mathbf{P}_{f-\lambda+1} \dots \mathbf{P}_f$ niet bevat.

De quantenbewegingen zijn nu hierdoor gekarakteriseerd, dat $\mathbf{P}_1 \dots \mathbf{P}_{f-\lambda}$ geheele veelvouden van $h/2\pi$ moeten zijn. ²⁾

¹⁾ Met betrekking tot deze substitutie zij verwezen naar:

K. SCHWARZSCHILD, l.c. p. 550;

P. S. EPSTEIN, Ann. der Phys. 51, p. 179, 1916;

J. M. BURGERS, Versl. Akad. Amsterdam XXV, p. 918, 1916.

De substitutie is niet volkomen eenduidig bepaald (op eenigszins analoge wijze als men bij een dubbelperiodieke funktie oneindig veel verschillende periodenparallelogrammen kan aangeven). De verschillende systemen intensiteitskonstanten $\mathbf{P}_1 \dots \mathbf{P}_{f-\lambda}$ zijn echter door lineaire substituties met geheele coëfficiënten en determinant ± 1 met elkaar verbonden, zoodat ze volkomen equivalent zijn; allen leiden ze tot dezelfde quantenbewegingen. Deze meerduidigheid is dus niet van essentieel belang. (Cf. J. M. BURGERS, l.c.)

²⁾ Bij exakt periodieke systemen vindt men slechts één quantenvoorwaarde, n.l.:

$$2T/\omega_0 = n \cdot h/2\pi$$

Of ook $\mathbf{P}_{f-\lambda+1} \dots \mathbf{P}_f$ gequantiseerd moeten worden is onzeker. In sommige gevallen schijnt het plausibel dit wel te doen, in andere niet. Zie in verband hiermee beneden § 13.

Opmerkingen.

- [I] Uit de gegeven formules blijkt de in § 7 vermelde regel dat het aantal der quantenvoorwaarden hoogstens gelijk is aan het aantal der vrijheidsgraden. Bij een niet ontaard systeem, waar even zoovele onderling onmeetbare frequenties zijn als vrijheidsgraden, is dit onmiddellijk duidelijk. De waarden der fazekonstanten ε toch hebben geen invloed op het karakter der beweging: in den loop der beweging komt het systeem oneindig vele malen willekeurig dicht bij elken toestand, welke bij dezelfde waarden der P's door gegeven waarden der Q's bepaald is. Het zou dus geen zin hebben deze konstanten door quantenformules vast te leggen.]
- II) Uit het bovenstaande is duidelijk dat zoowel in geval I als in II de waarde van de energie (welke gegeven wordt door de funktie K of \mathbf{K}) door de quantengetallen volkomen vastgelegd wordt, zoodat in § 7 reeds vermeld was.
- III) Het bewijs der formule voor de frequenties der bewegingen van het systeem, vermeld in § 8 (bl. 35), volgt onmiddellijk uit formule (5), wanneer men bedenkt dat $\nu_i = \omega_i/2\pi$ is. Door een korte berekening kan men verifiëren dat ze ook in geval II geldig is.
- IV) In het algemeen zijn de middelbare bewegingen ω_i funkties van de parameters van het systeem (massa's, elektrische ladingen, konstanten van een krachtveld) en van de intensiteitskonstanten P . Het kan dus gebeuren dat er voor speciale waarden der P's rationale betrekkingen optreden tusschen de waarden der ω_i . Dan moet echter het systeem *niet* als ontaard beschouwd worden: hiervoor is noodig dat de rationale betrekkingen tusschen de ω_i *onafhankelijk* zijn van de P's.
- V) Mechanische systemen welke oplossingen bezitten die voldoen aan voorwaarde B), laten oplossingen toe welke met

(Cf. P. EHRENFEST, Versl. Akad. Amsterdam XXV, p. 412, 1916.)

Hierin is: T = gem. waarde der kinetische energie;
 $2\pi/\omega_0$ = periode v/h systeem.

hoekvariabelen uitgedrukt kunnen worden indien het systeem

òf *a*) een bepaalde evenwichts-konfiguratie bezit,

òf *b*) een bepaalde stationnaire beweging kan uitvoeren,

òf *c*) een periodieke solutie bezit,

en in de omgeving van deze partikuliere oplossingen de funktie van HAMILTON regulier is ¹⁾.

(Vergelijk: WHITTAKER, Anal. Dynamics, Chapter XVI, en H. POINCARÉ, Mécanique Céleste I, p. 162, vgl.)

Het is mij niet bekend of men ook andere algemeene gevallen kan aangeven waarin oplossingen uitgedrukt met hoekvariabelen bestaan.

¹⁾ Hierbij is natuurlijk afgezien van speciale ontaardingsgevallen.

§ 11. ANDERE FORMULEERING VAN DE QUANTEN-VOORWAARDEN.

Uit vergelijking (4), § 10, volgt door te integreeren naar Q_k van 0 tot 2π , waarbij de andere Q 's en de P 's konstant gehouden worden:

$$\int_{Q_k=0}^{Q_k=2\pi} dQ_k \cdot \sum_i p_i \frac{\partial q_i}{\partial Q_k} = 2\pi P_k \dots \dots (8)$$

Men kan de quantenvoorwaarden nu ook als volgt uitdrukken: Ondersteld wordt dat het systeem oplossingen bezit van den vorm:

$$\left. \begin{aligned} q_i &= q_i(c_1 \dots c_f, Q_1 \dots Q_f) \\ p_i &= p_i(c_1 \dots c_f, Q_1 \dots Q_f) \end{aligned} \right\} \dots \dots (2^*)$$

waarin:

- 1) $c_1 \dots c_f$ *f* integratiekonstanten zijn;
- 2) $Q_1 \dots Q_f$ lineaire funkties zijn van den tijd;
- 3) de q 's en p 's *periodieke* funkties zijn van de Q 's met periode 2π . (Hierbij is het *niet* noodig dat de c 's met de Q 's een kanonisch systeem van variabelen vormen.)
- I) Indien tusschen de middelbare bewegingen der Q 's *geen* rationale betrekkingen bestaan zijn de quantenvoorwaarden:

$$\int_0^{2\pi} dQ_k \cdot \sum_i p_i \frac{\partial q_i}{\partial Q_k} = n_k \cdot h \quad (k = 1 \dots f) \dots \dots (9)$$

- II) Bestaan er rationale betrekkingen tusschen de Q 's, dan herleidt men het stelsel $Q_1 \dots Q_f$ door een lineaire transformatie met geheele koëfficiënten tot een stelsel $Q_1 \dots Q_f$, zoodat $Q_{f-\lambda+1} \dots Q_f$ de middelbare beweging *nul* hebben, terwijl tusschen de middelb. bew. van $Q_1 \dots Q_{f-\lambda}$ geen rationale betrekkingen bestaan. In dit geval zijn de quantenvoorwaarden:

$$\int_0^{2\pi} d\mathbf{a}_k \cdot \sum_i p_i \frac{\partial q_i}{\partial \mathbf{a}_k} = n_k \cdot h \quad (k = 1 \dots f - \lambda) \dots \dots (10)$$

EPSTEIN heeft een formuleering van de quantenvoorwaarden gegeven welke principieel met het bovenstaande overeenstemt ¹⁾.

Opmerkingen.

- 1) Een bewijs voor de stelling dat men steeds kanonische variabelen kan invoeren, indien een mechanisch systeem oplossingen bezit van den vorm (2*), is mij meegedeeld door Prof. Dr. G. HERGLOTZ.

Deze kanonische variabelen: P_k , Q_k^* , zijn in het algemeen gegeven door:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_k = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} dQ_k \cdot \sum_i p_i \frac{\partial q_i}{\partial Q_k} = P_k(c_1 \dots c_f) \\ Q_k^* = Q_k + C_k(c_1 \dots c_f). \end{array} \right.$$

Hierin zijn de C 's bepaalde functies van de c 's, die bij de fazekonstanten ε gevoegd moeten worden. (In vele gevallen zijn deze functies C gelijk nul.)

In het geciteerde artikel van SCHWARZSCHILD wordt deze stelling wel genoemd, doch is er geen bewijs voor meegedeeld.

- 2) Houdt men de c 's en dus ook de P 's konstant, dan is:

$$\sum_i p_i dq_i$$

een volledige differentiaal.

Dit volgt onmiddellijk uit formule (4) op bl. 42.

¹⁾ P. S. EPSTEIN, Verh. Deutsch. Phys. Ges. 18, p. 411, 1916.

§ 12. EENDUIDIGHEID DER QUANTENFORMULES.

Men kan in het algemeen aantonen dat de ontwikkeling der coördinaten en momenten q en p naar f (eventueel bij ontlaarde systemen naar $f - \lambda$) hoekvariabelen, tusschen wier middelbare bewegingen geen rationale betrekkingen bestaan, slechts op één manier mogelijk is. Hieruit volgt dat de quantenvoorwaarden in de boven gegeven formuleering (verg. 9 en 10, § 11) eenduidig bepaald zijn.

Bewijs dat een grootheid q , welke een functie is van den tijd, slechts op één wijze in een FOURIER-reeks naar hoekvariabelen ontwikkeld kan worden.

(Ter vereenvoudiging wordt ondersteld dat slechts twee hoekvariabelen in de ontwikkeling voorkomen, en dat alleen cosinus-termen aanwezig zijn).

Stel dat de grootheid $q(t)$ op twee verschillende wijzen naar twee hoekvariabelen ontwikkeld kan worden:

$$\text{a) } q(t) = \sum A_{hk} \cos(h \cdot Q_1 + k \cdot Q_2)$$

$$\text{b) } q(t) = \sum \bar{A}_{mn} \cos(m \cdot \bar{Q}_1 + n \cdot \bar{Q}_2)$$

waar:

$$Q_1 = \omega_1 \cdot t + \varepsilon_1 \quad \bar{Q}_1 = \bar{\omega}_1 \cdot t + \bar{\varepsilon}_1$$

$$Q_2 = \omega_2 \cdot t + \varepsilon_2 \quad \bar{Q}_2 = \bar{\omega}_2 \cdot t + \bar{\varepsilon}_2$$

(de verhouding ω_1/ω_2 is onmeetbaar; evenzoo $\bar{\omega}_1/\bar{\omega}_2$). Aangenomen wordt dat deze reeksen gelijkmatig en voldoende sterk convergeeren, zoodat men term voor term mag integreeren en de limiet mag nemen ¹⁾).

Vermenigvuldig $q(t)$ met: $\cos(h \cdot \omega_1 + k \cdot \omega_2) t$ en bepaal:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \cdot q \cdot \cos(h \cdot \omega_1 + k \cdot \omega_2) t$$

¹⁾ De reeks mag vermoedelijk ook een zg. asymptotische reeks zijn. Vergelijk H. POINCARÉ, Mécanique Céleste II.

Reeks **a)** geeft hiervoor:

$$\frac{1}{2} A_{hk} \cdot \cos(h \cdot \varepsilon_1 + k \cdot \varepsilon_2)$$

Zal reeks **b)** een bedrag opleveren dat van nul verschillend is, dan moet een der termen dezelfde periode hebben als $\cos(h \cdot \omega_1 + k \cdot \omega_2) t$. Dus is een der kombinaties:

$$m \cdot \bar{\omega}_1 + n \cdot \bar{\omega}_2 = h \cdot \omega_1 + k \cdot \omega_2 \dots \dots \dots (I)$$

Voor dezen term moet dan zijn:

$$\bar{A}_{mn} \cdot \cos(m \cdot \bar{\varepsilon}_1 + n \cdot \bar{\varepsilon}_2) = A_{hk} \cdot \cos(h \cdot \varepsilon_1 + k \cdot \varepsilon_2)$$

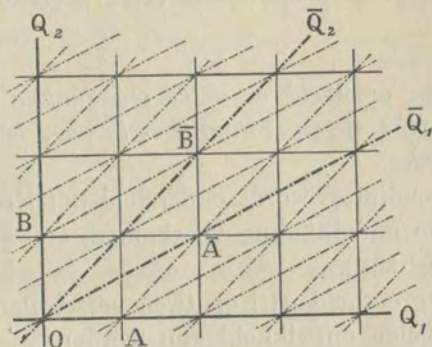


Fig. 3. Perioden-netten in een twee-dimensionale Q -ruimte.

Evenzoo volgt door $q(t)$ te vermenigvuldigen met $\sin(h \cdot \omega_1 + k \cdot \omega_2) t$ en te integreren:

$$\bar{A}_{mn} \cdot \sin(m \cdot \bar{\varepsilon}_1 + n \cdot \bar{\varepsilon}_2) = A_{hk} \cdot \sin(h \cdot \varepsilon_1 + k \cdot \varepsilon_2)$$

Dus is:

$$\bar{A}_{mn} = A_{hk} \dots \dots \dots (II)$$

$$\text{zoodat: } \left. \begin{aligned} m \cdot \bar{\varepsilon}_1 + n \cdot \bar{\varepsilon}_2 &\equiv h \cdot \varepsilon_1 + k \cdot \varepsilon_2 \pmod{2\pi} \\ m \cdot \bar{Q}_1 + n \cdot \bar{Q}_2 &\equiv h \cdot Q_1 + k \cdot Q_2 \pmod{2\pi} \end{aligned} \right\} \dots \dots (III)$$

Op analoge wijze kan men stuk voor stuk de gelijkheid der termen van de beide reeksen aantonen.

Aan de vergelijkingen (I) kan slechts voldaan worden als ω_1, ω_2 eenerzijds en $\bar{\omega}_1, \bar{\omega}_2$ anderzijds door lineaire substituties met geheele coëfficiënten en determinant ± 1 verbonden zijn, m.a.w. als deze stelsels equivalent zijn.

Hetzelfde moet gelden voor de Q 's (mod. 2π), en dus ook voor de integralen:

$$I_k = \int_0^{2\pi} dQ_k \cdot \sum_i p_i \frac{\partial q_i}{\partial Q_k} \quad 1)$$

1) *Toelichting.* Vergelijk fig. 3.

Zij b.v. $Q_1 = 2\bar{Q}_1 + \bar{Q}_2$, dus: $\bar{Q}_1 = Q_1 - \bar{Q}_2$,
 $Q_2 = \bar{Q}_1 + \bar{Q}_2$, $\bar{Q}_2 = -Q_1 + 2Q_2$.

Dan is, wanneer men in het oog houdt dat $\sum p_i dq_i$ een volledige differentiaal is (zie opm. 2 bij § 11):

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_0^{2\pi} dQ_1 \cdot \sum_i p_i \frac{\partial q_i}{\partial Q_1} = \int_0^A \sum_i p_i dq_i = \\ &= \int_0^{\bar{A}} \sum_i p_i dq_i + \int_{\bar{A}}^A \sum_i p_i dq_i = \bar{I}_1 - \bar{I}_2 \dots \dots (\alpha) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_2 &= \int_0^{2\pi} dQ_2 \cdot \sum_i p_i \frac{\partial q_i}{\partial Q_2} = \int_0^B \sum_i p_i dq_i = \\ &= \int_0^{\bar{B}} \sum_i p_i dq_i + \int_{\bar{B}}^B \sum_i p_i dq_i = 2\bar{I}_2 - \bar{I}_1 \dots \dots (\beta) \end{aligned}$$

De grootheden I_1, I_2 eenerzijds, \bar{I}_1, \bar{I}_2 anderzijds, blijken dus door een lineaire substitutie met determinant 1 verbonden te zijn.

transformaties (vergelijk hoofdstuk III, § 17) tot de invoering van de volgende intensiteitsgrootheden:

$$\mathbf{P}_1 = \sqrt{m e E a} \\ \mathbf{P}_2 = \sqrt{m e E a (1 - \varepsilon^2)} \quad \mathbf{P}_3 = \sqrt{m e E a (1 - \varepsilon^2)} \cdot \cos i$$

(m = massa elektron; e = lading elektron; E = lading kern; a = halve groote as van de elliptische baan; ε = excentriciteit; i = inklinatie van het baanvlak t.o.v. een willekeurig gekozen vast vlak).

Hierbij behooren de hoekvariabelen:

\mathbf{Q}_1 = middelbare anomalie;

\mathbf{Q}_2 = lengte perihelium, gerekend vanaf de klimmende knoop;

\mathbf{Q}_3 = lengte klimmende knoop, gerekend vanaf een bepaalde richting in het vaste vlak.

De middelbare beweging van \mathbf{Q}_2 en \mathbf{Q}_3 is nul. (Verg. § 17 en fig. 4, bl. 80).

Het is onmiddellijk in te zien dat quantiseering van \mathbf{P}_3 geen zin zou hebben, daar de waarde van $\cos i$ afhangt van de willekeurig te kiezen ligging van het vaste vlak. — De door SOMMERFELD ingevoerde quantenformules komen neer op een quantiseering van \mathbf{P}_1 en \mathbf{P}_2 , terwijl volgens § 10 en 11 alleen \mathbf{P}_1 gequantiseerd zou moeten worden.

Gaat men daarentegen uit van een stelsel parabolische coördinaten, zooals door EPSTEIN gebruikt is in zijn theorie van het STARK-effekt¹⁾ dan komt men tot een systeem van intensiteitskonstanten $P_1 P_2 P_3$, welke met de bovenvermelde als volgt samenhangen:

$$\left. \begin{aligned} P_1 + P_2 + P_3 &= \mathbf{P}_1 \\ \frac{P_1 - P_2}{P_1 + P_2 + P_3} &= \sqrt{\left(1 - \frac{\mathbf{P}_2^2}{\mathbf{P}_1^2}\right) \left(1 - \frac{\mathbf{P}_3^2}{\mathbf{P}_2^2}\right) \cdot \sin \mathbf{Q}_2} \\ P_3 &= \mathbf{P}_3 \end{aligned} \right\} 2).$$

Quantiseering der grootheden $P_1 P_2 P_3$ leidt dus tot een geheel

¹⁾ P. S. EPSTEIN, Ann. d. Phys. 50, p. 489, 1916.

²⁾ Verg. P. S. EPSTEIN, l.c. p. 506 en 501 (form. 55, 56, 39). De grootheden $P_1 P_2 P_3$ hangen met de quantengetallen van EPSTEIN aldus samen:

$$P_1 = n_1 \frac{h}{2\pi}, \quad P_2 = n_2 \frac{h}{2\pi}, \quad P_3 = n_3 \frac{h}{2\pi}. \quad \text{Vergelijk § 21.}$$

De hoofdas van het coördinatensysteem is in beide gevallen hetzelfde genomen.

§ 13. OPMERKINGEN OVER ONTAAARDE SYSTEMEN.

Volgens het bovenstaande moet men bij een systeem waar λ rationale betrekkingen bestaan tusschen de middelbare bewegingen, slechts $f - \lambda$ quantenvoorwaarden invoeren. Het aantal der quantenvoorwaarden is dus gelijk aan het aantal der onderling onmeetbare „grondperioden” van het systeem. Hierop is het eerst gewezen door K. SCHWARZSCHILD¹⁾.

In sommige gevallen heeft men echter meer quantenvoorwaarden ingevoerd dan het aantal der grondperioden bedraagt, zoo o.a. bij de elliptische beweging van een elektron om een atoomkern. Hier is slechts 1 periode (de beweging is exakt periodiek); SOMMERFELD heeft echter twee quantenvoorwaarden ingevoerd, waarvan de eene betrekking heeft op de azimuthale, de andere op de radiale beweging^{2) 3)}.

In het algemeen komt dit hierop neer dat men behalve $\mathbf{P}_1 \dots \mathbf{P}_{f-\lambda}$ (verg. bl. 44) ook de grootheden $\mathbf{P}_{f-\lambda+1} \dots \mathbf{P}_f$, of tenminste sommige ervan quantiseert. Bij deze „overtollige” quantiseering (welke geen invloed heeft op de waarde van de energie) kunnen tegenstrijdigheden optreden; het blijkt dat men door van verschillende oplossingsmethoden gebruik te maken (b.v. door verschillende coördinatensystemen in te voeren) tot verschillende stelsels grootheden $\mathbf{P}_{f-\lambda+1} \dots \mathbf{P}_f$ kan komen, welke niet door lineaire substituties met geheele coëfficiënten en determinant ± 1 verbonden zijn.

Een voorbeeld hiervan is de bovengenoemde elliptische beweging. Uitgaande van poolcoördinaten komt men na eenige

¹⁾ K. SCHWARZSCHILD, Sitz. Ber. Berl. Akad. 1916, p. 548.

²⁾ A. SOMMERFELD, Sitz. Ber. Bayr. Akad. 1915, p. 436; Ann. d. Phys. 51, p. 17, 1916.

³⁾ Dit heeft betrekking op het geval dat men de relativiteitscorrecties verwaarloost. Brengt men deze in rekening, dan is de beweging niet meer exakt periodiek; in dit geval moeten er twee quantenvoorwaarden ingevoerd worden (cf. hoofdstuk III, § 19).

ander systeem van banen, dan quantiseering van $P_1 P_2 P_3$ ¹⁾.

Een ander voorbeeld is een isotrope oscillator van twee of drie graden van vrijheid, waar men de beweging hetzij op verschillende rechthoekige assenstelsels, hetzij op poolcoördinaten kan beschrijven ²⁾.

Bij de quantiseering der ontaarde systemen blijken dus moeilijkheden op te treden, zoo men verder wil gaan dan met de gegeven formulering overeenstemt.

Deze moeilijkheid wordt nog verscherpt door het volgende: men kan een ontaard systeem beschouwen als een grensgeval van verschillende niet-ontaarde systemen; indien men dan de quantenformules voor het ontaarde systeem afleidt uit die voor de niet-ontaarde systemen door hiermee tot de limiet over te gaan, komt men tot in het algemeen met elkaar in strijd zijnde quantenformules.

In nauw verband hiermee staan analoge moeilijkheden welke optreden bij de theorie der *adiabatische beïnvloeding* van een mechanisch systeem ³⁾.

Verder hangt hiermee de volgende kwestie samen:

In vele gevallen kan men ingewikkelde problemen opvatten als storingsproblemen van meer eenvoudige gevallen.

Is H de funktie van HAMILTON voor het gegeven systeem, H_0 die voor het eenvoudige, dan stelt men:

$$H = H_0 + H_1,$$

waar H_1 de *storingsfunctie* is. In deze gevallen is het gewoonlijk gemakkelijk de hoekvariabelen en de korrespondeerende intensiteitskonstanten $Q_1 \dots Q_f P_1 \dots P_f$ welke bij het ongestoorde probleem behooren als nieuwe variabelen in te voeren. Dan gaat H_0 over in een funktie $K_0(P)$ welke de Q 's niet bevat, terwijl de storingsfunctie H_1 in een trigonometrische reeks naar $Q_1 \dots Q_f$ ontwikkeld kan worden.

Bestaan er tusschen de middelbare bewegingen der Q 's in het ongestoorde probleem *geen* rationale betrekkingen, dan kan men

het gestoorde probleem vrij gemakkelijk behandelen volgens een door DELAUNAY gegeven methode ¹⁾. In dit geval zal men voor het gestoorde probleem tot quantenformules komen welke geheel aansluiten bij die voor het ongestoorde; omgekeerd uitgedrukt: laat men de storingsfunctie nu weer tot nul naderen, dan gaan de quantenformules voor het gestoorde probleem over in die van het ongestoorde, welke laatste luiden:

$$P_i = n_i h/2\pi.$$

Is evenwel het ongestoorde systeem ontaard, dan stuit men op moeilijkheden tengevolge van de meetbare relaties tusschen de middelbare bewegingen. Voert men de variabelen $Q_1 \dots Q_f P_1 \dots P_f$ van bl. 44 in, dan bevat de hoofdterm der funktie van HAMILTON slechts $P_1 \dots P_{f-\lambda}$:

$$H_0 = K_0(P_1 \dots P_{f-\lambda}).$$

In dit geval moet men uit $Q_{f-\lambda+1} \dots Q_f P_{f-\lambda+1} \dots P_f$ (soms ook uit het volledige stel: $Q_1 \dots Q_f P_1 \dots P_f$) door bijzondere substituties een nieuw stel van variabelen afleiden om de storingsfunctie te kunnen behandelen ²⁾. Heeft men ten slotte het probleem opgelost en de quantenvoorwaarden opgesteld, dan blijkt dat de gevonden quantenformules in het algemeen *niet* aansluiten bij een quantiseering van *alle* intensiteitsgrootheden $P_1 \dots P_f$ van het ongestoorde probleem. M.a.w.: laat men, nadat het volledige probleem opgelost is, de storingsfunctie tot nul naderen, dan gaan de quantenformules van het volledige probleem over in twee groepen:

- a) $f-\lambda$ formules, welke equivalent zijn met: $P_i = n_i h/2\pi$
($i = 1 \dots f-\lambda$)
- b) λ formules van geheel anderen aard ³⁾.

Beperkt men bij ontaarde systemen de quantiseering in overeenstemming met de formulering van § 10 en 11, dan is in het algemeen de vorm van de baan niet geheel vastgelegd. Zoo is

¹⁾ Zie b.v. E. T. WHITTAKER, Anal. dynamics (Cambr. 1917), p. 420. Voor toepassingen dezer methode vergelijk men beneden § 20, III, en § 22.

²⁾ Zie b.v. H. POINCARÉ, Mécanique Céleste II, p. 133.

³⁾ Men vergelijk de voorbeelden, behandeld in hoofdstuk III, § 20, II; § 21, *Opmerking* en § 23, II.

¹⁾ Vergelijk ook: P. S. EPSTEIN, l.c. p. 500, en Ann. d. Phys. 51, p. 28, 1916.

²⁾ Vergelijk: H. A. LORENTZ, Over energie-elementen, Versl. Akad. Amst. XX, p. 1110, 1912, en: P. EHRENFEST, Versl. Akad. Amst. XXV, p. 412, 1916.

³⁾ Vergelijk: P. EHRENFEST, Versl. Akad. Amst. XXV, p. 412, vgl., 1916; zie hierover ook beneden, hoofdstuk VI, § 38.

bij de KEPLER-ellips door de quantiseering van \mathbf{P}_1 wel de groote as bepaald, doch niet de excentriciteit ¹⁾).

Men kan zich afvragen of er ook experimenteele of andere middelen zouden bestaan om iets over de niet gequantiseerde grootheden $\mathbf{P}_{f-\lambda+1} \dots \mathbf{P}_f$ te weten te komen (dus in het geval van de KEPLER-ellips iets over de excentriciteit). Tot nu toe is de eenigste grootheid waarmee men werkt de totale energie (spektra!); deze is echter ongevoelig voor de waarden van $\mathbf{P}_{f-\lambda+1} \dots \mathbf{P}_f$ ²⁾).

Tenslotte moet nog op het volgende gewezen worden:

- 1) E. T. WHITTAKER heeft voor een probleem van twee graden van vrijheid methoden aangegeven om de reeksontwikkelingen der coördinaten en momenten naar goniometrische functies van twee hoekvariabelen te verkrijgen ³⁾. Hierbij wijst hij erop, dat het karakter van deze reeks geheel verandert, zoodra de verhouding van de middelbare bewegingen dezer hoekvariabelen een rationale waarde aanneemt.

(Met deze kwesties schijnt ook het probleem van de konvergentie of divergentie der reeksontwikkelingen, waarover door POINCARÉ vele onderzoekingen gedaan zijn, in verband te staan. Zie een opmerking bij WHITTAKER, l.c.)

- 2) Moeilijkheden bij de verdeeling der faze-ruimte van een ont-aard systeem: cf. P. S. EPSTEIN, Ann. d. Phys. **51**, p. 181, 1916.
- 3) Invloed van de niet gequantiseerde \mathbf{P} 's bij statistische problemen: zie hoofdstuk VI, § 41, C) 2.
- 4) M. PLANCK gebruikt in zijn theorie over de structuur der faze-ruimte de uitdrukking: „koherente vrijheidsgraden” ⁴⁾. Dit begrip van koherentie der vrijheidsgraden komt in sommige gevallen op hetzelfde neer als de meetbare betrekkingen tusschen de middelbare bewegingen; de beide begrippen dekken elkaar echter niet ⁵⁾.

¹⁾ Zie hoofdstuk III, § 17. — De ligging van het baanvlak in de ruimte blijft ook onbepaald.

²⁾ EPSTEIN heeft de onderstelling uitgesproken dat ont-aardingsgevallen in strengen zin niet voorkomen. Zie Ann. d. Phys. **51**, p. 182, 1916.

³⁾ E. T. WHITTAKER, On the Adelpic Integral of the Equations of Dynamics, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **37**, p. 95, vgl., 1917.

⁴⁾ M. PLANCK, Ann. d. Phys. **50**, p. 385, vgl., 1916.

⁵⁾ Bij de KEPLER-beweging, en evenzoo bij de beweging van een punt in een isotroop quasi-elastisch krachtveld van drie graden van vrijheid zijn alle drie middelbare bewegingen onderling meetbaar. PLANCK spreekt echter van twee koherente graden van vrijheid.

§ 14. VOORBEELDEN VAN SYSTEMEN

WAAROP DE QUANTENFORMULES VAN § 10 KUNNEN WORDEN TOEGEPAST.

a) *Harmonisch trillende systemen.*

Neem aan dat een mechanisch systeem zoodanig gebouwd is, dat bij een bepaalde keuze der coördinaten de funktie van HAMILTON den vorm heeft:

$$H = \frac{1}{2} \sum_i p_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i A_i q_i^2 \dots \dots \dots (1)$$

Indien alle koëfficiënten $A_i > 0$ zijn, is de beweging van iedere koördinaat een harmonische trilling met de frequentie:

$$2\pi \nu_i = \omega_i = \sqrt{A_i} \dots \dots \dots (2)$$

Stel nu:

$$q_i = \sqrt{2 P_i / \omega_i} \cdot \cos Q_i ; p_i = -\sqrt{2 P_i \omega_i} \cdot \sin Q_i \dots \dots (3)$$

Dan voldoen P_i en Q_i aan de in § 10 genoemde voorwaarden; men heeft:

$$P_i = \text{konstante} ; Q_i = \omega_i t + \varepsilon_i \dots \dots (4)$$

De funktie van HAMILTON $H(q, p)$ gaat over in:

$$K(P) = \sum_i \omega_i P_i \dots \dots \dots (4)$$

De quantenbewegingen zijn nu gekarakteriseerd door de relaties:

$$P_i = n_i h / 2\pi \dots \dots \dots (5)$$

hun energie bedraagt:

$$a = (\sum_i n_i \omega_i) h / 2\pi = \sum_i n_i \nu_i h \dots \dots \dots (6)$$

Het is duidelijk dat de n 's geen negatieve waarden kunnen

¹⁾ Deze transformatie is afkomstig van POINCARÉ (Cf. Mécanique Céleste I, p. 30).

²⁾ Men heeft:

$$\sum_i p_i dq_i = \sum_i P_i dQ_i - d(\frac{1}{2} \sum_i P_i \sin 2Q_i),$$

dus is ook voldaan aan § 10, D 1 en 2.

³⁾ Dit stemt overeen met de oorspronkelijke formule van PLANCK.

hebben; er is echter volstrekt geen reden om de waarde nul uit te sluiten.

b) Meer ingewikkelde systemen welke trillingen uitvoeren om een evenwichtsstand kunnen op een analoge wijze behandeld worden. Zie hiervoor: WHITTAKER, *Analytical Dynamics* (Cambridge 1917), Ch. XVI, Integration by trigonometric series.

Opmerking naar aanleiding van formule (4).

Door WHITTAKER is aangetoond ¹⁾ dat voor alle systemen waarvan de funktie van HAMILTON een kwadratische uitdrukking is in de coördinaten en momenten ²⁾:

$$H = \sum A_{hk} p_h p_k + \sum B_{hk} p_h q_k + \sum C_{hk} q_h q_k + \sum D_h p_h + \sum E_h q_h + F \dots (1^*)$$

(de koëfficiënten $A \dots F$ zijn konstanten)

door middel van kontakttransformaties en door de invoering van hoekvariabelen deze funktie te herleiden is tot den vorm:

$$K(P) = \sum P_i \omega_i \dots (4^*)$$

indien alle frequenties ω_i reëel en ongelijk zijn ³⁾. Stelt men $P_i = n_i h / 2\pi$ dan is de energie uitgedrukt in de quantengetallen:

$$\alpha = (\sum n_i \omega_i) h / 2\pi = \sum n_i h \nu_i \dots (6^*)$$

Hieruit volgt voor de spektraallijnen die het systeem kan uitzenden bij het overspringen van de eene quantenbeweging in de andere:

$$\nu_{12} = \sum_i \{ (n_i)_1 - (n_i)_2 \} \nu_i \dots (6^{**})$$

De lichtfrequenties die het systeem kan uitzenden zijn dus de frequenties der bewegingen in het systeem en alle boven- en combinatie-tonen hiervan.

(Men kan nog onderstellen dat in H termen met hoogere machten der p 's en q 's voorkomen, welke zeer kleine koëfficiënten

¹⁾ Zie: E. T. WHITTAKER, *Anal. Dynamics* (Cambridge 1917), p. 413—418.

²⁾ Voor deze systemen is de funktie van LAGRANGE kwadratisch in de coördinaten en de snelheden. — Tot deze systemen behooren alle die kleine trillingen om een evenwichtspositie of om een toestand van stationnaire beweging kunnen uitvoeren.

³⁾ Of men tot een dergelijken vorm komt, indien sommige der frequenties gelijk zijn, heb ik niet nagegaan. In verschillende eenvoudige gevallen is dit zoo.

hebben. Dan komen onder de bewegingen in het systeem ook de boventonen en combinatie-tonen der grondfrequenties voor, terwijl de formules (6^{*}) en (6^{**}) in eerste benadering niet veranderen) ¹⁾.

c) Van groot belang voor de ontwikkeling der quantentheorie van het atoommodel zijn geweest de systemen die *separatie der variabelen* toelaten. Deze systemen bezitten de volgende eigenschap: men kan een zoodanig coördinatenstelsel invoeren dat elk moment p_i uit te drukken is als funktie van de bijbehorende coördinaat q_i , in verbinding met de integratiekonstanten $\alpha_1 \dots \alpha_f$ der f 1^e kanonische integralen der bewegingsvergelijkingen:

$$p_i = F_i(q_i, \alpha_1 \dots \alpha_f) \dots (7)$$

Omtrent de funkties F_i zal worden aangenomen (in verband met onderstelling B, § 10):

(1) Elke funktie F_i wordt voor (minstens) twee op elkaar vol-

¹⁾ Vergelijk in verband hiermee § 32.

²⁾ Een groote groep van deze systemen is het eerst aangegeven door P. STÄCKEL (*Compt. Rend.* **116**, p. 485, 1893; **121**, p. 489, 1895). De theorie ervan is uitvoerig behandeld in: CHARLIER, *Die Mechanik des Himmels I* (Leipzig 1902). STÄCKEL voert echter nog een beperking in omtrent den vorm van de funktie van HAMILTON, die niet noodzakelijk is; gedeeltelijk is deze beperking opgeheven door P. S. EPSTEIN, *Ann. d. Phys.* **51**, p. 170, 1916.

³⁾ Bij elk willekeurig mechanisch systeem kan men, zooals bekend is, steeds p_i uitdrukken als funktie van alle q 's in verbinding met $\alpha_1 \dots \alpha_f$. Dit kan b.v. geschieden met behulp der integratie van de partieele diff. verg. van HAMILTON-JACOBI:

$$H \left(q_1 \dots q_f \frac{\partial W}{\partial q_1} \dots \frac{\partial W}{\partial q_f} \right) = \alpha_1 = \text{totale energie.}$$

Indien men een oplossing van deze vergelijking kan vinden die den vorm heeft:

$$W = \sum_i W_i(q_i, \alpha_1 \dots \alpha_f),$$

m. a. w. indien de variabelen $q_1 \dots q_f$ *gesepareerd* kunnen worden, vindt men hieruit voor de p 's uitdrukkingen van den vorm:

$$p_i = \frac{\partial W_i}{\partial q_i} = F_i(q_i, \alpha_1 \dots \alpha_f)$$

n overeenstemming met (7).

gende waarden ξ_i en η_i van q_i nul van de orde $1/2$; tusschen ξ_i en η_i is F_i reëel ¹⁾.

(2) Op een bepaald oogenblik ligt elke coördinaat q_i tusschen deze wortels ξ_i en η_i .

Dan kan bewezen worden dat elke q_i een *libratic-beweging* uitvoert tusschen deze grenzen ²⁾.

Bij deze systemen luiden de quantenformules:

$$2\pi P_k = \int_{\leftrightarrow} p_k \cdot dq_k = \int_{\leftrightarrow} dq_k \cdot F_k(q_k, \alpha_1 \dots \alpha_f) = I_k(\alpha_1 \dots \alpha_f) = n_k \cdot h \dots (8)$$

Bij de integratie loopt q_k eenmaal tusschen ξ_k en η_k op en neer (aangeduid door \leftrightarrow onder het integraalteeken te schrijven) ³⁾.

Deze quantiseering der z.g. „faze-integralen” I_k is voor systemen van 1 graad van vrijheid reeds ingevoerd door PLANCK, HASENÖHRL, DEBYE en EHRENFEST; op systemen van meer graden van vrijheid is ze uitgebreid door SOMMERFELD, EPSTEIN en SCHWARZSCHILD ⁴⁾.

Het bewijs dat deze quantenformules in overeenstemming zijn met § 10 en 11 zal hier achterwege gelaten worden; men zie hiervoor: K. SCHWARZSCHILD, Sitz. Ber. Berl. Akad. p. 548, 1916 en P. S. EPSTEIN, Ann. d. Phys. **51**, p. 176, 1916.

Opmerkingen.

I) Bij de problemen der elektronen-beweging, en eveneens bij vele andere waar poolcoördinaten gebruikt worden, komt onder de coördinaten een azimuthale hoek φ voor, welke onbegrensd kan toenemen, terwijl de korrespondeerende p_φ (het moment van

¹⁾ In de gewoonlijk voorkomende gevallen is F_i de wortel uit een rationale funktie; b.v. bij harmonische trillingen:

$$p = F(q) = \sqrt{2ma - Aq^2}$$

Zie verder de behandelde speciale problemen (hoofdstuk III).

²⁾ Zie b.v. CHARLIER, Die Mech. d. Himmels I, p. 86, 100.

³⁾ Deze integralen krijgen een eenvoudige beteekenis wanneer men q_i als komplexe variabele opvat. Cf. A. SOMMERFELD, Phys. Zeitschr. **17**, p. 500, 1916.

⁴⁾ M. PLANCK, Congrès Solvay, 1911, p. 99. — F. HASENÖHRL, Phys. Zeitschr. **12**, p. 931, 1911. — P. DEBYE, Gött. Vorlesungen (Teubner 1913). — P. EHRENFEST, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **15**, p. 453, 1913. — A. SOMMERFELD, Sitz. Ber. Bayr. Akad. p. 425, vgl., 1915. — P. S. EPSTEIN, Ann. d. Phys. **50**, p. 489, 1916. — K. SCHWARZSCHILD, Sitz. Ber. Berl. Akad. p. 548, 1916.

hoeveelheid van beweging dat bij φ behoort) een konstante is, of een periodieke funktie van φ (periode 2π). Dit geeft geen essentieele verandering in de quantenformules, daar de konfiguratie van het systeem periodiek is t.o.v. deze variabele; een toename van φ met 2π treedt hier in de plaats van het op en neer gaan tusschen de grenswaarden bij de andere coördinaten. De quantenvoorwaarde luidt in dit geval:

$$2\pi P = \int_0^{2\pi} p_\varphi \cdot d\varphi = n \cdot h \quad (9)$$

Deze formule is de eerste geweest welke men op het atoommodel heeft toegepast; ze is daar ingevoerd door NICHOLSON en BOHR ²⁾. Tevoren was ze reeds door EHRENFEST voor de theorie van roteerende systemen gebezigd ³⁾.

II) „Semi-periodieke systemen” (ontaardingsgevallen).

In het bovenstaande was stilzwijgend aangenomen dat tusschen de middelbare bewegingen ω_i der hoekvariabelen ⁴⁾ geen rationale betrekkingen bestonden. Is hieraan niet voldaan, m. a. w. bestaan er tusschen de ω_i rationale betrekkingen van den vorm:

¹⁾ Men kan ook:

$$\left. \begin{aligned} x &= \sqrt{2p_\varphi} \cdot \cos \varphi \\ y &= -\sqrt{2p_\varphi} \cdot \sin \varphi = -\sqrt{2p_\varphi - x^2} \end{aligned} \right\} \text{(transf. v. POINCARÉ)}$$

als nieuwe variabelen invoeren om tot het algemeene geval der faze-integralen terug te komen. Dan is:

$$y \cdot dx = p_\varphi \cdot d\varphi - d(\frac{1}{2} p_\varphi \sin 2\varphi)$$

en dus:

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi \cdot d\varphi = \int_{\leftrightarrow} y \cdot dx$$

²⁾ J. W. NICHOLSON, Monthly Notices Roy. Astr. Soc. **72**, p. 677, 1912.

N. BOHR, Phil. Mag. **26**, p. 1, 1913.

J. W. NICHOLSON, Nature **92**, p. 199, 1913.

³⁾ P. EHRENFEST, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **15**, p. 453, 1913.

⁴⁾ In overeenstemming met het in § 10 gezegde worden de ω_i gevonden door met behulp der formules (8) de totale energie (zij deze b.v. α_1) uit te drukken als funktie der P 's. Dan is $\omega_i = \partial \alpha_1 / \partial P_i$. Zie K. SCHWARZSCHILD, Sitz. Ber. Berl. Akad. p. 548, 1916 en P. S. EPSTEIN, Ann. d. Phys. **51**, p. 178, 1916.

$$\sum_i m_i^\mu \cdot \omega_i = 0 \left\{ \begin{array}{l} \mu = 1 \dots \lambda \\ m_i^\mu = \text{geheel getal} \end{array} \right\},$$

dan moet in overeenstemming met hetgeen in § 10 en 11 gezegd is, door een lineaire substitutie met geheele coëfficiënten op een nieuw systeem van variabelen worden overgegaan. Zie voor den vorm der quantenformules de daar opgegeven citaten, en verder de in hoofdstuk III behandelde speciale problemen.

III) *Exakt periodieke systemen.*

Het systeem is exakt periodiek als alle ω_i geheele veelvouden van één grootheid ω_0 zijn:

$$\omega_i = m_i \cdot \omega_0$$

(de m_i zijn onderling onmeetbare geheele getallen).

Dan is de eenige te quantiseeren grootheid:

$$\mathbf{P}_0 = \sum_i m_i \cdot P_i \dots \dots \dots (10)$$

De periode van het systeem is:

$$\tau = 2\pi / \omega_0 = 1 / \nu_0.$$

$2\pi \mathbf{P}_0$ is gelijk aan de werkings-integraal uitgestrekt over een volle periode:

$$\begin{aligned} 2\pi \mathbf{P}_0 &= \sum_i m_i (2\pi P_i) = \sum_i m_i \int_{\leftrightarrow} p_i dq_i = \int_0^\tau dt (\sum p_i \dot{q}_i) = \\ &= \int_0^\tau dt \cdot 2T = 2T / \nu_0 \dots \dots \dots (11) \end{aligned}$$

d) In sommige gevallen kan men ook andere vormen van transformaties gebruiken om tot de hoekvariabelen te komen, doch deze verschillen in het algemeen principieel weinig van bovengenoemde. Eenige voorbeelden worden in hoofdstuk III gegeven.

¹⁾ P. EHRENFEST, Versl. Akad. Amsterdam XXV, p. 412, 1916.

(Uit de formule blijkt dat een exakt periodiek systeem steeds eenduidig te quantiseeren is.)

§ 15. OPMERKINGEN OVER SYSTEMEN DIE NIET VOLDOEN AAN DE VOORWAARDE **B** VAN § 10.

a) *Translatie-bewegingen.* [vergelijk ook: § 16, a).]

Een mechanisch systeem waarop geen uitwendige krachten werken bezit steeds de drie integralen van hoeveelheid van beweging:

$$\begin{aligned} p_x &= \text{konstante} \\ p_y &= \text{ " } \\ p_z &= \text{ " } \end{aligned}$$

waar p_x, p_y, p_z de componenten van de totale hoeveelheid van beweging van het geheele systeem zijn. De bij deze momenten behorende coördinaten x, y, z , welke de ligging van het geheele systeem in de ruimte aangeven, kunnen onbegrensd toenemen, en kunnen dus niet als periodieke functies van hoekvariabelen worden uitgedrukt ¹⁾.

In het algemeen heeft men voor de translatie-beweging geen quantenvoorwaarden ingevoerd; m. a. w. de waarden van p_x, p_y, p_z zijn niet door quantengetallen gebonden, maar kunnen een continu gebied doorloopen ²⁾.

In de *quantentheorie der ideale gassen* worden de translatie-bewegingen door sommige physici wel gequantiseerd. Hierbij worden twee verschillende methoden gevolgd:

1) Men herleidt de translatie-bewegingen van de molekulen tot *periodieke* bewegingen, hetzij door ze te beschouwen als een superpositie van sinustrillingen (geluidsgolven) ³⁾, hetzij door te

¹⁾ x, y, z zijn *cyklische* coördinaten.

²⁾ Voor een dergelijk systeem is dus het aantal quantenformules minstens 3 kleiner dan het aantal vrijheidsgraden. [Zie § 16, a).]

³⁾ Cf. H. TETRODE, Phys. Zeitschr. 14, p. 212, 1913;

O. LENZ (A. SOMMERFELD, Gött. Vorlesungen 1913);

W. H. KEESOM, Versl. Akad. Amst. 1913, p. 98 (= Comm. Leiden, Suppl. 30 a).

letten op de beperkte ruimte waarin de molekulen zich bewegen ¹⁾²⁾.

2) Op een — oogenschijnlijk — geheel andere wijze voert PLANCK bij ideale gassen de quantenvoorwaarden in ³⁾.

Zij p de totale hoeveelheid van beweging van een molekuul, V het volume van het gas, dan zijn de quantenbewegingen volgens PLANCK gegeven door:

$$\frac{4}{3} \pi p^3 \cdot V = \alpha (n h)^3$$

Hierin is α een konstante, welke PLANCK gelijk stelt aan:

$$\alpha = Nje$$

wanneer N het totale aantal molekulen van het beschouwde gas is, terwijl $e =$ de basis der natuurlijke logaritmen ⁴⁾.

Deze methoden kunnen echter niet toegepast worden wanneer men te doen heeft met een enkel systeem, en er niets gegeven is omtrent de ruimte waarin het systeem zich kan bewegen.

Voorloopig lijkt het me het beste voor de translatie-beweging van een afzonderlijk systeem geen quantenvoorwaarden in te voeren ⁵⁾.

In de theorie der spektra van eenvoudige systemen voert men (in overeenstemming met de opmerking van § 9) steeds een coördinatenstelsel in, ten opzichte waarvan het systeem rust; men kan dan de translatie-beweging verder buiten beschouwing laten.

b) De hyperbolische beweging.

EPSTEIN heeft formules gegeven voor de quantiseering van de

¹⁾ Cf. P. SCHERRER, Gött. Nachr. 1916 (zie in verband met dit artikel van van P. SCHERRER ook J. M. BURGERS, Versl. Akad. Amst. XXV, p. 557, 1916).

²⁾ Het in rekening brengen van de beperkte ruimte waarin de gasmolekulen zich bewegen komt essentieel neer op het invoeren van een uitwendig krachtveld.

³⁾ M. PLANCK, Sitz. Ber. Berl. Akad. 1916, p. 653—667; speciaal: IIIer Teil, Eine grosse Anzahl von Atomen mit gegenseitig inkohärenten Freiheitsgraden, p. 665—667.

⁴⁾ M. PLANCK, l.c. p. 666, form. (49)—(51).

⁵⁾ Indien men de translatie-beweging van een afzonderlijk systeem wil quantiseeren komt men ook voor het probleem te staan: ten opzichte van welk coördinatenstelsel moet de snelheid gemeten worden?

hyperbolische beweging van een elektron om een atoomkern, welke op het volgende neerkomen: ¹⁾

Gebruikt worden poolcoördinaten r, φ ; de variabelen kunnen gesepareerd worden, en men vindt voor de momenten:

$$p_\varphi = \text{konstante}; p_r = p_\varphi \sqrt{C^2 \varepsilon^2 - (r^{-1} - C)^2} \dots (1)$$

Evenals steeds gedaan wordt kan men p_φ gelijk stellen aan een geheel veelvoud van $h/2\pi$. Wat echter de uitdrukking voor p_r betreft, deze vertoont een karakter eenigermate tegengesteld aan hetgeen in § 14, c) van de functies F_i geëischt werd: p_r is reëel voor waarden van r grooter dan de grootste (η) der wortels, en voor waarden kleiner dan de kleinste (ξ) der wortels van de vergelijking:

$$C^2 \varepsilon^2 - (r^{-1} - C)^2 = 0.$$

Verder is:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} p_r = p_\infty = p_\varphi C \sqrt{\varepsilon^2 - 1} \dots (2)$$

EPSTEIN voert nu de quantenvoorwaarde in:

$$2 \int_{\eta}^{\xi} dr [p_r - p_\infty] = n_2 h \dots (3)$$

bij de integratie loopt r van η tot $+\infty$, en dan van $-\infty$ tot ξ . ³⁾

¹⁾ P. S. EPSTEIN, Ann. d. Phys. 50, p. 815, 1916. — EPSTEIN houdt in zijn formules rekening met de formules van de relativistische mechanika; dit verandert echter het principe niet.

²⁾ De drie hier ingevoerde konstanten $p_\varphi, C, \varepsilon$ (waarvan slechts twee onafhankelijk zijn) hangen onderling en met de totale energie α aldus samen:

$$C = e E m p_\varphi^{-2}; \alpha = \frac{1}{2} e^2 E^2 m (\varepsilon^2 - 1) p_\varphi^{-2}.$$

$\varepsilon =$ excentriciteit; $C-1 =$ parameter van de hyperbool.

³⁾ De vergelijking van de hyperbool in poolcoördinaten (met de pool in een der brandpunten) luidt:

$$r = \frac{1}{C(1 + \varepsilon \cos \varphi)}.$$

De hoek die de asymptoten met de poolas maken is bepaald door:

$$\cos \varphi_0 = -\frac{1}{\varepsilon}.$$

Voor waarden van φ gelegen tusschen $-\varphi_0$ en $+\varphi_0$ is r positief; men heeft

Of EPSTEIN hierin juist gezien heeft, durf ik niet te beoordeelen.

Misschien kunnen voor de studie van dergelijke problemen van nut zijn de opmerkingen die POINCARÉ maakt over de analytische voortzetting van banen die naar het oneindige loopen (Mécanique Céleste III, p. 168).

Verder doet zich hier de vraag voor: Kan men in dergelijke gevallen waar het integratie-gebied oneindig is, steeds op geschikte wijze tot *konvergente* integralen komen? In het bovenstaande probleem gelukte dit door van p_r de waarde voor $r = \infty$ af te trekken.

EPSTEIN past deze quantenformules toe op de theorie van het foto-elektrisch effect, en op de beta-stralen van radioactieve stoffen. Zie enkele opmerkingen hierover in hoofdstuk III, § 24.

Het probleem van de quantiseering dezer, in zekeren zin „instabiele” bewegingen ¹⁾, schijnt mij toe van groot belang te zijn voor de theorie der quanta. Vooral lijkt het mij van gewicht te zijn voor de problemen die zich voordoen bij de systemen met meerdere elektronen (zie hoofdstuk IV, § 26).

Bij deze systemen beschouwt men gewoonlijk periodieke bewegingen der elektronen, b.v.: alle elektronen zijn op gelijke afstanden langs een cirkel verdeeld, en loopen met eenparige snelheid rond. In het algemeen zijn deze periodieke oplossingen der bewegingsvergelijkingen *instabiel*, in dien zin dat bij kleine storingen der beweging de elektronen naar het oneindige wegloopen, of op de kern kunnen vallen ²⁾. Deze stabiliteitsproblemen vormen de grootste moeilijkheid voor de theorie van atoommodellen met meer dan 1 elektron of met meerdere kernen.

Wanneer men quantenvoorwaarden had voor *alle* bewegingen

dan de tak van de hyperbool die het elektron doorloopt. De minimumwaarde van r (perihelium-afstand) is:

$$\xi = \frac{1}{C(1+\varepsilon)};$$

Is $q_0 < q < 2\pi - q_0$, dan is r *negatief* en steeds $\leq \eta = \frac{1}{C(1-\varepsilon)}$. Het punt r, q beschrijft dan de andere tak van de hyperbool. In de integraal van

EPSTEIN $\int dr [p_r - p_\infty]$ doorloopt r de *beide* takken van de hyperbool.

Men zie fig. 1 en 2 op bl. 823 en 824 van EPSTEIN'S verhandeling.]

¹⁾ Zie de definities van stabiliteit in § 26, speciaal def. (1).

²⁾ Cf. § 26, def. (2).

in de nabijheid van een periodieke solutie, dus ook voor de bewegingen waarbij de elektronen naar de kern loopen, of naar het oneindige gaan, en men onderstelt dat het systeem *slechts* de quantenbewegingen kan uitvoeren, dan zou het systeem vermoedelijk eerst door een storing van eindige grootte in een van de „instabiele” bewegingen kunnen overspringen ¹⁾.

Misschien zou hierin een methode gelegen kunnen zijn om de moeilijkheid der instabiele bewegingen te overwinnen. [Men vergelijk Noot II bij § 26]. ²⁾

¹⁾ De *elliptische* beweging van een elektron om een kern in een krachtveld van NEWTON is stabiel; om deze te doen overgaan in een „instabiele” hyperbolische beweging moet men de energie met een bedrag van *eindige* grootte vermeerderen.

²⁾ Een betrekkelijk eenvoudig geval is de beweging van een punt in een tweedimensionaal krachtveld met potentiaal: $V = A^2 \cdot r^{-4}$; in dit veld is een periodieke beweging mogelijk (cirkelbaan), welke instabiel is tegenover kleine storingen. De funktie van HAMILTON voor dit probleem is:

$$H = \frac{1}{2} R^2 + \frac{1}{2} \frac{\Phi^2}{r^2} - \frac{A^2}{r^4} = \alpha$$

waarin $R = \dot{r}$ en $\Phi = \dot{\varphi} r^2$ (ter vereenvoudiging is de massa gelijk aan 1 gesteld). Men kan de variabelen separeren en heeft:

$$\Phi = \text{konstante} = C = n_2 \frac{h}{2\pi}$$

$$R = \sqrt{2\alpha - C^2/r^2 + 2A^2/r^4}.$$

Voor de cirkelbeweging is:

$$R = 0; \quad \alpha = \alpha_0 = \frac{C^4}{16A^2}; \quad r = \frac{2A}{C}.$$

Is $\alpha < \alpha_0$, dan zijn de bewegingen in twee groepen te verdeelen: banen tusschen de kern en een zekere maximum-afstand (I), en banen van een minimum-waarde van r naar het oneindige (II); voor $\alpha > \alpha_0$ gaan de banen van de kern naar het oneindige of omgekeerd (III). Men kan nu op het voetspoor van EPSTEIN als quantenvoorwaarden invoeren:

$$\text{Voor (I): } 4 \int_0^{r_{max}} dr \left[\sqrt{2\alpha - C^2/r^2 + 2A^2/r^4} - \sqrt{2A^2/r^4} \right] = n_1 h;$$

$$\text{(II): } 4 \int_{r_{min}}^{\infty} dr \left[\sqrt{2\alpha - C^2/r^2 + 2A^2/r^4} - \sqrt{2\alpha} \right] = n_1 h;$$

$$\text{(III): } 2 \int_0^{\infty} dr \left[\sqrt{2\alpha - C^2/r^2 + 2A^2/r^4} - \sqrt{2A^2/r^4} - \sqrt{2\alpha} \right] = n_1 h.$$

Door de integralen uit te werken (met behulp van de theorie der elliptische

integralen, of door numerieke berekening) kan men de waarden van α vinden voor verschillende waarden van n_1 en n_2 .

Uit de verkregen uitkomsten kan men dan vervolgens afleiden met welk bedrag de energie moet veranderen opdat de cirkelbeweging in een andere beweging omslaat. Deze sprongen zijn voor kleine waarden van de quantengetallen van dezelfde orde van grootte als α_0 ; m.a.w. ze zijn *relatief groot*. Hoe grootter echter de quantengetallen worden, hoe kleiner de relatieve veranderingen in de energie behoeven te zijn voor het omslaan.

Over de waarde van de hier gebezigde quantenformules durf ik echter niet te oordeelen.]

§ 16. VERSCHILLENDE OPMERKINGEN.

[a] Bij een mechanisch systeem van f graden van vrijheid dat niet door uitwendige krachten wordt beïnvloed, is het aantal der quantenvoorwaarden ten hoogste

$$f - 4.$$

Er vallen nl. vooreerst 3 quantenvoorwaarden weg in verband met de drie integralen der beweging van het zwaartepunt (zie § 15, a)); een vierde valt weg in verband met de integralen van het moment van hoeveelheid van beweging en de z.g. „*eliminatie der knoopen*”¹⁾.

Om dit te bewijzen kan men uitgaan van het probleem der beweging van n materiele punten onder den invloed van krachten die de punten onderling op elkaar uitoefenen, en dit reduceeren door middel van een stel kontakt-transformaties, gegeven door T. L. BENNETT²⁾. Deze reductie zal hier niet in haar geheel behandeld worden; ik wil me beperken tot een verkorte weergave, welke in iets algemeeneren vorm gehouden is.

Zij de funktie van HAMILTON voor het systeem:

$$H(p_1 \dots p_{3n} q_1 \dots q_{3n}),$$

waar $q_1 \dots q_{3n}$ de rechthoekige coördinaten der n lichamen zijn, en $p_1 \dots p_{3n}$ de overeenkomstige hoeveelheden van beweging. De funktie H behoeft slechts aan de voorwaarde te voldoen de genoemde 6 integralen toe te laten, is echter overigens geheel willekeurig³⁾. Door middel van een eerste transformatie wordt nu overgegaan op het volgende systeem van variabelen: $q'_1 q'_2 q'_3, q'_4 q'_5 q'_6, \dots, q'_{3n-5} q'_{3n-4} q'_{3n-3}$ zijn de relatieve koor-

¹⁾ Zie WHITTAKER, *Analytical Dynamics* (Cambridge 1917), p. 341.

²⁾ T. L. BENNETT, *Mess. of Mathematics* 34, p. 113, 1904.

³⁾ Men mag dus b.v. de formules van de relativistische mechanica invoeren; ook mogen de punten werkingen op elkaar uitoefenen, welke niet slechts van hun standen, maar ook van hun snelheden afhankelijk zijn.

dinaten der eerste $(n-1)$ lichamen ten opzichte van het n^e lichaam; $q'_{3n-2} q'_{3n-1} q'_{3n}$ zijn de absolute coördinaten van dit laatste; $p'_1 p'_2 p'_3 \dots p'_{3n-5} p'_{3n-4} p'_{3n-3}$ zijn de hoeveelheden van beweging der eerste $(n-1)$ lichamen; $p'_{3n-2} p'_{3n-1} p'_{3n}$ zijn de componenten van de totale hoeveelheid van beweging van het geheele systeem. Tengevolge van de omtrent H gemaakte onderstelling moeten $q'_{3n-2} q'_{3n-1} q'_{3n}$ uit H wegvallen; $p'_{3n-2} p'_{3n-1} p'_{3n}$ zijn konstanten, welke men zonder bezwaar gelijk nul mag stellen (zie boven § 9). Hierdoor vallen reeds 3 coördinaten en 3 momenten weg.

Men denke zich een coördinatenstelsel $Oxyz$ aangebracht, evenwijdig aan het oorspronkelijke, met den oorsprong O in het n^e lichaam. Door een tweede transformatie voert BENNETT dan een beweeglijk stelsel $Ox'y'z'$ in met hetzelfde punt als oorsprong; het $x'y'$ -vlak gaat door de lichamen $(n-2)$, $(n-1)$ en n , terwijl de x' -as ligt in het vlak Oxy . Om den momentanen stand van dit stelsel te bepalen zijn noodig de hoeken q''_{3n-4} (tusschen Ox en Ox') en q''_{3n-3} tusschen Oz en Oz' . Als variabelen worden ingevoerd:

- (1) de coördinaten der lichamen ten opzichte van het systeem $Ox'y'z'$, waarvoor $3n-5$ grootheden $q''_1 \dots q''_{3n-5}$ noodig zijn, daar voor de lichamen $(n-2)$ en $(n-1)$ de z' -coördinaat nul is, en voor het n^e lichaam alle coördinaten nul zijn;
- (2) de reeds genoemde hoeken q''_{3n-4} en q''_{3n-3} ;
- (3) de componenten $p''_1 \dots p''_{3n-9}$ der hoeveelheden van beweging van de eerste $(n-3)$ lichamen parallel de assen Ox' , Oy' , Oz' ; de componenten p''_{3n-8} , p''_{3n-7} der hoeveelheid van beweging van het $(n-2)^e$ lichaam, parallel Ox' , Oy' ; de componenten p''_{3n-6} , p''_{3n-5} analoog voor het $(n-1)^e$ lichaam;
- (4) p''_{3n-4} = het tegengestelde van het moment van hoeveelheid van beweging van het geheele systeem om de as Oz , en p''_{3n-3} = het moment van hoeveelheid van beweging om de as Ox' .

In deze grootheden kunnen alle variabelen $q'_1 \dots p'_{3n-3}$ worden uitgedrukt. Voegt men deze uitdrukkingen in de funktie van HAMILTON in, dan moet de coördinaat q''_{3n-4} hieruit wegvallen, daar de bewegingsvergelijkingen niet mogen veranderen zoo men het systeem $Oxyz$ over een zekeren hoek om de z -as wentelt. Een der integralen van het moment van hoeveelheid van beweging is dus:

$$(I) \quad p''_{3n-4} = \text{konstante} = k.$$

Het systeem moet verder een „invariabel vlak” bezitten, loodrecht op de richting van het totale moment van hoeveelheid van beweging. Kiest men het oorspronkelijke coördinatenstelsel zoo dat het vlak Oxy dit invariabele vlak is, dan zijn de beide andere integralen van moment van hoeveelheid van beweging:

$$(II) \quad p''_{3n-3} = 0.$$

(III) *Moment van hoeveelheid van beweging om de as Oz' =*

$$-k \cdot \cos q''_{3n-3}.$$

Tengevolge van (II) kan men p''_{3n-3} schrappen; door middel van (III) kan men $\cos q''_{3n-3}$ uitdrukken in de andere (dubbel geaccentueerde) variabelen. Voor de uitwerking hiervan wordt verwezen naar het geciteerde artikel van BENNETT.

Men komt tenslotte tot een funktie van HAMILTON H^* , welke slechts bevat $6n-10$ variabelen: $q''_1 \dots q''_{3n-5} p''_1 \dots p''_{3n-5}$, en bovendien de konstante k , welke het totale moment van hoeveelheid van beweging van het geheele systeem bepaalt. De behandeling van de funktie H^* kan slechts leiden tot hoogstens $3n-5$ hoekvariabelen (zoo geen verdere ontandingen optreden) met de hierbij behoorende kanonische momenten. De in te voeren quantenformules moeten de waarden van deze kanonische momenten bepalen, en bovendien de waarde van het totale moment van hoeveelheid van beweging k van het systeem ¹⁾; hun aantal is dus hoogstens:

$$3n-5+1=3n-4.$$

Bij het probleem der twee lichamen is het aantal quantenvoorwaarden hoogstens twee (b.v. relativistische KEPLER-beweging, zie § 19); verder kan hier genoemd worden de beweging van een vast lichaam (aantal vrijheidsgraden: 6; aantal der quantenvoorwaarden: 2; zie § 29).]

b) Gemiddelde waarde van de kinetische energie.

Volgens een bekend theorema der mechanika is de kinetische energie T van een systeem gelijk aan de volgende uitdrukkingen:

$$T = 1/2 \sum_i \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = 1/2 \sum_i p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = 1/2 \sum_i p_i \dot{q}_i.$$

¹⁾ Deze laatste, de $(3n-4)^e$, quantenvoorwaarde luidt:

Transformeert men op hoekvariabelen, dan is volgens verg. (4), bl. 42:

$$\sum_i p_i dq_i = \sum_i P_i dQ_i + dW,$$

en dus:

$$\sum_i p_i \dot{q}_i = \sum_i P_i \dot{Q}_i + \frac{dW}{dt}.$$

Hieruit volgt voor de gemiddelde waarde van T :

$$\bar{T} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \cdot T = \frac{1}{2} \sum_i P_i \omega_i + \frac{1}{2} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{W_\tau - W_0}{\tau} \quad 1)$$

zoodat:

$$\bar{T} = \frac{1}{2} \sum_i P_i \omega_i = \frac{1}{2} \sum_i P_i \frac{\partial K}{\partial P_i} \dots \dots \dots (I) \quad 2)$$

Indien er rationale betrekkingen bestaan tusschen de middelbare bewegingen, kan men deze uitdrukking zoo transformeeren dat alleen de intensiteitskonstanten $\mathbf{P}_1 \dots \mathbf{P}_{f-1}$ en de bij deze behorende middelbare bewegingen voorkomen.

In het bijzondere geval van een exakt periodiek systeem vindt men:

$$\bar{T} = \frac{1}{2} \mathbf{P}_0 \dot{\omega}_0 = \frac{n h \nu}{2}$$

Vergelijk form. (11), § 14.

$$\int_0^{2\pi} dq'' \sin^{3n-4} p'' \sin^{3n-4} = 2\pi k = \text{geheel veelvoud van } h.$$

1) Ondersteld is dat de funktie W voor alle waarden der Q 's steeds beneden een eindige grenswaarde blijft. (Hiervoor is noodzakelijk dat aan de voorwaarde **D** 2 van § 10 voldaan is.)

2) *Opmerking.* Is de totale energie kinetisch, dan is $\bar{T} = T = K$; uit formule (I) volgt dat in dit geval K een homogene funktie van den tweeden graad in de P 's moet zijn. (Voorbeeld: rotatie van een vast lichaam.)

Bij harmonisch trillende systemen is K homogeen van den eersten graad in de P 's; hier is: $\bar{T} = \frac{1}{2} K = \bar{V}$.

(In sommige gevallen kan men op eenvoudige wijze het verband tusschen de gemiddelde waarde van de kinetische en die van de potentieele energie aangeven; zie hiervoor: A. SOMMERFELD, Sitz. Ber. Bayr. Akad. p. 456, 1915.)

[c] Vergelijkt men verschillende *gelijkvormige* bewegingstoestanden van een mechanisch systeem, waarvan de absolute grootte der banen wordt bepaald door 1 quantengetal n , dan is de energie dezer bewegingstoestanden *omgekeerd evenredig met n^2* , zoo de krachten tusschen de verschillende deelen van het systeem omgekeerd evenredig zijn met de kwadraten der afstanden. Men kan dit aldus aantoonen: in de verschillende toestanden zijn de overeenkomstige massa's dezelfde; de krachten (dimensies: $l m t^{-2}$) zijn omgekeerd evenredig met de tweede machten der lengten; de „werkingen” en de kanonische momenten P en \mathbf{P} (dimensies: $l^2 m t^{-1}$) zijn evenredig met n . Dan moeten zijn:

lengten evenredig met n^2 ,
tijden evenredig met n^3 ;

waaruit volgt dat de energie (dimensies: $l^2 m t^{-2}$) evenredig is met n^{-2} .

Het eenvoudigste voorbeeld hiervan zijn de cirkelvormige elektronenbanen in het model van het waterstof-atoom volgens BOHR.]

d) *Positieve en negatieve waarden der quantengetallen, enz.*

1) Uit formule (8) § 11 volgt dat men door geschikte keuze van het teken van Q_k steeds kan zorgen dat P_k *positief* is. In vele gevallen is hieraan onmiddellijk voldaan, b.v. wanneer de P 's bepaald worden met de methode der faze-integralen.

Soms is het gemakkelijker niet hieraan vast te houden. Beschouw b.v. de rotatie van een lichaam om een vaste as. Is A het traagheids-moment, dan heeft men:

$$L = \frac{1}{2} A \dot{\varphi}^2 \qquad H = \frac{1}{2A} P_\varphi^2$$

Als hoekvariabele en kanonisch moment kunnen ingevoerd worden:

$$Q = \varphi \qquad P = p_\varphi$$

zoodat:

$$K = \frac{1}{2A} P^2$$

Hieruit volgt voor de frequentie:

$$\dot{Q} = \omega = \partial K / \partial P = P/A.$$

Het teeken van P hangt dus af van de richting der beweging. Wil men steeds met positieve P 's werken, dan zou men in het geval van een rotatie in negatieven zin moeten stellen:

$$Q = -q \quad P = -p_q$$

waardoor $\omega = -\omega = P/A$ positief wordt. Deze afhankelijkheid der transformatie-formules van de richting der beweging geeft evenwel onnoodige moeite.

Hetzelfde treedt op bij de rondlopende beweging van een elektron om een atoomkern, e.d.

2) Uit de formule voor de middelbare beweging:

$$\omega_i = \frac{\partial K}{\partial P_i}$$

volgt dat de energie bij een afname van de absolute waarde der quantengetallen zal afnemen, zoo de middelbare beweging van elke hoekvariabele hetzelfde teeken heeft als de bijbehorende P . In dit geval is ook in de boven onder **b)** aangegeven vergelijking (I) voor \bar{T} elke term positief.

In het algemeen komt dit uit; er zijn evenwel gevallen waar de midd. bew. en de intensiteitskonstante het tegengestelde teeken hebben. Een voorbeeld hiervan is de beweging van een niet door uitwendige krachten beïnvloede symmetrische tol (Verg. K. SCHWARZSCHILD, Sitz. Ber. Berl. Akad. 1916, p. 565.) De functie $K(P)$ is hier:

$$K = \frac{1}{2A} P_2^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A} \right) P_1^2 \quad 1)$$

($P_2 =$ totaal moment van hoeveelheid van beweging; $P_1 =$ componente hiervan langs de figuur-as van de tol.) De middelbare beweging van Q_1 is:

1) Zie § 29.

$$\dot{Q}_1 = \omega_1 = \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A} \right) P_1.$$

In het geval: $A < C$ (afgeplatte tol) is ω_1/P_1 negatief (men heeft dan retrograde precessie).

e) *Intensiteit en polarisatie der uitgezonden spektraallijnen.*

1) Door SOMMERFELD zijn voorloopige regels opgesteld voor de intensiteit der uitgezonden spektraallijnen ¹⁾. Deze hebben betrekking op de beweging van een elektron om een atoomkern, waarbij rekening wordt gehouden met de relativiteitscorrecties. Zijn n en n' de quantengetallen voor de azimuthale en de radiale beweging ²⁾, dan komt SOMMERFELD tot de resultaten:

- Steeds geldt dat $n + n'$ afneemt bij de emissie van een spektraallijn ³⁾; onder normale omstandigheden neemt n' nooit toe; in sommige gevallen kan dit echter wel gebeuren, de lijnen zijn dan zwak.
- Uit de proeven van PASCHEN ⁴⁾ is gebleken dat bij sterke omladingen door gassen zoowel n' als n kan toenemen. In dit geval kan men bij benadering de intensiteit van elke lijn voorstellen door het produkt van twee getallen, waarvan het eene betrekking heeft op de beginbaan, het andere op de eindbaan:

$$I = W_1 \cdot W_2.$$

Hier is W_1 een functie der quantengetallen n_1, n'_1 van de beginbaan, W_2 een functie van de quantengetallen n_2, n'_2 van de eindbaan. Vergelijkt men de lijnen die ontstaan bij die overgangen waarvoor $n_1 + n'_1$ en $n_2 + n'_2$ beide steeds dezelfde

¹⁾ A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. 51, p. 23, 1916; Sitz. Ber. Bayr. Akad. 1917, p. 83-109.

²⁾ Deze quantengetallen hangen samen met de fase-integralen:

$$n h = \int_0^{2\pi} p_\varphi \cdot d\varphi \quad ; \quad n' h = \int \underset{\leftrightarrow}{p_r} \cdot dr.$$

Vergelijk verder hoofdstuk III, § 19. — Tusschen de hier ingevoerde quantengetallen n en n' eenerzijds, en de daar gebezigde n_1, n_2 anderzijds, bestaan de betrekkingen:

$$n = n_2 \quad ; \quad n' = n_1 - n_2.$$

³⁾ Dit is noodzakelijk opdat de energie afneemt bij het overspringen van de eene beweging in de andere. (Zie de formules in § 17 en § 19, hoofdstuk III.)

⁴⁾ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. 50, p. 901, 1916.

waarden hebben, dan kunnen de funkties W voorgesteld worden door:

$$W_1 = n_1 / (n_1 + n'_1), \text{ enz.}$$

of een andere dergelijke uitdrukking ¹⁾.

c) Werkt men met gelijkstroom dan schijnen andere regels te gelden ²⁾. — Men vergelijkte verder de diskussie van de waarnemingen over het STARK-effekt, door EPSTEIN ³⁾ en SOMMERFELD ⁴⁾.

2) Uit hetgeen waargenomen wordt omtrent de polarisatie-toestand der lijnen bij het ZEEMAN-effekt en bij het STARK-effekt schijnt men den volgenden regel te mogen afleiden ⁵⁾:

Is n_3 het quantengetal voor de komponente van het moment van hoeveelheid van beweging volgens de richting der z -as ⁶⁾, dan zijn de uitgezonden trillingen *evenwijdig* aan deze, indien n_3 met een *even* bedrag toe- of afneemt; een verandering van n_3 met een *oneven* bedrag geeft *cirkulaire* trillingen, loodrecht op de z -as. Lichtstralen die in de $+$ richting der z -as worden uitgezonden zijn *rechts cirkulair* gepolariseerd als n_3 *toeneemt*, *links cirkulair* als n_3 *afneemt*. ⁷⁾

Men schijnt hier te doen te hebben met een emissie van moment van hoeveelheid van beweging:

Bij de emissie van links cirkulair gepolariseerd licht is de rotatie van den elektrischen vektor volgens de elektromagnetische lichttheorie passend bij de richting van den lichtstraal; dus voor lichtstralen in de $+$ richting der z -as uitgezonden linksom loopend (voor een waarnemer die van de zijde der pos. z -as naar het xy -vlak ziet). In dit geval neemt n_3 af, en is er dus een positief bedrag aan moment van hoeveelheid van beweging uitgestraald ⁸⁾.

¹⁾ Cf. A. SOMMERFELD, Sitz. Ber. Bayr. Akad. 1917, p. 104.

²⁾ Idem, p. 108.

³⁾ P. S. EPSTEIN, Ann. d. Phys. 50, p. 514, 1916. (Zie ook beneden § 21.)

⁴⁾ A. SOMMERFELD, Sitz. Ber. Bayr. Akad. 1917, p. 109.

⁵⁾ A. SOMMERFELD, Phys. Zeitschr. 17, p. 491, 1916, en P. S. EPSTEIN, l.c.

⁶⁾ De z -as is genomen in de richting der magnetische of der elektrische krachtlijnen.

⁷⁾ Vergelijk hoofdstuk III, § 20 en 21 en fig. 5 bij § 20.

⁸⁾ Dit bedrag aan moment van hoeveelheid van beweging moet men volgens de klassieke theorie terug kunnen vinden in het elektromagnetische veld. (Zie b.v. M. ABRAHAM, Theorie der Elektrizität, II.)

HOOFDSTUK III.

PROBLEMEN DIE BETREKKING HEBBEN OP DE BEWEGING VAN EEN ENKEL ELEKTRON.

(QUANTENTHEORIE DER ATOMEN, BESTAANDE UIT EEN POSITIEF GELADEN KERN, WAAROMHEEN ÉÉN ELEKTRON LOOPT.)

Bij de studie der quantenbewegingen en der lichtemissie van zoo eenvoudig mogelijke atomen wordt in overeenstemming met het voorgaande aangenomen:

- a) Kern en elektron mogen als puntvormig worden beschouwd;
b) De aantrekking tusschen beide is gegeven door de wet van COULOMB:

$$f = \frac{eE}{r^2};$$

- c) Het systeem straalt geen energie uit naar het veld, zoolang het elektron een quantenbeweging uitvoert; de berekening der quantenbewegingen kan geschieden met behulp van de gewone mechanika, zonder de reactie-krachten van het eigen veld van het elektron in rekening te brengen;
d) Bij groote snelheden is de massa van het elektron afhankelijk van de snelheid, overeenkomstig de formules der relativiteitstheorie.

§ 17. BEWEGING VAN EEN ELEKTRON OM EEN VASTSTAAND ATTRAKTIE-CENTRUM, MET VERWAARLOOZING VAN DE AFHANKELIJKHEID DER MASSA VAN DE SNELHEID.

De volgende theorie van de spektra van Waterstof en van positief geladen Helium is essentieel reeds door BOHR gegeven in zijn eerste verhandeling ¹⁾; de hier gebruikte methode van behandelen sluit zich echter meer aan bij die van SOMMERFELD ²⁾, om de overeenstemming met de in het voorgaande hoofdstuk gegeven regels te laten uitkomen.

De lading van het elektron zij $-e$; de massa m , welke voor de in aanmerking komende snelheden als konstant wordt beschouwd. De kern heeft de lading $+E$; aangenomen wordt dat deze stilstaat. Voert men een rechthoekig coördinatenstelsel in met de kern als oorsprong, dan is de funktie van LAGRANGE:

$$L = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + eE \cdot (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \dots (1)$$

en die van HAMILTON:

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - eE \cdot (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \dots (2)$$

In poolcoördinaten uitgedrukt:

$$L = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \cdot \dot{\vartheta}^2 + r^2 \cdot \sin^2 \vartheta \cdot \dot{\varphi}^2) + eE/r \dots (1a)$$

resp.:

$$H = \frac{1}{2m} (p_r^2 + p_\vartheta^2/r^2 + p_\varphi^2/r^2 \sin^2 \vartheta) - eE/r \dots (2a)$$

A. Afleiding der quantenformules volgens de methode der faze-integralen.

De funktie van HAMILTON (2a) laat separatie der variabelen toe; voor de momenten worden de uitdrukkingen gevonden:

$$p_\varphi = \alpha_3 ; p_\vartheta = \sqrt{\alpha_2^2 - \frac{\alpha_3^2}{\sin^2 \vartheta}} ; p_r = \sqrt{2m\alpha_1 - \frac{\alpha_2^2}{r^2} + \frac{2meE}{r}} \dots (3)$$

Beteekenis der 3 integratie-konstanten: $\alpha_1 =$ totale energie; $\alpha_2 =$ totaal moment van hoeveelheid van beweging; $\alpha_3 =$ de komponente hiervan met betrekking tot de as van het coördinatenstelsel (z-as). α_1 moet negatief zijn opdat de baan zich niet tot in het oneindige uitstrekt.

Voor de faze-integralen vindt men:

$$\left. \begin{aligned} 2\pi P_3 &= \int_0^{2\pi} p_\varphi \cdot d\varphi = 2\pi \alpha_3 \\ 2\pi P_2 &= \int_{\leftrightarrow} p_\vartheta \cdot d\vartheta = 2\pi (\alpha_2 - |\alpha_3|) \\ 2\pi P_1 &= \int_{\leftrightarrow} p_r \cdot dr = 2\pi \left(\frac{meE}{\sqrt{-2m\alpha_1}} - \alpha_2 \right) \end{aligned} \right\} \dots (4)$$

dus:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_3 &= P_3 \\ \alpha_2 &= P_2 + |P_3| \\ \alpha_1 &= -\frac{1}{2} m e^2 E^2 \cdot (P_1 + P_2 + |P_3|)^{-2} = K(P_1, P_2, P_3) \end{aligned} \right\} \dots (5)$$

De totale energie hangt dus slechts af van de som van P_1, P_2 en $|P_3|$. De middelbare bewegingen der korrespondeerende hoekvariabelen zijn gelijk; men heeft hier te doen met een geval van ontarding: het systeem is *exakt periodiek*. Overeenkomstig hetgeen in hoofdstuk II, § 10 is gezegd moet men nu door een lineaire substitutie met geheele coëfficiënten en determinant ± 1 op een ander systeem van hoekvariabelen en bijbehorende intensiteitskonstanten overgaan, zoodat twee der nieuwe hoekvariabelen de middelbare beweging nul hebben; men kan hiervoor nemen:

¹⁾ P_1 en P_2 zijn steeds positief; het teeken van P_3 hangt af van de richting der rondlopende beweging (verg. § 16, d). — In de formule voor de energie komt de absolute waarde van P_3 voor.

¹⁾ N. BOHR, Phil. Mag. 26, p. 1, 487, 1913.
²⁾ A. SOMMERFELD, Sitz. Ber. Bayr. Akad. 1915, p. 425; Ann. d. Phys. 51, p. 1 vgl., 1916.
 Vergelijk ook: P. DEBYE, Phys. Zeitschr. 17, p. 512, 1916.

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{Q}_1 &= Q_1 & \mathbf{P}_1 &= P_1 + P_2 + P_3 \\ \mathbf{Q}_2 &= Q_2 - Q_1 & \mathbf{P}_2 &= P_2 + P_3 \quad (= \alpha_2) \\ \mathbf{Q}_3 &= Q_3 \mp Q_2 & \mathbf{P}_3 &= P_3 \quad (= \alpha_3) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (6)$$

B. Andere methode van behandeling.

Voordat hiermee verder wordt gegaan, zal nog een andere behandelingswijze gegeven worden, welke meer aan de methodes der astronomische mechanika herinnert, en direkt tot de **P**'s leidt ²⁾.

Op de in rechthoekige coördinaten geschreven funktie van HAMILTON (verg. 2) wordt de kontakt-transformatie toegepast, gegeven door:

$$x = \partial W_1 / \partial p_x, \quad p_i = \partial W_1 / \partial q_i, \text{ enz. } \dots \dots (7)$$

waar:
$$W_1 = (p_y \sin q_3 + p_x \cos q_3) \cdot q_1 \cos q_2 + \sqrt{p_z^2 + (p_y \cos q_3 - p_x \sin q_3)^2} \cdot q_1 \sin q_2 \dots (8)$$

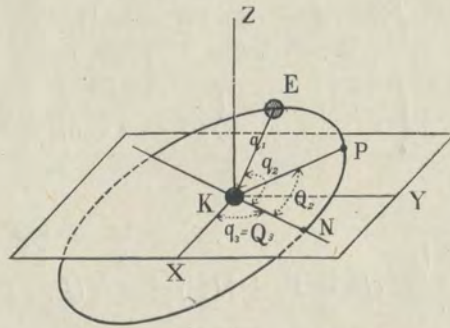


Fig. 4. Elliptische beweging van een elektron.

- K = atoomkern; E = elektron.
- N = klimmende knoop.
- P = perihelium.
- $\overline{KE} = q_1$; $\sphericalangle NE = q_2$; $\sphericalangle XN = q_3$.
- $\sphericalangle NP = \alpha_2$; $\sphericalangle XN = \alpha_3$.

De beteekenis der nieuwe variabelen q_1, q_2, q_3 is te zien uit bijgaande figuur. Beteekenis der nieuwe **p**'s:

¹⁾ Men moet $\mathbf{Q}_3 = Q_3 - Q_2$, resp. $\mathbf{Q}_3 = Q_3 + Q_2$ nemen, al naar dat P_3 positief of negatief is, daar steeds voldaan moet worden aan de betrekking:

$$P_1 dQ_1 + P_2 dQ_2 + P_3 dQ_3 = \mathbf{P}_1 d\mathbf{Q}_1 + \mathbf{P}_2 d\mathbf{Q}_2 + \mathbf{P}_3 d\mathbf{Q}_3.$$

²⁾ Zie b.v. WHITTAKER, Anal. Dynamics, Camb. 1917, p. 348 en 419.

- $p_1 = m \dot{q}_1$;
- $p_2 =$ totaal moment van hoeveelheid van beweging;
- $p_3 =$ komponente hiervan om de z -as.

De funktie van HAMILTON gaat over in:

$$H = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2/q_1^2) - eE/q_1 \dots \dots \dots (9)$$

Daarna past men de kontakttransformatie toe:

$$\mathbf{Q}_i = \partial W_2 / \partial \mathbf{P}_i, \quad p_i = \partial W_2 / \partial q_i \dots \dots \dots (10)$$

$$W_2 = \int_{\xi}^{q_1} dq_1 \sqrt{-\frac{m^2 e^2 E^2}{\mathbf{P}_1^2} + \frac{2m e E}{q_1} - \frac{\mathbf{P}_2^2}{q_1^2}} + \mathbf{P}_2 q_2 + \mathbf{P}_3 q_3 \dots (11)$$

($\xi =$ de minimumwaarde van $q_1 =$ de perihelium-afstand.)

Deze doet de funktie van HAMILTON overgaan in:

$$H = \mathbf{K}(\mathbf{P}) = -\frac{m e^2 E^2}{2 \mathbf{P}_1^2} \dots \dots \dots (12)$$

De hier ingevoerde **P**'s zijn dezelfde als boven onder **A**) zijn aangegeven (verg. (6)).

Beteekenis van $\mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2, \mathbf{Q}_3$:

- $\mathbf{Q}_1 =$ middelbare anomalie van het elektron in de baan;
- $\mathbf{Q}_2 =$ lengte perihelium, gerekend vanaf de klimmende knoop;
- $\mathbf{Q}_3 =$ lengte klimmende knoop, gerekend vanaf de x -as. (zie fig.)
- \mathbf{Q}_2 en \mathbf{Q}_3 hebben de middelbare beweging nul: de elliptische baan staat vast in de ruimte. ¹⁾

¹⁾ $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \mathbf{P}_3, \mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2, \mathbf{Q}_3$ stemmen overeen met de elementen van DELAUNAY voor een planetenbaan; de rechthoekige coördinaten $xy z$ kunnen, zooals bekend is, in FOURIER-reeksen naar $\mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2, \mathbf{Q}_3$ ontwikkeld worden. Zie b.v. CHARLIER, Die Mechanik des Himmels I, p. 210.

Verband van de **P**'s met de afmetingen en de stand van de baan:

Zij a de halve grootte as van de ellips; ϵ de excentriciteit; i de helling van het baanvlak t. o. v. het xy -vlak; dan is:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{P}_1 &= \sqrt{m e E a} \\ \mathbf{P}_2 &= \sqrt{m e E a (1 - \epsilon^2)} \\ \mathbf{P}_3 &= \sqrt{m e E a (1 - \epsilon^2)} \cdot \cos i \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (13)$$

Dus: halve grootte as: $a = \mathbf{P}_1^2 / m e E$
 halve kleine as: $b = \mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2 / m e E$
 $b/a = \mathbf{P}_2 / \mathbf{P}_1$ } $\dots \dots \dots (14)$

C. Quantenformules.

Volgens hetgeen in § 10 besproken is, moet nu \mathbf{P}_1 gequantiseerd worden; stel derhalve:

$$\mathbf{P}_1 = n h / 2 \pi \dots \dots \dots (15)$$

dan wordt de energie:

$$\alpha = - \frac{2 \pi^2 m e^2 E^2}{n^2 h^2} \dots \dots \dots (16)$$

Opmerking over de quantiseering van \mathbf{P}_2 en \mathbf{P}_3 .

a) Quantiseert men \mathbf{P}_2 , dan wordt de *excentriciteit* van de baan vastgelegd; dit is gedaan door SOMMERFELD³⁾. Men kan deze handelwijze rechtvaardigen door de beweging te beschouwen als ontaarding van de relativistische planetenbeweging; de formules voor de laatste vertoonen groote overeenkomst met die van het hier behandelde probleem, echter is de middelbare beweging van \mathbf{Q}_2 niet gelijk nul, zoodat \mathbf{P}_2 gequantiseerd moet worden^{4) 5)}.

Gaat men evenwel uit van de beweging bij aanwezigheid van een elektrisch veld (theorie van het STARK-effekt), en laat men deze ontaarden door het elektrische veld tot nul te laten afnemen, dan komt men op een ander systeem van banen⁶⁾.

¹⁾ Men kan deze uitkomst ook direkt afleiden uit de quantenformule voor exakt periodieke systemen: $2T/r = n h$, door T en r in α uit te drukken.

²⁾ Het is duidelijk dat in deze formule n niet gelijk aan nul kan zijn.

Uit form. (13), en eveneens uit (4) en (6), blijkt dat \mathbf{P}_1 en dus n een positief getal is.

³⁾ A. SOMMERFELD, Sitz. Ber. Bayr. Akad. 1915, p. 436; Ann. d. Phys. **51**, p. 17, 1916.

⁴⁾ Vergelijk § 19, bl. 100.

⁵⁾ Stelt men $\mathbf{P}_2 = n_2 \frac{h}{2\pi}$, terwijl $\mathbf{P}_1 = n_1 \frac{h}{2\pi}$ is, dan volgt uit (14) voor de assenverhouding der ellipsen: $b/a = n_2/n_1$.

Uit (13) blijkt $\mathbf{P}_2 \leq \mathbf{P}_1$, dus: $n_2 \leq n_1$.

SOMMERFELD sluit de waarde $\mathbf{P}_2 = 0$ ($\varepsilon = 1$) uit; dit zou rechtlijnige banen geven, waarbij het elektron door de kern zou moeten gaan („Pendelbahnen”). Zie hierover: A. SOMMERFELD, Sitz. Ber. Bayr. Akad. 1915, p. 445; Ann. d. Phys. **51**, p. 21, 1916. (Vergelijk ook: P. S. EPSTEIN, Ann. d. Phys. **50**, p. 500, 1916.)

Houdt men rekening met de afhankelijkheid der massa van de snelheid, dan is de energie wel afhankelijk van de waarde van \mathbf{P}_2 (zie § 19); de verschillende ellipsen worden „uiteengehaald”. Vergelijk in verband hiermee een opmerking van SOMMERFELD, Sitz. Ber. Bayr. Akad. 1915, p. 449, 459.

⁶⁾ Verg. P. S. EPSTEIN, Ann. d. Phys. **50**, p. 500, 1916 en **51**, p. 181, 1916.

b) $\mathbf{P}_3/\mathbf{P}_2 = \cos i$ bepaalt de helling der baan t.o.v. het xy -vlak. Daar dit vlak echter willekeurig in de ruimte gekozen kan worden, zou het geen zin hebben door quantiseering van \mathbf{P}_3 de hoek i vast te leggen. (Indien een uitwendig magnetisch veld aanwezig is, waarvan de krachtlijnen in de richting der z -as loopen, krijgt \mathbf{Q}_3 een middelbare beweging (draaiing van de knoopenlijn: precessiebeweging van het baanvlak); in dit geval moet \mathbf{P}_3 gequantiseerd worden. Cf. § 20) ¹⁾.

Men vergelijkte overigens § 13.

Het al of niet quantiseeren van \mathbf{P}_2 en \mathbf{P}_3 heeft echter geen invloed op de waarde van de energie, en dus ook niet op de spektraalformule.

Uit (16) volgt als formule voor het spektrum:

$$r = \frac{2 \pi^2 m e^2 E^2}{h^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \dots \dots \dots (17)$$

D. Diskussie der formules.

Toepassing op Waterstof en positief geladen Helium.

Waterstof.

Een waterstof-atoom wordt beschouwd als te bestaan uit een positief geladen kern, waaromheen zich één elektron beweegt. De lading van de kern is numeriek gelijk aan die van het elektron. De formule voor de energie wordt dus:

$$\alpha = - \frac{2 \pi^2 m e^4}{n^2 h^2} \dots \dots \dots (16a)$$

Neemt men voor de hierin voorkomende grootheden de waarden:

$$\begin{aligned} e &= 4,774 \cdot 10^{-10} \text{ E. S. E.} \\ e/m &= 5,31 \cdot 10^{+17} \text{ E. S. E./gram} \\ h &= 6,57 \cdot 10^{-27} \text{ erg. sek. } ^3) \end{aligned}$$

¹⁾ Verg. ook: A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. **51**, p. 28, 1916.

²⁾ N. BOHR, Phil. Mag. **26**, p. 8, 487, 1913.

³⁾ Deze waarden zijn ontleend:

e en h aan R. MILLIKAN, Phys. Rev. VII, p. 219, 1916;

e/m aan een artikel van M. WOLFKE, Phys. Zeitschr. **17**, p. 199, 1916.

[Zie voor h ook bl. 31, noot 3].

dan wordt gevonden:

voor de halve groote as van de baan: $a = 0,53 \cdot 10^{-8} \cdot n^2 \text{ cm};$

voor de energie: $\alpha = -2,14 \cdot 10^{-11} \cdot n^{-2} \text{ erg};$

voor de spektraalformule: $\nu = 3,25 \cdot 10^{15} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \dots (18)$

In den normalen toestand kan men aannemen: $n = 1$; dus is dan de baan een ellips (vermoedelijk een cirkel) met halve groote as: $0,53 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, wat in grootteorde overeenstemt met de waarden uit de kinetische gastheorie afgeleid voor de afmetingen der molekulen en atomen. — De arbeid, noodig om het elektron van de kern weg te halen is: $2,14 \cdot 10^{-11} \text{ erg}$; hieruit volgt voor de ionisatie-spanning van waterstof:

$$2,14 \cdot 10^{-11} / 4,774 \cdot 10^{-10} \text{ E. S. E.} = \text{ca. } 13,4 \text{ Volt } ^1).$$

Experimenteel is gevonden: 11 Volt ²⁾.

De mooiste resultaten geeft evenwel de formule voor het spektrum.

Stelt men in form. (18): $n_2 = 2$, $n_1 = 3, 4, 5$, enz. dan krijgt men de bekende formule van BALMER voor het gewone spektrum van Waterstof:

$$\nu = R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n_1^2} \right) \dots \dots \dots (18a)$$

waarin volgens de metingen R de waarde heeft:

$$1,097 \cdot 10^5 \cdot 3 \cdot 10^{10} = 3,29 \cdot 10^{15} \quad ^3)$$

Dit resultaat, het eerste dat BOHR bereikt heeft ⁴⁾, is een der verrassendste van de quantentheorie van het atoom; aan deze theorie is het dus gelukt de konstante van RYDBERG R terug te brengen tot reeds bekende fysische konstanten:

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \dots \dots \dots (19)$$

¹⁾ N. BOHR, Phil. Mag. **26**, p. 5, 488, 1913.

²⁾ Zie: J. J. THOMSON, Phil. Mag. **24**, p. 218, 1912;
J. FRANK & G. HERTZ, Phys. Zeitschr. **17**, p. 413, 1916;
J. STARK, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **13**, p. 413, 1916.

³⁾ Zie b.v. M. KONEN, Das Leuchten der Gase und Dämpfe, p. 78 (Braunschweig 1913).

⁴⁾ N. BOHR, Phil. Mag. **26**, p. 4, 1913.

wat tevoren nog langs geen anderen weg bereikt was ¹⁾. Ook de quantitative overeenstemming is bijzonder goed ²⁾ ³⁾.

Stelt men: $n_2 = 3$, $n_1 = 4, 5, \dots$ dan krijgt men een reeks lijnen in het ultrarood, waarvan de eerste twee waargenomen zijn door PASCHEN ⁴⁾. — De reeksen voor $n_2 = 4, 5$, enz., welke nog verder in het ultrarood liggen, zijn nog niet gevonden.

$n_2 = 1$ geeft een reeks in het ultraviolet; deze was nog niet waargenomen toen BOHR zijn theorie publiceerde ⁵⁾. Twee lijnen ervan ($n_1 = 2, 3$) zijn kort daarop gevonden door LYMAN ⁶⁾.

In verband met het bovenstaande kan nog het volgende opgemerkt worden:

1) Bij proeven met vakuumbuizen heeft men nooit meer dan 13 lijnen van de BALMER-reeks gevonden; daarentegen vond men in de spektra van sommige nevelvlekken 29 of 33 lijnen ⁷⁾. Volgens de theorie van BOHR is de diameter der baan voor $n = 15$: $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$, wat de gemiddelde afstand der molekulen is bij een gasdruk van 1 à 2 mm kwik; voor $n = 35$ is de diameter: $13 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$, de gemiddelde afstand bij ca. 0,01 mm kwikdruk. Bij proeven met vakuumbuizen kan

¹⁾ Verschillende methodes ter afleiding der formule van BALMER zijn voorgesteld door W. RITZ; zie: Oeuvres, p. 1 vgl. (Inaug.-Diss. Gött.); p. 91, 95, 98, 175. RITZ maakt in geen van zijn afleidingen gebruik van quantenonderstellingen. — Door F. HASENÖHRL (Phys. Zeitschr. **12**, p. 931, 1911) is een afleiding gegeven welke hiervan wel gebruik maakt; HASENÖHRL heeft echter niet de tweede quantenhypothese over de emissie van lichttrillingen, en identificeert de frequenties van de BALMER-reeks met frequenties van elektronenbewegingen in het atoom.

²⁾ In de formule komt e in de 4e, h in de 3e macht voor; ze is dus zeer gevoelig voor kleine fouten in deze grootheden. Voor een goede beoordeeling der overeenstemming is het noodig rekening te houden met den invloed van de beweging van de kern en met de relativistische correcties. Zie hiervoor: A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. **51**, p. 90, 1916 en F. PASCHEN, Ann. d. Phys. **50**, p. 901, 1916.

³⁾ Vergelijk ook een opmerking van WOLFEKE, Phys. Zeitschr. **17**, p. 198, 1916.

⁴⁾ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. **27**, p. 565, 1908.

⁵⁾ N. BOHR, Phil. Mag. **26**, p. 9, 1913.

Beide reeksen waren reeds vermoed door W. RITZ op grond van zijn combinatieprincipe. Zie: W. RITZ, Oeuvres, p. 141 (Phys. Zeitschr. **9**, p. 521, 1908).

⁶⁾ TH. LYMAN, Nature **93**, p. 241, 1914.

⁷⁾ H. KAYSER, Handbuch der Spektroskopie (Leipzig 1910) V, p. 482, 483.

men het gas niet voldoende verdund nemen, om meer dan de 15^e baan toe te laten; bij grootere verdunningen, welke noodig zijn om grootere banen en dus meer lijnen te verkrijgen, is het spektrum te lichtzwak ¹⁾.

2) *Absorbtie-spektrum van waterstofgas.*

Om licht van de golflengte eener lijn van de BALMER-reeks te absorbeeren moet de waterstof in den toestand zijn waarin ze zelf deze lijnen uitzendt ²⁾. Dit is in overeenstemming met de theorie van BOHR: om de BALMER-frequenties te absorbeeren moeten in het gas atomen aanwezig zijn, waarin het elektron op de 2^e baan loopt. Deze komen onder normale omstandigheden niet voor: vooreerst zijn dan bijna alle *H*-atomen tot molekulen vereenigd, en ten tweede bevinden zich in de meeste losse atomen de elektronen op de binnenste baan ³⁾ ⁴⁾.

3) STARK heeft een onderzoek ingesteld naar den tijdsduur van de emissie van het licht der verschillende spektraallijnen bij *H*, *He* en andere elementen ⁵⁾, en komt tot de konklusie dat deze tijdsduur stijgt met het rangnummer van de lijn in de reeks. M. a. w.: hoe verder beginbaan en eindbaan uiteenliggen, des te langer duurt de emissie. (Als schatting van een bovenste grens voor de emissieduur geeft STARK ca. $4 \cdot 10^{-7}$ sek.)

4) Volgens STARK worden de boveng vermelde reeksen uitgezonden door het positieve waterstof-ion (H^+) ⁶⁾. STARK besluit dit uit het optreden van het DOPPLER-effekt bij deze lijnen in het spektrum der kanaalstralen van waterstof, terwijl hij vaststelt dat de drager de massa heeft van het waterstof-atoom. De dragers van deze lijnen moeten dus een groote snelheid verkregen hebben. Om dit te verklaren moet men aannemen dat ze zich

¹⁾ Dit is opgemerkt door N. BOHR, l. c. p. 9.

²⁾ Zie: H. KAYSER, l. c. p. 486; M. KONEN, *Das Leuchten der Gase und Dämpfe* (Braunschweig 1913), p. 295.

³⁾ N. BOHR, l. c. p. 16.

⁴⁾ Over de statistische verdeling der elektronen over de verschillende ringen zie: K. F. HERZFELD, *Ann. d. Phys.* **51**, p. 261, 1916.

Cf. beneden: hoofdstuk VI, § 42.

⁵⁾ J. STARK, *Ann. d. Phys.* **49**, p. 731, 1916.

Men vergelijk ook een artikel van L. VEGARD, *Ann. d. Phys.* **52**, p. 72, vgl., 1917 (speciaal p. 90-93).

⁶⁾ J. STARK, *Ann. d. Phys.* **49**, p. 179, 1916;
50, p. 61, 1916;
52, p. 251, 1916.

als positieve ionen in het elektrische veld tusschen kathode en anode bevonden, en daar sterk versneld werden. Met de theorie van BOHR zou dit in overeenstemming gebracht kunnen worden, door te veronderstellen dat deze ionen dan onderweg een elektron opvangen. Dit elektron zal eerst in een der buitenste banen komen (de hierbij vrijkomende energie is zeer gering, en zou lijnen ver in het ultrarood geven); daarna valt het van deze baan op een die meer naar binnen ligt, b.v. de 1^e, 2^e of 3^e waarbij een der lijnen van bovengenoemde reeksen wordt uitgezonden ¹⁾ ²⁾

5) Van de spektra van waterstof blijven nog onverklaard:

- a) het z.g. witte of veellijnen-spektrum;
- b) de beide spektra van SCHUMANN in het ultra-violet;
- c) de bandenspektra (twijfelachtig?) ³⁾.

STARK schrijft a) toe aan het H_2^+ -ion ⁴⁾; verder behooren volgens hem: b) gedeeltelijk aan het neutrale *H*-atoom, gedeeltelijk aan het neutrale H_2 -molekuul; c) aan de „quantenparen”: H^+ -ion plus neg. elektron, en H_2^+ -ion plus neg. elektron ⁵⁾. Hoe dit in verband met bovenstaande theorie opgevat moet worden, is nog niet bekend.

6) Tenslotte blijven er nog eenige lijnen-reeksen over die verband houden met de reeks van BALMER, en langen tijd aan waterstof toegeschreven zijn: de z.g. 2^e nevenreeks, en de beide hoofdreeksen, deels door PICKERING in het spektrum van ζ Puppis en van andere hemellichamen gevonden, deels door FOWLER bij sterke elektrische ontladingen door een mengsel van waterstof en Helium waargenomen.

Volgens de theorie van BOHR behooren deze reeksen aan *Helium*.

Helium.

Men onderstelt dat een Helium-atoom bestaat uit een kern

¹⁾ Misschien gebeurt het terugvallen met meerdere trappen. Echter zullen slechts die overgangen waargenomen worden, welke lichtemissie binnen het onderzochte spektraalgebied valt.

²⁾ Voor zoover ik kan nagaan schijnen mij de argumenten van STARK de theorie van BOHR niet te weerleggen. — In verband hiermee vergelijk men:

L. VEGARD, *Über die Lichterregung bei den Kanalstrahlen*, *Ann. d. Phys.* **52**, p. 72-100, 1917. — (Zie ook noot ¹⁾ op bl. 91).

³⁾ Zie: H. KAYSER, l. c. p. 487-492.

⁴⁾ J. STARK, *Ann. d. Phys.* **51**, p. 221, 1916.

Vergelijk ook: K. GLITSCHER, *Sitz. Ber. Bayr. Akad.* 1916, p. 125.

⁵⁾ J. STARK, *Ann. d. Phys.* **52**, p. 253, 255, 1917.

met lading $E = 2e$, waaromheen twee elektronen loopen. Indien het atoom een der elektronen verloren heeft, krijgt men het z.g. positief geladen Helium 1); hierop kan bovenstaande theorie worden toegepast. De spektraalformule (17) wordt:

$$r = \frac{8 \pi^2 m e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = 4R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \dots (20)$$

$n_2 = 4$; $n_1 = 6, 8, 10$, enz. geeft een reeks welke samenvalt met de BALMER-reeks van waterstof 2).

$n_2 = 4$; $n_1 = 5, 7, 9$, enz. geeft de reeks door PICKERING in ζ Puppis ontdekt.

$n_2 = 3$; $n_1 = 4, 5$, enz. geeft de beide z.g. „hoofdreeksen van waterstof”, door FOWLER gevonden.

Dat deze lijnen inderdaad aan Helium toebehooren is gebleken:

- door exaktere formules te berekenen, waarin de correctie voor het meebewegen van de kern is aangebracht, welke correctie voor waterstof een grotere waarde heeft dan voor Helium (BOHR) en door deze formules met de gemeten golflengten te vergelijken 3);
- door een onderzoek van EVANS 4), die de lijnen (3.4) en (4.5) waarnam in een buis met Helium, welke geen spoor van de waterstofflijnen gaf;
- door het bijzonder nauwkeurige onderzoek van PASCHEN 5).

Opmerkingen.

1) Tweevoudig positief geladen **Lithium**, d. w. z. Lithium-atomen welke in plaats van 3 elektronen er slechts 1 bezitten, zouden volgens de theorie van BOHR een spectrum moeten vertoonen, gegeven door de formule:

$$r = \frac{18 \pi^2 m e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = 9R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \dots (20^*).$$

1) De alpha-deeltjes zijn He-kernen die beide elektronen missen.

2) Zie echter § 18.

3) N. BOHR, Nature **92**, p. 231, 1913.

A. FOWLER, idem p. 232.

Zie beneden § 18.

4) EVANS, Phil. Mag. **29**, p. 284, 1915.

5) F. PASCHEN, Ann. d. Phys. **50**, p. 901, 1916.

BOHR meent dat een aantal lijnen, welke in het spectrum der WOLF-RAYET-sterren (sterren van het spektraaltype 0; worden beschouwd als de heetste sterren) voorkomen, door middel van deze formule verklaard kunnen worden 1).

2) De reeksen, die zooals de door de formule (20) voorgestelde, de konstante $4R$ bezitten, behooren tot een type, dat men in navolging van NORMAN LOCKYER met den naam: „vonk-reeksen” of „versterkte reeksen” aanduidt („*enhanced series*”). Ze komen ook bij vele andere elementen voor. — Deze reeksen onderscheiden zich van de gewone reeksen met de konstante R door de volgende bijzonderheden:

- ze treden op bij hoge temperaturen (sterke elektrische ontladingen: „condensed spark”);
- de detailstructuur van de lijnen dezer reeksen is op 16 maal grotere schaal gebouwd dan die van de lijnen der gewone reeksen 2).

De Lithium-reeks (20*) zal vermoedelijk eerst bij zeer sterke elektrische ontladingen optreden; ik weet niet of men dergelijke reeksen ook bij andere elementen heeft waargenomen 3).

Spektra van andere elementen.

Bij elementen met hoogere atoomnummers zal de toestand

1) Zie: N. BOHR, Phil. Mag. **26**, p. 490/491, 1913;

J. W. NICHOLSON, Monthly Notices **73**, p. 382, 1913;

74, p. 119, 1913/14.

In het spectrum van de WOLF-RAYET-sterren komen voor de lijnen: (6.10), (6.13), (6.14), (4.5); de eerste drie waren reeds door NICHOLSON in een reeks van het type (20*) ondergebracht (M. N. **73**, l.c.).

In het spectrum dezer sterren komt ook voor de lijn: He+ (3.4); NICHOLSON merkt op dat de WOLF-RAYET-sterren sterke elektrische ladingen moeten bezitten, indien de opvatting van BOHR juist is (M. N. **74**, l.c.).

2) Zie de formules voor de detailstructuur, beneden § 19; voor meer uitvoerige beschouwingen wordt verwezen naar A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. **51**, p. 62, vgl., 1916.

3) J. STARK (Jahrb. Rad. u. Elektr. XIV, p. 139, vgl., 1917) vermeldt iets over Ar+++ , wat in de theorie van BOHR zou overeenkomen met Ar++.

Verder zij vermeld het z.g. „super-spark-spectrum” van zuurstof, gevonden door A. FOWLER & J. BROOKSBANK (Monthly Notices **77**, p. 511, 1917), waarvan sommige lijnen ook in het spectrum der W.-R.-sterren voorkomen. Een formule voor de lijnen is echter niet medegedeeld, evenmin gegevens over de detailstructuur.

waarin de kern alle elektronen op één na mist, praktisch nooit voorkomen, zoodat form. (17) niet toegepast kan worden.

Er zijn echter twee grensgevallen waarin deze formule approximatief geldt:

a) alle elektronen op één na bevinden zich vrij dicht om de kern; het laatste elektron beschrijft op grooten afstand banen om dit systeem. Bij benadering werkt het geheele systeem als een kern met lading $E=e$; de energie van het buitenste elektron heeft dus tennaastenbij de door (16) gegeven waarde. De termen van de spektraalformules zullen dus voor groote waarden van n tot den vorm R/n^2 moeten naderen ¹⁾. Dit is in overeenstemming met de theorie van RYDBERG, e. a. ²⁾ ³⁾.

b) een elektron beweegt zich vlak om de kern; de andere zijn verder weg, en ongeveer symmetrisch verdeeld, zoodat ze slechts een zeer geringen invloed uitoefenen vergeleken met de sterke werking van de kern. In form. (16) is dan E ongeveer gelijk aan de werkelijke kernlading; de energie stijgt met het kwadraat hiervan, zoodat de frequenties zeer hoog worden. Bij hooge atoomnummers komt men zoo tot de formules voor de Röntgenspektra ⁴⁾.

Opmerking bij a).

Over de „versterkte” spektra („enhanced spectra”) van vele elementen welke optreden bij hooge temperaturen (sterke elektrische ontladingen) zie men:

A. FOWLER, Proc. Roy. Soc. **A 90**, p. 426, 1914.

(Series Lines in Spark Spectra).

De in deze spektra voorkomende reeksen hebben de konstante $4R$, evenals het spectrum van pos. geladen Helium; ze moeten worden toegeschreven aan atomen die 1 elektron verloren hebben; van de overige elektronen loopt er één op betrekkelijk

¹⁾ N. BOHR, Phil. Mag. **26**, p. 12, 1913.

²⁾ Zie b.v. H. M. KONEN, Das Leuchten der Gase und Dämpfe (Braunschweig 1913).

³⁾ Voor een nadere uitwerking hiervan wordt verwezen naar: A. SOMMERFELD, Sitz. Ber. Bayr. Akad. p. 131, 1916. Zie ook: Hoofdstuk IV, § 28 [en 28*].

⁴⁾ Verg. H. G. MOSELEY, Phil. Mag. **26**, p. 1032, 1913.

De theorie der Röntgenspektra (met inachtnaam van de relativiteitscorrecties) is uitvoerig ontwikkeld door A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. **51**, p. 125, 1916. [Later zijn door DEBIJE en VEGARD eenigszins gewijzigde theorieën uitgewerkt; zie de in § 28 geciteerde artikelen].

grooten afstand om het atoom, terwijl de rest vrij dicht om de kern zit ¹⁾.

¹⁾ Men zie ook: J. STARK, Die Träger der Spektren der chemischen Elemente, Jahrb. Rad. u. Elektr. XIV, p. 139, vgl., 1917.

Om de uitkomsten van STARK met de theorie van BOHR te vergelijken, moet men de door STARK opgegeven pos. ladingen der ionen met 1 verminderen.

§ 18. INVLOED VAN DE BEWEGING VAN DE ATOOMKERN.

In de voorgaande paragraaf is, om in het eerste overzicht de formules eenvoudiger te houden, aangenomen dat de kern van het atoom vast stond. Dit mag slechts gebeuren als de massa van de kern zeer vele malen grooter is dan die van het elektron. Bij het waterstof-atoom is de verhouding dezer massa's ca. 1850:1; deze verhouding is niet zoo groot dat ze bij de nauwkeurigheid der spektraalmetingen buiten rekening gelaten mag worden.

Bij de studie van den invloed der kernbeweging komen hoofdzakelijk de volgende factoren ter sprake:

1) Kern en elektron bewegen beide om hun gemeenschappelijk zwaartepunt. De invloed hiervan is van de orde m/M (m = massa van het elektron, M = massa van de kern). Zie beneden ¹⁾.

2) Kern en elektron oefenen behalve de elektrische aantrekking, ook magnetische krachten op elkaar uit ²⁾. Indien men veronderstelt dat de snelheden en versnellingen zoo klein zijn dat de beweging als quasi-stationnair opgevat mag worden, kunnen de elektrische en magnetische krachten tezamen het gemakkelijkst aldus in rekening gebracht worden:

De coördinaten van het elektron zijn: x, y, z ; die van de kern: X, Y, Z . Dan zijn de potentialen door de kern op de plaats van het elektron veroorzaakt:

$$\psi = \frac{E}{r}; a_x = \frac{E \dot{X}}{r c}, a_y = \frac{E \dot{Y}}{r c}, a_z = \frac{E \dot{Z}}{r c} \quad 3).$$

De LAGRANGE-functie van het systeem wordt derhalve:

¹⁾ Vergelijk N. BÖHR, Nature **92**, p. 231, 1913. — Verder: A. SOMMERFELD, Sitz. Ber. Bayr. Akad. 1915, p. 440; Ann. d. Phys. **51**, ca. p. 90, 1916.

²⁾ Cf. A. SOMMERFELD, Sitz. Ber. Bayr. Akad. 1915, p. 467.

³⁾ $r = \sqrt{(x - X)^2 + (y - Y)^2 + (z - Z)^2}$ ^{1/2}

$$L = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{M}{2} (\dot{X}^2 + \dot{Y}^2 + \dot{Z}^2) + \frac{e E}{r} (1 - \frac{\dot{x} \dot{X} + \dot{y} \dot{Y} + \dot{z} \dot{Z}}{c^2}) \quad 1) \dots \dots (21)$$

Hieruit blijkt dat de magnetische krachten t. o. v. de elektrische van de orde $vV/c^2 = m v^2/M c^2$ zijn (v = snelheid elektron; V = snelheid kern) ²⁾. Zelfs bij hooge atoomnummers (grote waarden van v) is de invloed nog zeer gering (voor nadere uitwerking zie men de noot bij deze §).

3) De retardeering der potentialen.

In het bovenstaande is gerekend alsof de elektrische en magnetische krachten zich met een oneindige snelheid voortplanten, wat echter niet het geval is. De werkingen die het elektron van de kern ondervindt en omgekeerd, zijn te danken aan de potentialen die een tijd r/c te voren zijn uitgezonden. Dit heeft o. m. ten gevolge dat de richting der elektrische aantrekking niet meer van het elektron naar de kern wijst, maar e. w. naar voren (d. w. z. naar de bewegingsrichting toe) afwijkt.

Men heeft hiermee geen rekening gehouden bij de studie der spektra. (Dit zou nog des te lastiger worden, doordat men niet met zekerheid kan aangeven tot hoever de klassieke elektronentheorie mag worden toegepast.) ³⁾

Beweging van kern en elektron om hun gemeenschappelijk massacentrum.

Volgens de gewone formules der mechanika is de funktie van HAMILTON voor het systeem elektron plus kern:

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2M} (p_X^2 + p_Y^2 + p_Z^2) - \frac{e E}{r} \quad (22)$$

Door middel van een kontakttransformatie kan men op de relatieve coördinaten ξ, η, ζ van het elektron overgaan; stel hiertoe ⁴⁾:

¹⁾ Cf. K. SCHWARZSCHILD, Gött. Nachr. 1903, p. 127.

²⁾ Men kan dit ook langs meer direkten weg aantonen.

³⁾ G. A. SCHOTT heeft in zijn berekeningen over elektronen-bewegingen de retardeering niet verwaarloosd (Zie: Electromagnetic Radiation (Cambridge 1912) b.v. p. 168, 186.)

⁴⁾ Naar WHITTAKER, Anal. Dynamics, p. 348 (eenigszins gewijzigd).

$$\left. \begin{aligned} W &= p_{\xi}(x - X) + p'_{\xi} \frac{m x + M X}{m + M} + \text{enz.} \\ p_x &= \frac{\partial W}{\partial x}, \quad \xi = \frac{\partial W}{\partial p_{\xi}}, \text{ enz.} \end{aligned} \right\} \dots \dots (23)$$

Dan is:

$$\begin{aligned} \xi &= x - X & p_x &= + p_{\xi} + p'_{\xi} \frac{m}{m + M} \\ \xi' &= \frac{m x + M X}{m + M} & p_x &= - p_{\xi} + p'_{\xi} \frac{M}{m + M} \end{aligned} \text{ enz. . . (24)}$$

De funktie van HAMILTON wordt:

$$H = \frac{1}{2\mu} (p_{\xi}^2 + p_{\eta}^2 + p_{\zeta}^2) + \frac{1}{2} \frac{1}{M + m} (p'_{\xi}^2 + p'_{\eta}^2 + p'_{\zeta}^2) - \frac{e E}{r} \dots (25)$$

waar:

$$\mu = m M / (M + m) \dots \dots \dots (26)$$

$p'_{\xi}, p'_{\eta}, p'_{\zeta}$ zijn konstant: het zwaartepunt van het systeem heeft een eenparige rechtlijnige beweging. Aangenomen wordt dat het zwaartepunt in rust is, zoodat de term:

$$\frac{1}{2} \frac{1}{(M + m)} (p'_{\xi}^2 + p'_{\eta}^2 + p'_{\zeta}^2)$$

weggelaten kan worden ¹⁾. Dan wordt de funktie van HAMILTON:

$$H = \frac{1}{2\mu} (p_{\xi}^2 + p_{\eta}^2 + p_{\zeta}^2) - \frac{e E}{(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)^{1/2}} \dots \dots (25a)$$

Deze kan evenzoo verder behandeld worden als in § 17 gedaan is; men komt tenslotte tot de energie-formule:

$$\alpha = - \frac{2 \pi^2 \mu e^2 E^2}{n^2 h^2} \dots \dots \dots (27)$$

Van de vroegere formule (16), bl. 82, verschilt deze slechts hierin dat de massa van het elektron m vervangen is door de grootheid μ .

De konstante van RYDBERG wordt dientengevolge:

¹⁾ Vergelijk in verband hiermee: § 9 en § 15, a).

$$R = \frac{2 \pi^2 \mu e^4}{h^3} = R_{\infty} \frac{M}{M + m},$$

waar:

$$R_{\infty} = \frac{2 \pi^2 m e^4}{h^3}.$$

Neemt men $m/M_H = 1/1850$, dan is:

$$\begin{aligned} R_H &= 0,999460 R_{\infty} \\ R_{He} &= 0,999865 R_{\infty} \\ R_{He} / R_H &= 1,000405. \end{aligned}$$

Experimenteel is dit schitterend bevestigd.

Zie: a) N. BOHR, Nature **92**, p. 231, 1913;

A. FOWLER, „ „ p. 232, „ ;

en vooral:

b) F. PASCHEN, Ann. d. Phys. **50**, p. 935, 1916.

PASCHEN geeft op: $R_H/c = 109677,691 \pm 0,06$ ¹⁾

$$R_{He}/c = 109722,144 \pm 0,04$$

$$R_{\infty}/c = 109737,18 \pm 0,06.$$

Hieruit: $m/M_H = 1/1843,7$

(nauwkeurig tot op ca. 2,5 ⁰/100).

Noot.

Berekening van den invloed der „magnetische termen” op de energie-formule.

Als uitgangspunt dient de in verg. (21) gegeven LAGRANGE-funktie van het systeem elektron plus kern; hieruit leidt men af voor de funktie van HAMILTON (met verwaarloozing van termen die e^4 in den noemer hebben):

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2M} (p_X^2 + p_Y^2 + p_Z^2) - \\ &\quad - \frac{e E}{r} \left\{ 1 - \frac{p_x p_X + \dots}{m M c^2} \right\} \dots \dots (28) \end{aligned}$$

Deze wordt op dezelfde wijze getransformeerd als boven gedaan is (verg. 24). Na de substitutie komen ξ', η', ζ' niet voor; dus zijn $p'_{\xi}, p'_{\eta}, p'_{\zeta}$ konstanten (integralen v/d beweging van het

¹⁾ Voor de berekening dezer getallen zijn door PASCHEN de gemeten golflengten op vakuum gereduceerd.

zwaartepunt). Aangenomen zal worden dat het systeem als geheel geen translatie heeft; dan zijn deze grootheden gelijk nul. De substitutie-vergelijkingen zijn dan:

$$p_x = p_\xi, \quad p_X = -p_\xi, \quad x - X = \xi, \text{ enz.}$$

zoodat H wordt:

$$H = \frac{1}{2\mu} (p_\xi^2 + p_\eta^2 + p_\zeta^2) - \frac{eE}{r} \left\{ 1 + \frac{p_\xi^2 + p_\eta^2 + p_\zeta^2}{mMc^2} \right\}.$$

Uitgedrukt in poolcoördinaten (evenals bij de vroegere problemen is de baan een plat vlak, dus is het niet noodig de ϑ -coördinaat in te voeren):

$$H = \frac{1}{2\mu} (p_r^2 + p_\varphi^2/r^2) - \frac{eE}{r} \left\{ 1 + \frac{1}{mMc^2} (p_r^2 + p_\varphi^2/r^2) \right\}.$$

Hierin zijn de variabelen te separeren; met dezelfde verwaarloozingen als boven vindt men voor de faze-integralen:

$$2\pi p_\varphi = 2\pi P_2$$

$$2\pi \left\{ \frac{\mu e E}{\sqrt{-2\mu\alpha_1}} \left(1 + \frac{2\alpha_1}{Mc^2} \right) - |p_\varphi| + \frac{2m e^2 E^2}{M |p_\varphi| c^2} \right\} = 2\pi P_1$$

De formule voor de energie wordt tenslotte:

$$\alpha_1 = \mathbf{K}(\mathbf{P}) = -\frac{\mu e^2 E^2}{2 \mathbf{P}_1^2} - \frac{2m^2 e^4 E^4}{Mc^2 \mathbf{P}_1^3 |\mathbf{P}_2|} + \frac{m^2 e^4 E^4}{Mc^2 \mathbf{P}_1^4} \dots (29)$$

waarin onmiddellijk $P_1 + |P_2| = \mathbf{P}_1$; $P_2 = \mathbf{P}_2$ gesteld is.

De extratermen zijn t. o. v. den hoofdterm van de orde van grootte:

$$\frac{m e^2 E^2}{Mc^2 \mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2} = \text{ca. } 2 \cdot 10^{-8} \frac{Z}{n_1 n_2} \left\{ \begin{array}{l} Z = \text{atoomnummer} = E/e; \\ \mathbf{P}_1 = n_1 h/2\pi; \mathbf{P}_2 = n_2 h/2\pi \end{array} \right\}$$

¹⁾ Uit de verg. blijkt dat er een perihelium-beweging ter grootte van: $\dot{\alpha}_2 = \frac{2m^2 e^4 E^4}{Mc^2 \mathbf{P}_1^3 \mathbf{P}_2^2}$ is. A. SOMMERFELD (Sitz. Ber. Bayr. Akad. 1915, p. 467) geeft dezelfde waarde op, echter met het tegengestelde teeken.

§ 19. INVLOED VAN DE VERANDERLIJKHEID DER MASSA MET DE SNELHEID ¹⁾.

Volgens de formules der relativistische mechanica is voor een bewegend massa-punt de LAGRANGE-functie:

$$L = -m c^2 \left[\sqrt{1 - v^2/c^2} - 1 \right] - U \dots \dots \dots (30)$$

(U = potentieele energie). — Beweegt een elektron zich in het veld van een vaststaande kern, dan wordt dit:

$$L = -m c^2 \left[\sqrt{1 - v^2/c^2} - 1 \right] + \frac{eE}{r} \dots \dots \dots (30a)$$

waaruit volgt voor de funktie van HAMILTON:

$$H = +m c^2 \left[\sqrt{1 + \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{m^2 c^2}} - 1 \right] - \frac{eE}{r} \dots (31)$$

Wil men ook de beweging van de kern in rekening brengen, dan kan volstaan worden met in formule (31) m te vervangen door μ (cf. form. 26). Hierdoor worden slechts grootheden verwaarloosd welke t. o. v. de relativistische termen van de orde van grootte m/M zijn ³⁾.

A. In poolcoördinaten geschreven wordt H :

$$H = m c^2 \left[\sqrt{1 + \frac{1}{m^2 c^2} \left(p_r^2 + p_\vartheta^2/r^2 + p_\varphi^2/r^2 \sin^2 \vartheta \right)} - 1 \right] - \frac{eE}{r} \dots (31a)$$

¹⁾ Het eerst berekend door N. BOHR, Phil. Mag. **29**, p. 332, 1915. — Zie verder: A. SOMMERFELD, Sitz. Ber. Bayr. Akad. 1915, p. 459; Ann. d. Phys. **51**, p. 1, 1916; en P. DEBYE, Phys. Zeitschr. **17**, p. 512, 1916.

²⁾ Vergelijk § 6.

³⁾ Vergelijk de noot bij deze §. — Men zie de formules gegeven door: N. BOHR, Phil. Mag. **29**, p. 332, 1915; F. PASCHEN, Ann. d. Phys. **50**, p. 907, 1916; A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. **51**, p. 91, 1916.

Daar het mogelijk is de variabelen te separeeren, kan men de quantenvoorwaarden het eenvoudigste opstellen met behulp van de methode der faze-integralen ¹⁾; men vindt dan (vergl. ook § 17, A):

$$\left. \begin{aligned} p_\varphi &= \alpha_3 \\ p_\theta &= \sqrt{\alpha_2^2 - \alpha_3^2 \sin^2 \theta} \\ p_r &= \sqrt{-\alpha_2^2/r^2 + 2m\left(\frac{eE}{r} + \alpha_1\right) + \frac{1}{c^2}\left(\frac{eE}{r} + \alpha_1\right)^2} \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Faze-integralen:

$$\left. \begin{aligned} 2\pi P_3 &= 2\pi \alpha_3 \\ 2\pi P_2 &= 2\pi (\alpha_2 - |\alpha_3|) \\ 2\pi P_1 &= 2\pi \left\{ \frac{eE(m + \alpha_1/c^2)}{\sqrt{-2m\alpha_1 - \alpha_1^2/c^2}} - \sqrt{\alpha_2^2 - \frac{e^2 E^2}{c^2}} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Met benadering tot op termen van de 1^e orde in v^2/c^2 vindt men voor de energie:

$$\alpha_1 = -\frac{m e^2 E^2}{2(P_1 + P_2 + |P_3|)^2} - \frac{m e^4 E^4}{8 c^2} \left[\frac{4 P_1}{(P_2 + |P_3|)(P_1 + P_2 + |P_3|)^4} + \frac{1}{(P_1 + P_2 + |P_3|)^4} \right] \dots \quad (34)$$

Deze blijkt slechts van twee lineaire kombinaties met geheele koëfficiënten $\mathbf{P}_1 = P_1 + P_2 + |P_3|$ en $\mathbf{P}_2 = P_2 + |P_3|$ der P 's af te hangen:

$$\alpha_1 = -\frac{m e^2 E^2}{2 \mathbf{P}_1^2} - \frac{m e^4 E^4}{8 c^2} \left[\frac{4}{\mathbf{P}_1^3 \mathbf{P}_2} - \frac{3}{\mathbf{P}_1^4} \right] \dots \quad (34a)$$

B. Op analoge wijze als in § 17, B is gedaan kan men ook hier met behulp van kontakttransformaties de funktie van HAMILTON herleiden. Deze worden hier nog kort vermeld. In recht-hoekige koordinaten is H gegeven door verg. (31); dezelfde transformatie als in § 17 (form. 7, 8) gebruikt is, doet H overgaan in:

¹⁾ P. DEBYE, l.c.

$$H = m c^2 \left[\sqrt{1 + \frac{1}{m^2 c^2} (p_1^2 + p_2^2/q_1^2)} - 1 \right] - \frac{e E}{q_1} \dots \quad (35)$$

De tweede transformatie wordt in plaats van de door (10) en (11) gegevene:

$$\mathbf{Q}_i = \frac{\partial W_2^*}{\partial \mathbf{P}_i}, \quad p_i = \frac{\partial W_2^*}{\partial q_i}, \quad \text{enz.} \dots \quad (36)$$

$$W_2^* = \int_{q_1}^{q_1} d q_1 \sqrt{-\mathbf{P}_2^2/q_1^2 + 2m\left(\frac{eE}{q_1} + \mathbf{A}\right) + \frac{1}{c^2}\left(\frac{eE}{q_1} + \mathbf{A}\right)^2} + \mathbf{P}_2 q_2 + \mathbf{P}_3 q_3 \dots \quad (37)$$

waar \mathbf{A} een afkorting is voor:

$$\mathbf{A} = -\frac{m e^2 E^2}{2 \mathbf{P}_1^2} - \frac{m e^4 E^4}{8 c^2} \left[\frac{4}{\mathbf{P}_1^3 \mathbf{P}_2} - \frac{3}{\mathbf{P}_1^4} \right] \dots \quad (37a)$$

Hierdoor wordt de funktie van HAMILTON:

$$\mathbf{K}(\mathbf{P}) = \mathbf{A} = -\frac{m e^2 E^2}{2 \mathbf{P}_1^2} - \frac{m e^4 E^4}{8 c^2} \left[\frac{4}{\mathbf{P}_1^3 \mathbf{P}_2} - \frac{3}{\mathbf{P}_1^4} \right] = \alpha_1 \dots \quad (34a)$$

evenals boven.

Betekenis der ingevoerde hoekvariabelen:

De baan ligt in een plat vlak; ze is een ellips met perihelium-beweging.

$\mathbf{Q}_3 =$ lengte van de klimmende knoop, gerekend vanaf de x -as.

$\mathbf{Q}_3 = 0$: de knoopenlijn staat vast. De helling van het baanvlak, welke gegeven is door: $\cos i = \mathbf{P}_3/\mathbf{P}_2$, is natuurlijk eveneens konstant.

$\mathbf{Q}_2 =$ lengte van het perihelium, gerekend vanaf de klimmende knoop. Er is een perihelium-beweging ter grootte van:

$$\omega_2 = \mathbf{Q}_2 = \frac{\partial \mathbf{K}}{\partial \mathbf{P}_2} = \frac{m e^4 E^4}{2 c^2 \mathbf{P}_1^3 \mathbf{P}_2^2} \dots \quad (38)$$

$\mathbf{Q}_1 =$ middelbare anomalie t.o.v. het momentane perihelium.

C. Quantenformules.

Vergelijkt men het verkregen resultaat met dat van § 17, dan blijkt dat de beweging niet meer exakt periodiek is: de perio-

den der r - en der φ -beweging zijn uit elkaar gehaald; echter zijn die der φ - en der ϑ -beweging onderling gelijk gebleven. Er moeten nu twee quantenvoorwaarden ingevoerd worden:

$$\mathbf{P}_1 = n_1 \frac{h}{2\pi} ; \mathbf{P}_2 = n_2 \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (39)$$

Daarbij is steeds: $n_1 \geq n_2 > 0$ ¹⁾.

De formule voor de energie wordt dus in eerste benadering:

$$\alpha = - \frac{2\pi^2 m e^2 E^2}{n_1^2 h^2} - \frac{2\pi^4 e^4 E^4}{h^4 c^2} \left[\frac{4}{n_1^3 n_2} - \frac{3}{n_1^4} \right]^2 \dots (40)$$

Voor de banen van verschillende excentriciteit die bij eenzelfde waarde van n_1 behooren zijn dus de waarden van de energie verschillend. M. a. w.: de waarde van n_2 heeft invloed op de ligging der spektraallijnen; de lijnen die volgens de formules van § 17 over elkaar zouden vallen zijn nu gesplitst. De hierdoor teweeggebrachte detailstructuur is door SOMMERFELD zeer nauwkeurig nagegaan ³⁾; zijn resultaten zijn experimenteel voor een groot deel bevestigd door het reeds meermalen genoemde werk van PASCHEN ⁴⁾.

Uit de formules blijkt dat de grootte van de relativiteitscorrectie stijgt met de vierde macht van de kernlading (dus met de vierde macht van het atoomnummer). Van zeer groot belang is ze dientengevolge bij de theorie der Röntgenstralen, waar het noodig is ook de volgende termen in de berekening op te nemen.

Voor de verdere uitwerking van de theorie der detailstructuur en voor de theorie der Röntgenspektra wordt verwezen naar het werk van A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. **51**, p. 1 en 125, 1916. — Het is aan SOMMERFELD gelukt vele bijzonderheden van de Röntgenspektra te verklaren, en voor een aantal lijnen zeer goede formules af te leiden; er blijven evenwel ook verscheidene pun-

¹⁾ Vergelijk bl. 82, noot ⁵⁾; \mathbf{P}_1 en \mathbf{P}_2 hebben hier bij benadering dezelfde beteekenis als in § 17.

SOMMERFELD schrijft: $n_2 = n ; n_1 = n + n'$.

²⁾ Voor de correctie-termen van hoogere orde zie: A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. **51**, p. 54, vgl., 1916.

³⁾ A. SOMMERFELD, l.c. p. 62, vgl.

⁴⁾ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. **50**, p. 901, 1916.

ten onopgehelderd, welke vermoedelijk samenhangen met den invloed der omringende elektronen ¹⁾.

Opmerkingen.

1) Met betrekking tot de z.g. „grenswaarde van het moment van hoeveelheid van beweging” $p_0 = e^2/c$ zie men:

M. PLANCK, Ann. d. Phys. **50**, p. 401—404, 1916;

A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. **51**, p. 49, 57, 1916;

Sitz. Ber. Bayr. Akad. 1916, p. 131.

Door de onderzoekingen van SOMMERFELD schijnt met zekerheid vastgesteld te zijn dat de quantenformule voor het moment van hoeveelheid van beweging moet luiden: $\mathbf{P}_2 = n_2 h/2\pi$ en niet: $\mathbf{P}_2 - p_0 = n_2 h/2\pi$.

2) Over de *spiraalbanen* van een elektron om een vaststaande kern zie men:

G. H. DARWIN, Phil. Mag. **25**, p. 201, 1913;

A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. **51**, p. 49, 1916 ²⁾ ³⁾.

SOMMERFELD vermoedt dat deze banen in verband staan met het z.g. witte of veellijnen-spektrum van waterstof. Vergelijk hierover ook: K. GLITSCHER, Sitz. Ber. Bayr. Akad. 1916, p. 125.

3) De bovenstaande theorie van SOMMERFELD berust op de onderstelling dat de hoeveelheid van beweging van het elektron zich gedraagt volgens de formules der relativiteitstheorie, of — wat op hetzelfde neerkomt — volgens de door LORENTZ gegeven formules voor de elektromagnetische hoeveelheid van beweging van een elektron dat bij de beweging van vorm verandert ⁴⁾.

Door GLITSCHER zijn de formules voor de detailstructuur der spektraallijnen ook berekend voor het geval dat de hoeveelheid van beweging van het elektron voldoet aan de formules

¹⁾ Zie in verband hiermee het in § 28 geciteerde artikel van P. DEBYE [en dat van L. VEGARD], waarin eenigszins gewijzigde opvattingen omtrent het ontstaan der Röntgenspektra ontwikkeld worden.

²⁾ Voor het geval van een bewegende kern zie men de opmerkingen van A. SOMMERFELD in de Sitz. Ber. Bayr. Akad. 1916, p. 131.

³⁾ De analoge bewegingen in de gravitatie-theorie zijn onderzocht door J. DROSTE, Diss. Leiden, bl. 28.

⁴⁾ H. A. LORENTZ, Versl. Akad. Amst. 1904, p. 986. — Volgens de theorie van Prof. LORENTZ is het elektron in rust bolvormig; beweegt het elektron zich dan is het een rotatie-ellipsoïde, afgeplat in de richting der beweging.

welke ABRAHAM heeft afgeleid voor een elektron van onveranderlijken vorm ^{1) 2)}.

De resultaten waartoe GLITSCHER komt zijn de volgende:

a) *detailstructuur* der spektraallijnen van Waterstof, Helium, enz.

De voor de splitsing dezer lijnen waargenomen grootte wordt door de formules van de theorie van BOHR en SOMMERFELD slechts dan exakt weergegeven, indien de massa van het elektron gehoorzaamt aan de formules van LORENTZ en EINSTEIN. Bij toepassing van de formules van ABRAHAM is een overeenstemming op geene wijze te verkrijgen ³⁾.

b) *Röntgenspektra*, speciaal het z.g. *L-doublet* ⁴⁾.

Berekent men den z.g. *L-term* ⁵⁾, in de onderstelling dat het elektron zich gedraagt volgens de formules van ABRAHAM, dan vindt men voor den noemer $(1,892)^2$ in plaats van $(2,000)^2$, welke laatste waarde gevonden wordt met de formules van LORENTZ-EINSTEIN. Indien de noemer echter niet het kwadraat van een geheel getal is zou de geheele theorie moeten vervallen en zou men niets meer kunnen besluiten ⁶⁾.

Beide gedeelten van GLITSCHER's onderzoek spreken ten gunste van de formules van LORENTZ-EINSTEIN.

Noot.

Korrektie voor het meebewegen van de kern.

a) Volgens § 18, Noot (verg. 29) is de magnetische invloed van de kernbeweging ongeveer $4 m/M$ keer de relativ.-korrektie ⁷⁾.

b) Met verwaarloozing van de „magnetische termen” wordt de funktie van HAMILTON voor het systeem elektron plus kern:

$$H = m c^2 \left[\sqrt{1 + \frac{1}{m^2 c^2} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} - 1 \right] + \\ + M c^2 \left[\sqrt{1 + \frac{1}{M^2 c^2} (p_X^2 + p_Y^2 + p_Z^2)} - 1 \right] - \\ - E e \{ (x - X)^2 + (y - Y)^2 + (z - Z)^2 \}^{-1/2} \dots (41)$$

¹⁾ K. GLITSCHER, Inaug.-Dissert. München, 1917.

²⁾ M. ABRAHAM, Gött. Nachr. 1902, p. 20; Ann. d. Phys. **10**, p. 105, 1903.

³⁾ K. GLITSCHER, l. c. p. 19.

⁴⁾ Zie A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. **51**, p. 125, vgl., 1916.

⁵⁾ A. SOMMERFELD, l. c.

⁶⁾ K. GLITSCHER, l. c. p. 30.

⁷⁾ Vergelijk ook A. SOMMERFELD, Sitz. Ber. Bayr. Akad. 1915, p. 467.

Na ontwikkeling tot op termen van de 1^e orde in v^2/c^2 :

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2M} (p_X^2 + p_Y^2 + p_Z^2) - E e \{ \dots \}^{-1/2} - \\ - \frac{1}{8c^2} \left[\frac{1}{m^3} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^2 + \frac{1}{M^3} (p_X^2 + p_Y^2 + p_Z^2)^2 \right] + \dots (41a)$$

Pas hierop de kontakttransformatie toe gegeven door de formules (23) en (24) van § 18. In de funktie van HAMILTON komen na de substitutie $\xi' \eta' \zeta'$ niet voor; de korrespondeerende hoeveelheden van beweging $p'_\xi p'_\eta p'_\zeta$ zijn dus konstant (integralen van de beweging van het zwaartepunt ¹⁾).

Aangenomen wordt dat het systeem als geheel in rust is: $p'_\xi, p'_\eta, p'_\zeta$ worden gelijk nul gesteld. Dan worden de substitutieformules:

$$p_x = p_\xi; p_X = -p_\xi; x - X = \xi, \text{ enz.}$$

zoodat de funktie van HAMILTON overgaat in:

$$H = \frac{1}{2\mu} (p_\xi^2 + p_\eta^2 + p_\zeta^2) - \frac{eE}{r} - \frac{1}{8c^2} \frac{M^3 + m^3}{M^3 m^3} (p_\xi^2 + p_\eta^2 + p_\zeta^2)^2 + \dots$$

Vervangt men dit door:

$$H = \frac{1}{2\mu} (p_\xi^2 + p_\eta^2 + p_\zeta^2) - \frac{eE}{r} - \frac{1}{8c^2} \frac{1}{\mu^3} (p_\xi^2 + p_\eta^2 + p_\zeta^2)^2 + \dots (42)$$

dan is de gemaakte fout:

$$\frac{1}{8c^2} \frac{3M^2 m + \dots}{M^3 m^3} (p_\xi^2 + p_\eta^2 + p_\zeta^2)^2$$

dus ongeveer gelijk aan $3 m/M$ keer de relativiteitsterm.

¹⁾ De beweging van het zwaartepunt is niet eenparig rechtlijnig: ξ', η', ζ' blijken niet alleen van $p'_\xi, p'_\eta, p'_\zeta$ af te hangen, maar ook van p_ξ, p_η, p_ζ .

\mathbf{K} hangt af van twee der intensiteitskonstanten: \mathbf{P}_1 en $\mathbf{P}_3 \cdot \hat{\mathbf{Q}}_3 = \omega_3 = \partial \mathbf{K} / \partial \mathbf{P}_3 = \gamma$ geeft het vooruitlopen der knoopenlijn ¹⁾. Het magnetisch veld heeft de periode der φ -beweging veranderd: deze verschilt nu van de (onderling gelijke) perioden der r - en der θ -beweging.

\mathbf{P}_1 en \mathbf{P}_3 moeten beide gequantiseerd worden:

$$\mathbf{P}_1 = n_1 \frac{h}{2\pi} ; \mathbf{P}_3 = n_3 \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (47)$$

Splitsing der spektraallijnen.

De energie der quantenbewegingen is gegeven door:

$$\alpha = - \frac{2\pi^2 m e^2 E^2}{n_1^2 h^2} + \frac{\gamma}{2\pi} n_3 h \dots \dots \dots (48)$$

zoodat de spektraalformule wordt:

$$r = R \left(\frac{E}{e} \right)^2 \left\{ \frac{1}{(n''_1)^2} - \frac{1}{(n'_1)^2} \right\} + \frac{\gamma}{2\pi} (n'_3 - n''_3) \dots (49)$$

De eerste term geeft de gewone lijnen van de in § 17 vermelde reeksen; de tweede term geeft bij elke lijn hiervan een reeks begeleiders, die op onderling gelijke afstanden:

$$(\Delta\nu) \text{ norm.} = \frac{\gamma}{2\pi} = \frac{e \mathbf{M}}{4\pi m c} \dots \dots \dots (50)$$

staan. De twee binnenste vormen met de hoofdlijn het z.g. *normale triplet*: de hier voor den afstand gevonden waarde is dezelfde als door LORENTZ is afgeleid uit de elektronentheorie ²⁾. — Van meerdere equidistante lijnen (wier aantal zou moeten toenemen met het rangnummer van de lijn in de reeks ³⁾) is echter nooit iets waargenomen, — aan den anderen kant geven de formules niets omtrent het anomale ZEEMAN-effekt, zooals dat b.v. bij de BALMER-lijnen van waterstof optreedt ⁴⁾.

¹⁾ De helling van het baanvlak is konstant.

²⁾ H. A. LORENTZ, Theory of Electrons, p. 101. — Het is merkwaardig dat in de formules (49) en (50) h juist weggevallen is.

³⁾ Volgens form. (13) § 17 is steeds $\mathbf{P}_3 \leq \mathbf{P}_1$, en dus $n_3 \leq n_1$.

⁴⁾ Bij de lijnen $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma$ van waterstof is waargenomen: splitsing in triplets, *groeter* dan het normale triplet, met anomale intensiteitsverdeling en polarisatie-toestand. Bij groote veldsterkten krijgt men het normale triplet (PA-

§ 20. SPLITSING DER SPEKTRAALLIJNEN DOOR EEN MAGNETISCH VELD (ZEEMAN-EFFEKT) ¹⁾.

Aangenomen wordt dat de kern van het atoom vast staat, en dat de relativistische termen verwaarloosd mogen worden ²⁾. De krachtlijnen van het magnetische veld \mathbf{M} zijn parallel de z -as gericht. Het veld kan beschreven worden met den vektorpotential:

$$a_x = - \frac{1}{2} \mathbf{M} y ; a_y = + \frac{1}{2} \mathbf{M} x ; a_z = 0 \dots \dots (43)$$

De LAGRANGE-functie wordt dus:

$$L = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{e E}{r} - \frac{e \mathbf{M}}{2c} (xy - yx) \dots \dots (44)$$

de funktie van HAMILTON:

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{e E}{r} + \gamma (x p_y - y p_x) + \frac{m \gamma^2}{2} (x^2 + y^2) \dots \dots (45)$$

waar:

$$\gamma = \frac{e \mathbf{M}}{2 m c}$$

I. Indien men den term met γ^2 verwaarloost ³⁾, en door middel van dezelfde transformaties als in § 17, \mathbf{B} gebruikt zijn, de elementen van DELAUNAY voor de momentane elliptische baan invoert, gaat H over in:

$$H = \mathbf{K}(\mathbf{P}) = - \frac{m c^2 E^2}{2 \mathbf{P}_1^2} + \gamma \mathbf{P}_3 \dots \dots (46)$$

¹⁾ P. DEBYE, Gött. Nachr. 1916, p. 142; Phys. Zeitschr. 17, p. 507, 1916. A. SOMMERFELD, Phys. Zeitschr. 17, p. 491, 1916.

²⁾ Voor de berekening met inachtname der relativistische termen zie: § 23, II.

³⁾ Schatting van de orde van grootte der termen van verg. (45) voor $\mathbf{M} = 50000$ Gauss: $p^2/2m = m v^2/2 = \text{ca. } 10^{-11}$; $e E/r = \text{ca. } 10^{-11}$; $\gamma (x p_y - y p_x) = \text{ca. } 10^{-16}$; $m \gamma^2 (x^2 + y^2)/2 = \text{ca. } 10^{-20}$. Hierbij is de straal v/d baan gelijk ca. $1 \text{ \AA} \cdot E$ genomen, wat slechts geldt voor lage rangnummers. Zie verder II.

Polarisatie-toestand der lijnen.

Volgens hetgeen in § 16, bl. 76, meegedeeld is, wordt de volgende regel aangenomen:

- a) is $|n'_3 - n''_3|$ *even*, dan zijn de trillingen van het licht parallel aan de z -as (dus parallel aan de magnetische krachtlijnen);
 b) is $|n'_3 - n''_3|$ *oneven*, dan zijn de trillingen cirkulair; de cirkels staan loodrecht op de z -as.

Lichtstralen die in de richting der positieve z -as worden uitgezonden (dus in de $+$ richting der magnetische kracht) zijn *rechts* cirkulair gepolariseerd als $n'_3 - n''_3$ negatief is; *links* cirkulair in het tegenovergestelde geval (Zie fig. 5).

Voor de binnenste drie lijnen is dit in overeenstemming met de klassieke theorie.

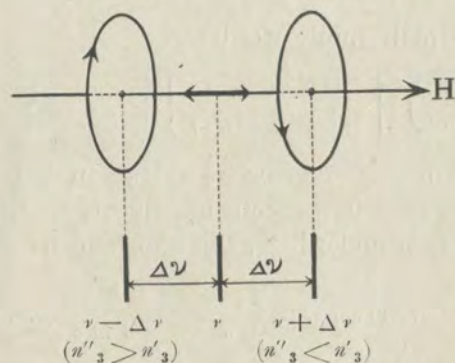


Fig. 5. Splitsing van een spektraallijn door een magnetisch veld. Normaal triplet.

De pijltjes geven de richting der lichttrillingen aan. — \mathbf{H} = richting der magnetische krachtlijnen.

De spektraallijn met de grootste frequentie (in de figuur: rechts) is links cirkulair gepolariseerd.

II. Men kan zich afvragen of één betere overeenstemming te bereiken is, indien men den term met γ^2 niet verwaarloost¹⁾. Het blijkt dat in dit geval de quantenformules wel eenigszins

SCHEN-BACK-effekt). Vergelijk: H. M. KONEŃ, Das Leuchten der Gase und Dämpfe (Braunschweig 1913), p. 288 (hier is ook verdere literatuur opgegeven); en TH. V. LOHUIZEN, Arch. Musée Teyler (III) 2, p. 165, 1914.

¹⁾ Vergelijk A. SOMMERFELD, Phys. Zeitschr. 17, p. 503, 1916.

gewijzigd worden, doch dat de invloed op het eindresultaat (tenminste voor bijna cirkelvormige banen) gering is.

De formules die hierop betrekking hebben zullen in het kort vermeld worden.

De transformatie (7)–(8), bl. 80, doet de funktie van HAMILTON overgaan in:

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_1^2 + \frac{p_2^2}{q_1^2} \right) - \frac{eE}{q_1} + \gamma p_3 + \frac{m\gamma^2}{2} q_1^2 \left(\cos^2 q_2 + \frac{p_3^2}{p_2^2} \sin^2 q_2 \right) \dots \dots (51)$$

Na invoering der elementen van DELAUNAY (form. (10)–(11), § 17) wordt dit:

$$H = -\frac{m e^2 E^2}{2\mathbf{P}_1^2} + \gamma \mathbf{P}_3 + \frac{m\gamma^2}{2} \sum_{hk} \left[A_{hk} (\mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2 \mathbf{P}_3) \begin{pmatrix} \cos \\ \sin \end{pmatrix} (h \mathbf{Q}_1 + k \mathbf{Q}_2) \right] \dots \dots (52)$$

De behandeling van deze HAMILTON'sche funktie vertoont in zooverre een moeilijkheid doordat in den hoofdtterm van H de intensiteitskonstante \mathbf{P}_2 niet voorkomt, zoodat de middelbare beweging van \mathbf{Q}_2 in eerste benadering nul is¹⁾. Men moet nu de volgende substitutie uitvoeren²⁾:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{P}_1 &= \tilde{\omega}_1 ; \quad \mathbf{Q}_1 + \mathbf{Q}_2 = w_1 ; & \sqrt{2(\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2)} \cos \mathbf{Q}_2 &= \xi \\ \mathbf{P}_3 &= \tilde{\omega}_3 ; & \mathbf{Q}_3 = w_3 ; & -\sqrt{2(\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2)} \sin \mathbf{Q}_2 = \eta \end{aligned} \right\} \dots (53)$$

De nieuwe variabelen: $w_1, \xi, w_3, \tilde{\omega}_1, \eta, \tilde{\omega}_3$ zijn kanonisch.

De funktie van HAMILTON wordt dientengevolge:

$$H = -\frac{m e^2 E^2}{2\tilde{\omega}_1^2} + \gamma \tilde{\omega}_3 + \frac{m\gamma^2}{2} \sum_h \left[B_h (\tilde{\omega}_1 \tilde{\omega}_3 \xi \eta) \begin{pmatrix} \cos \\ \sin \end{pmatrix} (h w_1) \right] \dots (54)$$

De koëfficiënten B_h kunnen ontwikkeld worden naar opklimmende machten van ξ en η ³⁾. — Men overtuigt zich gemakkelijk dat om de energie tot op termen van de orde van γ^2 te be-

¹⁾ Cf. H. POINCARÉ, Mécanique Céleste II, p. 133. Verg. ook de opmerkingen in § 13 over de behandeling van ingewikkelde systemen als storingsprobleem van een eenvoudig systeem.

²⁾ Verg. H. POINCARÉ, l.c. I, p. 30; II, p. 57.

³⁾ Verg. H. POINCARÉ, Mécanique Céleste I, p. 30; C. L. CHARLIER, Die Mechanik des Himmels I, p. 295.

rekenen, het voldoende is acht te geven op den term van de reeks welke onafhankelijk is van de „snelle variabele” w_1 . Voor dezen term wordt gevonden:

$$\frac{m \gamma^2}{2} B_0 = \frac{\gamma^2 \omega_1^4}{4 m e^2 E^2} \left[1 + \frac{\omega_3^2}{\omega_1^2} + \xi^2 \frac{4}{\omega_1} + \eta^2 \frac{5 \omega_3^2 - \omega_1^2}{\omega_1^3} + \dots \right] \quad (55)$$

waar de ontwikkeling afgebroken is bij termen van den tweeden graad in ξ en η ¹⁾. Stelt men nu tenslotte:

$$\begin{aligned} \xi &= \sqrt{2 \omega_2 / \omega \cos w_2} \\ \eta &= -\sqrt{2 \omega_2 / \omega \sin w_2} \end{aligned} \quad \text{waar: } \omega^2 = \frac{4 \omega_1^2}{5 \omega_3^2 - \omega_1^2} \quad (56)$$

dan wordt de energie-formule:

$$\alpha = -\frac{m e^2 E^2}{2 \omega_1^2} + \gamma \omega_3 + \frac{\gamma^2 \omega_1^4}{4 m e^2 E^2} \left[1 + \frac{\omega_3^2}{\omega_1^2} + \frac{8 \omega_2}{\omega \omega_1} \dots \right] \quad (57)$$

Nu zijn w_1, w_2, w_3 de drie hoekvariabelen; $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ de intensiteitskonstanten, die gequantiseerd moeten worden. Berekent men de orde van grootte der drie termen van α , dan wordt gevonden:
 eerste term = ca. $10^{-11} / n_1^2$ erg;
 tweede term = ca. $10^{-16} \cdot n_3$ erg;
 derde term = ca. $10^{-21} \cdot n_1^4$ erg.

De derde term heeft dus een zeer geringen invloed op de eerste lijnen der BALMER-reeks, waar n_1 klein is; voor grootere waarden, b.v. $n_1 = 12$ komt deze term echter in aanmerking^{3) 4)}.

¹⁾ Deze ontwikkeling geldt dus slechts voor kleine waarden van $\frac{P_1 - P_2}{P_1}$, d. w. z. voor banen van kleine excentriciteit ($\epsilon^2 = (\xi^2 + \eta^2) / \omega_1$). — (Dan moet ook zijn: $\omega_2 \ll \omega_1$).

²⁾ Aangenomen wordt dat $5 \omega_3^2 - \omega_1^2 > 0$ is (helling van het baanvlak kleiner dan ca. 63°). Ik heb niet nagegaan hoe de invloed wordt bij grootere hellingen.

³⁾ K. HERZFELD komt in zijn theorie van het ZEEMAN-effekt bij het atoommodel van BOHR (zie opm. 3 beneden) voor cirkelvormige banen tot bijna hetzelfde resultaat (er is slechts een verschil van een getallenfaktor 2 of 4). Daar bij HERZFELD de ligging van de baan in de ruimte niet bepaald is, krijgt hij een verbreeding der lijnen; dit treedt volgens bovenstaande theorie niet op: hier is de ligging van de baan vastgelegd door:

$$\cos i = \text{ca. } \omega_3 / \omega_1 = n_3 / n_1$$

bij nagenoeg cirkelvormige banen (bij niet cirkelvormige banen komt ook ω_2 in de formule voor).

⁴⁾ Indien men zich beperkt tot banen in een plat vlak, loodrecht op de mag-

III. *Opmerking over den invloed van het magnetisch veld op de beweging van een anisotroop gebonden elektron.*

Aangenomen wordt dat een elektron zich beweegt in een anisotroop krachtveld (b.v. het veld van een willekeurig asymmetrisch molekuul, dat niet roteert); dan luidt de funktie van HAMILTON in poolcoördinaten uitgedrukt (de z-as van het systeem is in de richting van het magnetisch veld gedacht):

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + p_\vartheta^2 / r^2 + p_\varphi^2 / r^2 \sin^2 \vartheta \right) + V(r, \vartheta, \varphi) + \gamma p_\varphi = \dots \quad (59)$$

$$= H_0 + \gamma p_\varphi \dots \dots \dots \quad (59a)$$

Ondersteld wordt dat van het door H_0 gekarakteriseerde probleem (magnetisch veld afwezig) een oplossing bekend is, en dat voor deze oplossing de coördinaten en momenten uitgedrukt kunnen worden met behulp van drie hoekvariabelen Q_1, Q_2, Q_3 en de korrespondeerende intensiteitskonstanten P_1, P_2, P_3 . Verder wordt nog ondersteld dat tusschen de middelbare bewegingen der drie hoekvariabelen geen rationale betrekkingen bestaan.

In het bijzonder zij de uitdrukking voor p_φ :

$$p_\varphi = \Phi_0(P_1, P_2, P_3) + \sum_{-\infty}^{+\infty} \left[\Phi_{m_1 m_2 m_3}(P_1, P_2, P_3) \left| \frac{\cos}{\sin} \right| (m_1 Q_1 + m_2 Q_2 + m_3 Q_3) \right] \quad (60)$$

Om nu oplossingen voor de door het magnetisch veld gestoorde beweging te vinden, substitueert men de uitdrukkingen voor: $r, \vartheta, \varphi, p_r, p_\vartheta, p_\varphi$ in (59a), waardoor deze overgaat in:

$$H = K(P) = \alpha_0(P_1, P_2, P_3) + \gamma \Phi_0(P_1, P_2, P_3) + \gamma \sum^* \left[\Phi_{m_1 m_2 m_3} \left\{ \frac{\cos}{\sin} \right\} (-) \right] \dots \dots \dots \quad (61)$$

netische krachtlijnen, kan het probleem iets eenvoudiger behandeld worden; in poolcoördinaten geschreven is in dit geval de funktie van HAMILTON:

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\varphi^2}{r^2} \right) - \frac{e E}{r} + \gamma p_\varphi + \frac{m \gamma^2}{2} r^2 \dots \dots \quad (58)$$

Hierin zijn de variabelen te separeren, zoodat men de fase-integralen kan berekenen.

¹⁾ Met \sum^* is bedoeld: sommatie over alle waarden der m 's, met uitzondering van den term waarin alle drie m 's *gelijktijdig nul* zijn.

Deze funktie van HAMILTON kan behandeld worden volgens de methode van DELAUNAY¹⁾; met beperking tot op termen van de eerste orde in γ vindt men voor de oplossing:

$$P_i = \mathbf{P}_i + \gamma \sum^* \left[\gamma_{m_1 m_2 m_3} \begin{pmatrix} \cos \\ \sin \end{pmatrix} (m_1 \mathbf{Q}_1 + m_2 \mathbf{Q}_2 + m_3 \mathbf{Q}_3) \right] \\ Q_i = \mathbf{Q}_i + \gamma \sum^* \left[\delta_{m_1 m_2 m_3} \begin{pmatrix} \cos \\ \sin \end{pmatrix} (\text{---}) \right] \quad (62)$$

Hierin zijn $\mathbf{Q}_1 \mathbf{Q}_2 \mathbf{Q}_3$ nieuwe hoekvariabelen, en $\mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2 \mathbf{P}_3$ de er bij behorende kanonische momenten²⁾. Voor de energie wordt gevonden:

$$\alpha = \mathbf{K}(\cdot) = \alpha_0 (\mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2 \mathbf{P}_3) + \gamma \Phi_0 (\mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2 \mathbf{P}_3) \dots \quad (63)$$

of als funktie der drie quantengetallen geschreven:

$$\alpha = \alpha_0 (n_1 n_2 n_3) + \gamma \Phi_0 (n_1 n_2 n_3) \dots \quad (63a)$$

Hieruit volgt voor de spektraalformule:

$$\nu = \frac{\alpha_0 (n'_1 n'_2 n'_3) - \alpha_0 (n''_1 n''_2 n''_3)}{h} + \gamma \frac{\Phi_0 (n'_1 n'_2 n'_3) - \Phi_0 (n''_1 n''_2 n''_3)}{h} = \\ = \nu_0 + \frac{\gamma}{h} (\Phi'_0 - \Phi''_0) \dots \quad (64)$$

Diskussie van formule (64).

Uit formule (64) zou men besluiten dat elke spektraallijn door het magnetisch veld verschoven wordt over een bedrag:

$$\Delta \nu = \frac{\gamma}{h} (\Phi'_0 - \Phi''_0) \dots \quad (64a)$$

Dit bedrag is dus afhankelijk van de gemiddelde waarde Φ_0 van het moment van hoeveelheid van beweging p_φ in de beide bewegingstoestanden³⁾.

Nu is echter duidelijk dat indien men alle bewegingen in het ongestoorde probleem omkeert, de waarde van de energie α_0 dezelfde blijft, terwijl daarentegen het teken van het moment

¹⁾ Zie b.v. E. T. WHITTAKER, *Analytical Dynamics* (Cambr. 1917) p. 420.

²⁾ In het gestoorde probleem zijn $\mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2 \mathbf{P}_3$ konstanten, en zijn $\mathbf{Q}_1 \mathbf{Q}_2 \mathbf{Q}_3$ lineaire funkties van t . — $\mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2 \mathbf{P}_3$ moeten gequantiseerd worden.

³⁾ Indien de gemiddelde waarde van het moment van hoeveelheid van beweging nul is, geeft het magn. veld in eerste benadering geen verschuiving. Dit is b.v. het geval bij de beweging in een anisotroop quasi-elastisch krachtveld.

van hoeveelheid van beweging omkeert. In het gestoorde probleem zal voor deze bewegingen de energie (volgens formule 63 en 63a) in tegengestelden zin veranderen. In het algemeen zal dus elke oorspronkelijke term van de spektraalformules twee termen opleveren. Elke spektraallijn kan dus in het algemeen in een quadruplet gesplitst worden.

Deze splitsing moet het meest algemeene geval zijn. (Om splitsing in meerdere componenten te krijgen, zouden er verschillende quantenbewegingen moeten bestaan, waarvoor α_0 dezelfde waarde heeft, doch Φ_0 verschillende waarden¹⁾). Voor $\gamma = 0$ geven deze bewegingen aanleiding tot emissie van dezelfde spektraallijn ν_0 , doch bij aanwezigheid van een magnetisch veld worden ze uiteengehaald.)

IV. De invloed van de beweging van de kern van het atoom op de splitsing der spektraallijnen heb ik niet nagegaan.

(Daar E/M voor de kern een geheel andere waarde heeft dan e/m voor het elektron, ondergaat de beweging van de kern een andere beïnvloeding door het magnetisch veld dan die van het elektron).

Verdere opmerkingen.

1) Uit het bovenstaande blijkt dat de invloed van een magnetisch veld op de emissie van de spektraallijnen door de formules der quantentheorie slechts onvolkomen wordt verklaard. Omtrent het PASCHEN-BACK-effekt geven de formules niets²⁾.

[2] Over den invloed van een magnetisch veld op atomen met meerdere elektronen vergelijk men § 28*, 3.]

3) VÓÓR DEBYE en SOMMERFELD waren reeds door BOHR en door HERZFELD theorieën over het ZEEMAN-effekt ontwikkeld³⁾.

¹⁾ Dit was inderdaad het geval in het boven onder I behandelde probleem.

²⁾ Ook van de asymmetrie, welke in sommige gevallen bij het ZEEMAN-effekt schijnt op te treden (verg. een opmerking bij H. M. KONEN, *Das Leuchten der Gase und Dämpfe*, BRAUNSCHWEIG 1913, bl. 285) blijkt niets uit de afgeleide formules.

³⁾ N. BOHR, *Phil. Mag.* 27, p. 506, 1914.

K. HERZFELD, *Phys. Zeitschr.* 15, p. 193, 1914.

BOHR neemt aan dat bij aanwezigheid van een magn. veld de gewone emissie-formule vervangen moet worden door:

$$\nu = \frac{\alpha' - \alpha''}{h} \pm \frac{\gamma}{2\pi}.$$

Volgens deze formule zou steeds het normale triplet moeten optreden.

HERZFELD maakt van verschillende onderstellingen gebruik, en berekent het effect zoowel voor het model van BOHR als voor dat van J. J. THOMSON en van F. HASENÖHRL ¹⁾.

4) Over den invloed van de relativistische termen op het ZEEMAN-effect zie men § 23, II.

5) Over den invloed van een *inwendig* magnetisch veld op de beweging der elektronen zie men: hoofdstuk IV, § 28 (bl. 159) ²⁾.

6) *Het inverse ZEEMAN-effect.*

Op grond van de hypothese omtrent de absorptie van licht (zie bl. 35), zal het z.g. „inverse ZEEMAN-effect” (de invloed van een magnetisch veld op een absorptie-spektrum) geheel moeten overeenstemmen met den invloed op het emissie-spektrum, dus met het direkte ZEEMAN-effect. (Het is mogelijk dat de kwestie van den polarisatie-toestand der lijnen hierbij nog een bijzonder onderzoek verlangt.)

7) Men vergelijk ook Noot II bij § 37 over den invloed van het aanzetten van het veld op de beweging der elektronen.

¹⁾ F. HASENÖHRL, Phys. Zeitschr. **12**, p. 931, 1911.

²⁾ Deze invloed is ter sprake gebracht door H. G. STANLEY ALLEN (Phil. Mag. **29**, p. 40, 140, 1915), welke aannam dat de kern van het atoom een magnetisch moment zou bezitten, en door A. SOMMERFELD (Sitz. Ber. Bayr. Akad. 1916, p. 166) bij een onderzoek over het effect van een elektronenring dicht om de kern op de beweging van een meer naar buiten gelegen elektron.

§ 21. INVLOED VAN EEN ELEKTRISCH VELD OP DE SPEKTRAALLIJNEN (THEORIE VAN HET STARK-EFFEKT) ¹⁾.

Over de splitsing der spektraallijnen door een elektrisch veld zullen hier slechts enkele opmerkingen gemaakt worden; voor de nadere uitwerking wordt verwezen naar de oorspronkelijke artikelen van EPSTEIN en SCHWARZSCHILD.

De behandeling van het probleem wordt het eenvoudigste als men het volgende (parabolische) coördinatenstelsel invoert: als as van het systeem (z-as) dient de richting van het elektrische veld **E**; door deze as brengt men meridiaanvlakken, wier azimuth bepaald is door een hoek φ . In deze meridiaanvlakken wordt de ligging van een punt beschreven met de coördinaten ξ en η , welke met de cilindercoördinaten z en ϱ verbonden zijn door de vergelijking:

$$\frac{1}{2} (\xi + \eta \sqrt{-1})^2 = z + \varrho \sqrt{-1}$$

Voor de funktie van HAMILTON, uitgedrukt in deze coördinaten, wordt gevonden:

$$H = \frac{1}{2m(\xi^2 + \eta^2)} \left[p_\xi^2 + p_\eta^2 + p_\varphi^2 (\xi^{-2} + \eta^{-2}) - 4meE - me\mathbf{E}(\xi^4 - \eta^4) \right] \dots \dots \dots (66)$$

Hierin zijn de variabelen te separeren, zoodat men de fase-integralen kan berekenen. EPSTEIN komt tenslotte voor de energie tot de formule:

¹⁾ Een voorloopige theorie is gegeven door N. BOHR, Phil. Mag. **27**, p. 506, 1914. Volledig uitgewerkt is het probleem door P. S. EPSTEIN, Ann. d. Phys. **50**, p. 489, 1916 (zie ook Ann. d. Phys. **51**, p. 183, 1916) en door K. SCHWARZSCHILD, Sitz. Ber. Berl. Akad. 1916, p. 556. — Men vergelijk ook een opmerking van E. WARBURG, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **15**, p. 1259, 1913.

$$\alpha = -\frac{m e^2 E^2}{2(P_1 + P_2 + |P_3|)^2} - \frac{3E}{2mE}(P_1 + P_2 + |P_3|)(P_1 - P_2) + \dots \quad (67)$$

waar:

$$2\pi P_1 = \int_{\leftarrow}^{\rightarrow} p_{\xi} d\xi = n_1 h, \text{ enz.}$$

Uit de uitdrukking voor de energie komt men op de gewone manier onmiddellijk tot de spektraalformule ²⁾.

Voor de discussie der formule en de vergelijking met de waarnemingen van STARK wordt verwezen naar het artikel van EPSTEIN. Hier zij slechts het volgende vermeld:

a) De theoretisch afgeleide splitsing der eerste 4 lijnen van de BALMER-reeks van waterstof blijkt bijzonder goed met de experimenteel gevondene overeen te komen; ook de quantitative overeenstemming is zeer goed.

b) Om alle waargenomen lijnen te kunnen verklaren, moet men aannemen:

1) dat in sommige gevallen het derde quantengetal (n_3) bij het overspringen van de eene baan in de andere met 1 toeneemt;

2) dat er z.g. „Pendelbahnen” voorkomen, waarbij het elektron langs de z-as rechtlijnig heen en weer schommelt, en oneindig dicht bij de kern komt ³⁾.

De lijnen waarbij deze overgangen of deze banen optreden zijn evenwel zeer zwak.

c) *Polarisatie-regel.* (Vergelijk § 16, bl. 76.)

Indien bij het overspringen van de eene baan in de andere n_3 met een even bedrag verandert, zijn de uitgezonden lichttrillingen parallel aan de richting van het elektrische veld; verandert n_3 met een oneven bedrag, dan is de trillingsrichting loodrecht op de elektrische krachtlijnen.

Opmerking.

Indien men het probleem van het STARK-effekt laat ontaarden door de intensiteit van het elektrische veld tot nul te laten af-

¹⁾ Zie P. S. EPSTEIN, Ann. d. Phys. 50, p. 508. — Ontwikkelt men tot op hogere machten van E , dan komt ook P_3 afzonderlijk voor, zoodat men hier niet met een geval van ontaarding te doen heeft (cf. EPSTEIN, Ann. d. Phys. 51, p. 183/184, 1916).

²⁾ Zie EPSTEIN, Ann. d. Phys. 50, p. 509, 1916.

³⁾ Vergelijk noot ⁵⁾ op bl. 82.

nemen, terwijl men voor de quantenvoorwaarden denzelfden vorm behoudt, dan blijken de hier ingevoerde intensiteitskonstanten P_1, P_2, P_3 niet in de in § 17, **A** voor de elliptische beweging ingevoerde grootheden over te gaan. Slechts is de som dezer drie grootheden in beide gevallen dezelfde, terwijl bovendien de P_3 's met elkaar overeenstemmen, zoo men in beide gevallen dezelfde richting tot z-as gekozen heeft. ¹⁾

Deze kwestie hangt samen met de volgende:

Men kan het STARK-effekt opvatten als een storing van de gewone KEPLER-beweging. Drukt men de funktie van HAMILTON uit in de elementen van DELAUNAY (§ 17, **B**), dan heeft ze den vorm:

$$H = -\frac{m e^2 E^2}{2 P_1^2} + \frac{E P_1^2}{m E} \sqrt{1 - P_3^2/P_2^2} \left[\frac{3}{2} \sqrt{1 - P_2^2/P_1^2} \sin \mathbf{Q}_2 + \sum_k^* B_k(\mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2 \mathbf{P}_3) \sin(\mathbf{Q}_2 + k \mathbf{Q}_1) \right] \dots \quad (68)$$

In den hoofdterm komt \mathbf{P}_2 niet voor, zoodat de middelbare beweging van \mathbf{Q}_2 in eerste benadering nul is (hetzelfde geldt voor \mathbf{Q}_3 , doch deze variabele komt niet voor in de storingstermen). Men heeft hier dus dezelfde moeilijkheid als in § 20, II. Voor banen van kleine excentriciteit en kleine helling kan men het probleem behandelen door de transformatie van POINCARÉ uit te voeren ²⁾:

$$\begin{aligned} \bar{\omega}_1 &= \mathbf{P}_1 & ; \xi_1 &= \sqrt{2(\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2)} \cos(\mathbf{Q}_2 + \mathbf{Q}_3); \xi_2 = \sqrt{2(\mathbf{P}_2 - \mathbf{P}_3)} \cos \mathbf{Q}_3 \\ w_1 &= \mathbf{Q}_1 + \mathbf{Q}_2 + \mathbf{Q}_3; \eta_1 &= \sqrt{2(\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2)} \sin(\mathbf{Q}_2 + \mathbf{Q}_3); \eta_2 = \sqrt{2(\mathbf{P}_2 - \mathbf{P}_3)} \sin \mathbf{Q}_3 \end{aligned} \quad (69)$$

waardoor H overgaat in: (de ontwikkeling is afgebroken bij termen van den tweeden graad in $\xi_1 \eta_1 \xi_2 \eta_2$):

$$H = -\frac{m e^2 E^2}{2 \bar{\omega}_1^2} - \frac{E \bar{\omega}_1}{m E} \left[\frac{3}{2} (\xi_1 \eta_2 - \xi_2 \eta_1) + \dots + \sum_k^* C_k(\bar{\omega}_1 \xi_1 \eta_1 \xi_2 \eta_2) \left\{ \frac{\cos}{\sin} \right\} k w_1 \right] \dots \quad (70)$$

Om de energie tot op termen van de eerste orde in E te bepalen behoeft men slechts rekening te houden met den term van deze reeks welke w_1 niet bevat: $-\frac{E \bar{\omega}_1}{m E} \cdot \frac{3}{2} (\xi_1 \eta_2 - \xi_2 \eta_1) + \dots$

¹⁾ Vergelijk ook § 13, bl. 53.

²⁾ H. POINCARÉ, Mécanique Céleste I, p. 30; II, p. 57.

Door de substitutie ¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1 &= +\sqrt{\tilde{\omega}_2} \cos w_2 + \sqrt{\tilde{\omega}_3} \cos w_3 \\ \eta_1 &= -\sqrt{\tilde{\omega}_2} \sin w_2 - \sqrt{\tilde{\omega}_3} \sin w_3 \\ \xi_2 &= -\sqrt{\tilde{\omega}_2} \sin w_2 + \sqrt{\tilde{\omega}_3} \sin w_3 \\ \eta_2 &= -\sqrt{\tilde{\omega}_2} \cos w_2 + \sqrt{\tilde{\omega}_3} \cos w_3 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (71)$$

kan men nieuwe hoekvariabelen $w_2 w_3$ en de korrespondeerende intensiteitskonstanten $\tilde{\omega}_2 \tilde{\omega}_3$ invoeren; hierdoor gaat H over in:

$$H = -\frac{m e^2 E^2}{2 \tilde{\omega}_1^2} + \frac{3}{2} \frac{E \tilde{\omega}_1}{m E} (\tilde{\omega}_2 - \tilde{\omega}_3) + \dots \dots \dots (72)$$

Quantiseert men de intensiteitskonstanten $\tilde{\omega}_1, \tilde{\omega}_2, \tilde{\omega}_3$, dan levert deze formule hetzelfde resultaat als die van EPSTEIN. Ze is echter slechts voor banen van geringe excentriciteit en helling afgeleid, en mist dus het algemeene karakter van de formule van EPSTEIN.

¹⁾ H. POINCARÉ, Mécanique Céleste II, p. 42.

§ 22. OPMERKING OVER HET SPEKTRUM VAN ROTEERENDE MOLEKULEN ¹⁾.

Indien een elektron zich beweegt in het veld van een willekeurig asymmetrisch molekuul dat om een vaste as roteert, heeft de rotatie van het molekuul op de spektraallijnen een invloed welke eenigszins te vergelijken is met die van een magnetisch veld.

De formules voor dit probleem zullen hier in 't kort weergegeven worden.

Ingevoerd worden poolcoördinaten; de as van het systeem valt samen met de rotatie-as van het molekuul. De coördinaten van het elektron zijn: r, ϑ, φ_1 ; de stand van het molekuul is bepaald door φ_2 . De potentieele energie V van het systeem is een functie van r, ϑ en $\varphi_1 - \varphi_2$ ²⁾. Stelt men:

$$\psi = \varphi_1 - \varphi_2; \quad \chi = \varphi_2$$

dan wordt voor de functie van HAMILTON gevonden:

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\vartheta^2}{r^2} + \frac{p_\psi^2}{r^2 \sin^2 \vartheta} \right) + \frac{(p_\chi - p_\psi)^2}{2A} + V(r, \vartheta, \psi) \dots (73)$$

Het totale moment van hoeveelheid van beweging van het systeem, p_χ , is een konstante.

Indien $p_\chi = 0$ is, wordt de beweging van het elektron bepaald door:

$$H_0 = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\vartheta^2}{r^2} + \frac{p_\psi^2}{r^2 \sin^2 \vartheta} \right) + \frac{p_\psi^2}{2A} + V(r, \vartheta, \psi) \dots (73a)$$

Ondersteld wordt dat men voor het door H_0 gekarakteriseerde (het niet door de rotatie „gestoorde”) probleem een oplossing kan vinden, en dat de coördinaten en momenten uitgedrukt kunnen worden als functies van 3 hoekvariabelen $Q_1 Q_2 Q_3$ en de korrespondeerende kanonische momenten $P_1 P_2 P_3$.

¹⁾ Vergelijk: J. M. BURGERS, Versl. Akad. Amsterdam XXVI, p. 115, 1917.

²⁾ In V moet $\varphi_1 - \varphi_2$ noodzakelijk voorkomen, daar anders de rotatie van het molekuul geen invloed kan hebben op de beweging van het elektron.

Verder wordt nog aangenomen dat tusschen de middelbare bewegingen der drie Q 's geen lineaire betrekkingen bestaan.

Het „gestoorde” probleem, bepaald door de funktie (73), kan dan op dezelfde wijze behandeld worden als in § 20, III gedaan is; men komt tenslotte voor de energie tot de formule:

$$\alpha = \mathbf{K}(\mathbf{P}) = \alpha_0 (\mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2 \mathbf{P}_3) - \frac{\mathbf{P}_4}{A} \psi_0(\mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2 \mathbf{P}_3) + \frac{\mathbf{P}_4^2}{2A} + \dots \quad (74)$$

ψ_0 is de gemiddelde waarde van het moment van hoeveelheid van beweging p_ψ van het elektron. — De vierde intensiteitskonstante \mathbf{P}_4 ($= p_z$) is het totale moment van het geheele systeem ¹⁾.

Als funktie der quantengetallen geschreven wordt de energieformule:

$$\alpha = \alpha_0 (n_1 n_2 n_3) - n_4 h \frac{\psi_0(n_1 n_2 n_3)}{2\pi A} + n_4^2 \frac{h^2}{8\pi^2 A} \dots \quad (74a)$$

Hieruit volgt voor de spektraalformule:

$$\nu = \frac{\alpha'_0 - \alpha''_0}{h} - \frac{n'_4 \psi'_0 - n''_4 \psi''_0}{2\pi A} + (n'^2_4 - n''^2_4) \frac{h}{8\pi^2 A} \dots \quad (75)$$

$$= \nu_0 - \epsilon n_2. \dots \quad (75a)$$

Voor de discussie dezer formule wordt naar het boven aangehaalde artikel verwezen. Hier worden slechts de volgende punten vermeld:

1) Is $n'_4 = n''_4 = 0$, dan is de uitgezonden frequentie:

$$\nu = \nu_0 \dots \quad (76a)$$

2) Is $n'_4 = n''_4 \geq 0$, dan vindt men:

$$\nu = \nu_0 - n'_4 \frac{\psi'_0 - \psi''_0}{2\pi A} \dots \quad (76b)$$

De oorspronkelijke lijn ν_0 wordt dus naar weerszijden begeleid door equidistante satellieten. Dergelijke systemen zijn waargenomen in de absorbtiebanden van sommige gassen, b.v. waterdamp ²⁾.

3) Is $n'_4 \geq n''_4$, zoodat men de algemeene formule (75a) houdt,

¹⁾ Vergelijk bl. 60, opmerking I [en bl. 71].

²⁾ Zie o.m. EVA VON BAHR, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **15**, p. 780, 1150, 1913; H. RUBENS & G. HETTNER, Sitz. Ber. Berl. Akad. p. 167, 1916.

Voor de structuur dezer absorbtiebanden is het eerst door N. BJERRUM een theorie opgesteld (Nernst-Festschrift, p. 93, 1912); BJERRUM nam hierbij aan dat het molekuul een trillende resonator droeg, welke het licht uitzond. — Zie in verband hiermee het geciteerde artikel van BURGERS. [Vergelijk ook beneden opmerking 4.]

dan blijkt elke lijn ν_0 een tweevoudig oneindig stel satellieten te bezitten, waarvan de afstanden gegeven zijn door een kwadratische formule. Deze formule stemt in vorm overeen met die welke door DESLANDRES en anderen voor de bandenspektra opgesteld zijn ¹⁾. Een dergelijke formule is het eerst door SCHWARZSCHILD uit de quantentheorie afgeleid ²⁾; deze heeft er ook op gewezen dat indien men uit de koëfficiënt van $(n'^2_4 - n''^2_4)$ het traagheidsmoment A van het molekuul berekent, de gevonden waarden van de goede orde van grootte zijn.

Opmerkingen.

1) Het zou zeer wenschelijk zijn dat het probleem van den invloed der rotatie van een molekuul algemeener behandeld werd door rekening te houden met de precessiebeweging van het molekuul.

2) Het is niet onmogelijk dat een onderzoek over den gelijktijdigen invloed van de rotatie van het molekuul en van een uitwendig magnetisch veld iets zou kunnen leeren over het ZEEMAN-effekt in bandenspektra, vooral indien men de rotaties niet beperkt tot die om een vaste as.

3) De „edele” gassen (*He, Ar, Ne, Kr, Xe*) hebben geen bandenspektra (cf. H. M. KONEN, Das Leuchten der Gase und Dämpfe). Deze gassen zijn steeds eenatomig, en komen nooit in verbindingen voor, zoodat men hier geen asymmetrische molekulen kan krijgen.

[4] Boven is opgemerkt en in het geciteerde artikel in de Versl. Akad. Amst. is dit nader uiteengezet, dat de afgeleide formule o.a. zou kunnen dienen ter verklaring van de structuur der absorbtiebanden bij verschillende gassen in het ultrarood waargenomen. Bij nader inzien schijnt mij evenwel een groot bezwaar hiertegen te bestaan: daar de spektraallijnen het resultaat zijn van het overspringen van een elektron uit de eene baan in een andere, zullen de frequenties ν_0 in het algemeen

¹⁾ Zie b.v. H. M. KONEN, Das Leuchten der Gase und Dämpfe, Braunschweig 1913, p. 214.

²⁾ K. SCHWARZSCHILD, Sitz. Ber. Berl. Akad. p. 566, 1916.

SCHWARZSCHILD neemt echter aan dat de rotatie van het molekuul geen invloed op de beweging van het elektron uitoefent, wat in het bovenstaande een noodzakelijke onderstelling was. In de formule van SCHWARZSCHILD ontbreken daarvoor de termen lineair in n'_4 en n''_4 .

liggen in het zichtbare en ultraviolette spektrum, of in het ultra-rood van *kleine* golflengte. Dit blijkt o.a. ook uit de als voorbeeld gegeven formule in het artikel in de Versl. Akad. Amst. (p. 122):

$$\nu_1 = \frac{2\pi^2 m e^2 E^2}{h^3} \left(\frac{1}{n_1'^2} - \frac{1}{n_1''^2} + \dots \right) + \frac{2n_3 n_4 h}{4\pi^2 A} =$$

$$= N \left(\frac{E}{e} \right)^2 \left(\frac{1}{n_1'^2} - \frac{1}{n_1''^2} \right) + \text{enz.}$$

waar N de konstante van RYDBERG is. Neemt men E zoo klein mogelijk, dus gelijk aan e , dan stemt de hoofdterm overeen met de formule van BALMER voor waterstof. — De waargenomen absorptiebanden hebben echter *grote* golflengten:

H_2O	6,26 μ
HCl ca.	3,5 μ
HBr ca.	3,9 μ

In de theorie van BJERRUM werd de frequentie welke bij het midden van de band behoort toegeschreven aan de trillingen van tegengesteld elektrisch geladen atomen; tengevolge van de groote massa's der atomen zijn deze trillingen zooveel langzamer dan elektronenbewegingen. — In verband hiermee is het niet onaardig nog de volgende punten te vermelden:

a) Tweeatomige elementgassen (H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , Br_2 , enz.) hebben dergelijke absorptiebanden niet ¹⁾; de banden zijn dus gebonden aan de aanwezigheid van ongelijksoortige atomen in het molekuul. ²⁾

b) BRINSMADE en KEMBLE hebben „harmonische boventonen” dezer frequenties gevonden bij sommige gassen ³⁾; b.v.:

CO : primaire band	: maxima bij	4,60 μ	en	4,72 μ
„oktaaf”		2,36 μ		2,39 μ
HCl : primaire band		3,394 μ		3,557 μ
„oktaaf”		1,742 μ		1,783 μ

Voor bijzonderheden (o.a. het dichter bijeen liggen van de

¹⁾ W. C. MANDERSLOOT, Ann. d. Phys. **49**, p. 730, 1916.

²⁾ Men vergelijk hiermee het feit dat eenatomige kristallen, zooals Diamant, geen reststralen geven, wel daarentegen $NaCl$, KCl , enz.

³⁾ J. B. BRINSMADE & E. C. KEMBLE, Proc. Nat. Acad. Sciences **3**, p. 420, 1917; E. C. KEMBLE, Phys. Rev. VIII, p. 701, 1916.

maxima in de sekundaire band) vergelijk men de geciteerde artikelen.

Het is me niet gelukt een quantentheoretisch model te vinden dat deze banden op de goede plaats geeft. Men zou natuurlijk het eerst denken aan een tweeatomig molekuul, waarvan de atomen volgens hun bindingslijn kunnen trillen, terwijl het geheel een rotatie uitvoert, juist zooals in de theorie van BJERRUM. Men kan dan zoowel de trillingen als de rotatie quantiseeren; beide bewegingen zijn geheel onafhankelijk van elkaar, en de formule voor de energie wordt: ¹⁾

$$\alpha = n_1 h \nu_1 + \frac{n_2^2 h^2}{8\pi^2 A}$$

Hieruit volgt de spektraalformule:

$$\nu = (n_1' - n_1'') \nu_1 + \frac{(n_2'^2 - n_2''^2) h}{8\pi^2 A}$$

De eerste term geeft het centrum van de band, en de boventonen; de tweede, van de rotatie afkomstige, term kan echter *geen volledig stel* equidistante satellieten geven: stelt men $\frac{h}{8\pi^2 A} = d$, dan zijn de waarden van $\frac{\Delta \nu}{d}$:

$$\frac{\Delta \nu}{d} = 0, 1, *, 3, 4, 5, *, 7, 8, 9, \dots$$

hierin *ontbreken*: 2, 6, ...

Het boven besproken model schijnt me daarentegen wel geschikt voor de theorie van de bandenspektra.]

¹⁾ Deze quantiseering is reeds aangegeven door E. C. KEMBLE, Phys. Rev. VIII, p. 701, 1916. KEMBLE onderstelt echter dat de absorptie van lichttrillingen op de klassieke wijze geschiedt (evenals in de tweede quantentheorie van PLANCK).

²⁾ Daar het traagheidsmoment van het molekuul om de figurax gelijk nul gesteld mag worden, heeft men slechts te doen met rotaties om een dwarsas; het moment van hoeveelheid van beweging hiervoor is gelijk aan: $n_2 h/2\pi$, zoodat de energie van de rotatie is:

$$\alpha_R = \frac{n_2^2 h^2}{8\pi^2 A}$$

(A = traagheidsmoment van het molekuul om de dwarsas.)

§ 23. ENKELE OPMERKINGEN OVER KOMBINATIES VAN VERSCHILLENDE STORINGEN (ZEEMAN-EFFEKT MET INACHTNAME DER RELATIVISTISCHE KORREKTIES, e. d.).

I. Uit het voorgaande is gebleken dat men bij de gewone elliptische beweging van een elektron om een atoomkern te doen heeft met een geval van ontaarding: er is slechts 1 grondfrequentie, zoodat ook slechts 1 quantenvoorwaarde kan worden ingevoerd, ofschoon het probleem drie vrijheidsgraden bezit.

Indien deze beweging gestoord wordt, b.v. door de veranderlijkheid der massa, de invloed van een magnetisch of elektrisch veld, enz., zoodat de exakte periodiciteit verdwijnt, moet men meerdere quantenvoorwaarden invoeren (zooveel als het aantal der grondfrequenties bedraagt), waarbij de nieuw ingevoerde quantenvoorwaarden bij de verschillende problemen in het algemeen geheel anders zullen zijn. Men vergelijk de opmerkingen in § 13.

De quantenvoorwaarden voor de verschillende gestoorde problemen gaan dus niet in elkaar over, wanneer men de storingsfuncties tot nul laat naderen.

Interessant is het nu na te gaan wat de quantenvoorwaarden worden, indien meerdere storende invloeden gelijktijdig werkzaam zijn; het is te verwachten dat men dan in het algemeen geen eenvoudige superpositie dezer effecten zal krijgen. — Het blijkt dat men bij dergelijke problemen tot quantenformules komt, die overgangen vormen tusschen de formules voor „enkelvoudig gestoorde” systemen.

Het berekenen dezer formules is bij het atoommodel van waterstof nogal bewerkelijk, en ik kan dan ook slechts enkele aanwijzingen erover geven. Ter illustratie zij hier echter een probleem ingelascht dat gemakkelijk te behandelen is, en waarop ik gekomen ben door een opmerking van Prof. EHRENFEST¹⁾.

¹⁾ Cf. P. EHRENFEST, Versl. Akad. Amst. XXV, p. 426 of 427, 1916; Ann. d. Phys. 51, p. 343, 1916.

Hierin is het krachtveld van de atoomkern vervangen door een isotroop quasi-elastisch krachtveld, terwijl ter vereenvoudiging de beweging tot twee vrijheidsgraden wordt beperkt. De beweging is hier eveneens exakt periodiek, en de eenige quantenvoorwaarde luidt:

$$\overline{2T}/v = n h \dots \dots \dots (77)$$

Men kan de periodiciteit storen:

- a) door het veld *anisotroop* te maken; dan moeten de beide hoofdtrillingen afzonderlijk gequantiseerd worden.
- b) door loodrecht op het vlak der beweging een magnetisch veld aan te brengen; in dit geval zijn de quantenvoorwaarden:

$$\left. \begin{aligned} \text{moment v. hoef. v. beweging} &= n_2 \frac{h}{2\pi} \\ \int_{\leftrightarrow} p_r dr &= n_1 h \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (78)$$

1) 2)

Indien beide storende invloeden tegelijk aanwezig zijn, is de functie van HAMILTON (ter vereenvoudiging is de massa $m = 1$ gesteld):

$$H = \frac{1}{2} (p_x^2 + p_y^2) + \gamma (p_y x - p_x y) + \frac{1}{2} (x + \gamma^2) x^2 + \frac{1}{2} (\lambda + \gamma^2) y^2 \dots \dots \dots (79)$$

De oplossing luidt, uitgedrukt met behulp van twee hoekvariabelen:

$$Q_1 = \omega_1 t + \varepsilon_1 ; Q_2 = \omega_2 t + \varepsilon_2 ,$$

waar $\pm i \omega_1, \pm i \omega_2$ de wortels zijn van de vergelijking:

$$\omega^4 + \omega^2 (x + \lambda + 4\gamma^2) + x\lambda = 0 \dots \dots \dots (80)$$

$$\left. \begin{aligned} x &= c_1 \cos Q_1 + c_2 \frac{\lambda - \omega_2^2}{2\gamma\omega_2} \sin Q_2 \\ y &= c_2 \cos Q_2 - c_1 \frac{x - \omega_1^2}{2\gamma\omega_1} \sin Q_1 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (81)$$

¹⁾ Verg. EHRENFEST, l.c.
²⁾ Men zou als storing kunnen invoeren een term van den vorm: $A.r^k$ ($k > 2$ of < 0) in de potentieele energie, doch dit maakt de berekening ingewikkelder.

met analoge uitdrukkingen voor p_x en p_y (c_1 en c_2 zijn twee integratieconstanten).

Volgens § 11 zijn de quantenvoorwaarden:

$$\left. \begin{aligned} n_1 h = 2\pi P_1 &= \int_{Q_1=0}^{Q_1=2\pi} (p_x dx + p_y dy) = \\ &= 2\pi c_1^2 \cdot \frac{x^2 + 4x\gamma^2 - 2x\omega_1^2 + \omega_1^4}{8\omega_1\gamma^2} \\ n_2 h = 2\pi P_2 &= 2\pi c_2^2 \cdot \frac{\lambda^2 + 4\lambda\gamma^2 - 2\lambda\omega_2^2 + \omega_2^4}{8\omega_2\gamma^2} \end{aligned} \right\} (82)$$

De energie-formule wordt:

$$\alpha = K(P) = \omega_1 P_1 + \omega_2 P_2 \dots \dots \dots (83)$$

Men kan nu de volgende twee grensgevallen beschouwen:

1) Bij eindige anisotropie verdwijnt het magnetisch veld. Dan wordt:

$$\begin{aligned} x &= c_1 \cos Q_1 ; y = c_2 \cos Q_2 \\ \omega_1 &= \sqrt{x} \quad P_1 = \frac{1}{2} c_1^2 \sqrt{x} \\ \omega_2 &= \sqrt{\lambda} \quad P_2 = \frac{1}{2} c_2^2 \sqrt{\lambda} \end{aligned}$$

De beweging is een superpositie van twee enkelvoudige harmonische trillingen, welke loodrecht op elkaar staan en elk afzonderlijk gequantiseerd zijn.

2) De anisotropie neemt tot nul af, terwijl het magnetisch veld aanwezig blijft. De beide hoofdtrillingen zijn dan cirkulair; bij Q_1 behoort de positieve trilling (linksom-loopend); bij Q_2 de negatieve (rechtsom). De formules worden:

$$\begin{aligned} x &= c_1 \cos Q_1 + c_2 \sin Q_2 \\ y &= c_1 \sin Q_1 + c_2 \cos Q_2 \\ \omega_1 &= \sqrt{x + \gamma^2} + \gamma = \omega_0 + \gamma \quad P_1 = c_1^2 \sqrt{x + \gamma^2} \\ \omega_2 &= \sqrt{x + \gamma^2} - \gamma = \omega_0 - \gamma \quad P_2 = c_2^2 \sqrt{x + \gamma^2} \end{aligned}$$

$$\text{energie} = \alpha = K(P) = \omega_0 (P_1 + P_2) + \gamma (P_1 - P_2).$$

P_1 en P_2 zijn de absolute waarden der momenten van hoeveelheid van beweging van de beide cirkulaire trillingen.

(Had men in dit laatste geval onmiddellijk poolcoördinaten ingevoerd en de fase-integralen gequantiseerd, dan was men op twee intensiteitsconstanten P_1 en P_2 gekomen, die met de boven ingevoerde samenhangen door de formules:

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{1}{2\pi} \int p_r dr = \text{de kleinste der beide grootheden } P_1, P_2; \\ P_2 &= \overset{\leftrightarrow}{p_\varphi} = P_1 - P_2. \\ \text{energie} &= \alpha = \omega_0 (2P_1 + |P_2|) + \gamma P_2. \end{aligned}$$

Deze beide methoden van quantiseering komen dus op hetzelfde neer.)

II. Opmerking over het ZEEMAN-effekt, berekend met inachtname der relativistische korrekties:

Vergelijk: A. SOMMERFELD, Phys. Zeitschr. **17**, p. 495, 1916.

In het volgende zal een berekening gegeven worden welke bruikbaar is voor groote banen, met kleine excentriciteit en kleine helling; in dit geval mag men aannemen dat de relativistische korrekties slechts tot op termen van de eerste orde, de magnetische tot op termen van de tweede orde berekend moeten worden ¹⁾.

Indien men onderstelt dat de kern van het atoom in rust is wordt de funktie van LAGRANGE:

$$L = -mc^2 \left[\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} - 1 \right] + e\varphi - \frac{e}{c} (a_x \dot{x} + a_y \dot{y} + a_z \dot{z}) \dots (84)$$

en de funktie van HAMILTON:

$$H = -e\varphi + mc^2 \left[\sqrt{1 + \frac{1}{m^2 c^2} \left\{ \left(p_x + \frac{e a_x}{c} \right)^2 + (\dots)^2 + (\dots)^2 \right\} - 1} \right]^2 (85)$$

Hierin wordt gesteld:

¹⁾ Bij de grootere banen worden de relativiteitskorrecties kleiner, verg. A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. **51**, p. 54, vgl., 1916, en de boven in § 19 gegeven formules; de magnetische termen der tweede orde worden grooter, zie § 20, II.

Houdt men slechts rekening met de termen v/d eerste orde in de magn veldsterkte, dan krijgt men een eenvoudige superpositie der beide effecten; verg. A. SOMMERFELD, Phys. Zeitschr. l. c.

²⁾ Deze vorm van de funktie van HAMILTON is ook gegeven door G. HERGLOTZ (zie A. SOMMERFELD, Phys. Zeitschr. l. c. p. 498).

Lad. d. Electr. - c

$$\varphi = \frac{E}{r}; a_x = -\frac{M}{2} y; a_y = +\frac{M}{2} x; a_z = 0; \gamma = \frac{e M}{2 m c}$$

waardoor H overgaat in:

$$H = -\frac{e E}{r} +$$

$$+ m c^2 \left[\sqrt{1 + \frac{1}{m^2 c^2} \{ p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + 2 m \gamma (p_y x - p_x y) + m^2 \gamma^2 (x^2 + y^2) \}} - 1 \right] \quad (85a)$$

Op deze funktie wordt de kontakttransformatie (7)–(8), § 17, toegepast, terwijl de wortelvorm tot op den boven aangegeven graad van benadering wordt ontwikkeld; men komt dan tot:

$$H = -\frac{e E}{q_1} + \frac{1}{2 m} \left(p_1^2 + \frac{p_2^2}{q_1^2} \right) - \frac{1}{8 m^3 c^2} \left(p_1^2 + \frac{p_2^2}{q_1^2} \right)^2 + \dots + \gamma p_3 + \frac{m \gamma^2}{2} q_1^2 (\cos^2 q_2 + \frac{p_3^2}{p_2^2} \sin^2 q_2) + \dots \quad (86)$$

Door toepassing der kontakttransformatie (36)–(37), § 19, gaat dit over in:

$$H = -\frac{m c^2 E^2}{2 \mathbf{P}_1^2} - \frac{m e^4 E^4}{8 c^2} \left\{ \frac{4}{\mathbf{P}_1^3 \mathbf{P}_2} - \frac{3}{\mathbf{P}_1^4} \right\} + \gamma \mathbf{P}_3 + \mathbf{S} \dots \quad (87)$$

Hierin stelt \mathbf{S} voor de laatste term van verg. (86):

$\frac{m \gamma^2 q_1^2}{2} (\cos^2 q_2 + \frac{p_3^2}{p_2^2} \sin^2 q_2)$, ontwikkeld in een trigonometrische reeks naar de hoekvariabelen \mathbf{Q}_1 en \mathbf{Q}_2 . Indien men de energie wil berekenen tot op termen van de orde van γ^2 , hebben die termen van \mathbf{S} welke de „snelle variabele” \mathbf{Q}_1 bevatten geen invloed; de termen echter welke alleen de „langzame variabele” \mathbf{Q}_2 bevatten kunnen wel invloed hebben, zoo de middelbare beweging van \mathbf{Q}_2 :

$$\dot{\mathbf{Q}}_2 = \omega_2 = \frac{m e^4 E^4}{2 c^2 \mathbf{P}_1^3 \mathbf{P}_2^2}$$

klein is.

De termen van \mathbf{S} welke \mathbf{Q}_1 niet bevatten zijn:

$$\mathbf{R} = \frac{\gamma^2 \mathbf{P}_1^4}{4 m e^2 E^2} \left[1 + \frac{\mathbf{P}_3^2}{\mathbf{P}_2^2} + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{\mathbf{P}_2^2}{\mathbf{P}_1^2} \right) \left(1 + \frac{\mathbf{P}_3^2}{\mathbf{P}_2^2} \right) + \frac{5}{2} \left(1 - \frac{\mathbf{P}_2^2}{\mathbf{P}_1^2} \right) \left(1 - \frac{\mathbf{P}_3^2}{\mathbf{P}_2^2} \right) \cos 2 \mathbf{Q}_2 + \dots \right] \dots \quad (88)$$

(Bij deze ontwikkeling is afgezien van de relativistische korrektes daar \mathbf{R} reeds de faktor γ^2 heeft; men zou deze desgewenscht in rekening kunnen brengen, wat echter een belangrijke vergrooting van het rekenwerk zou geven.)

Men kan nu de funktie van HAMILTON transformeeren met behulp van de substitutie (53) van § 20, III; daardoor gaat ze over in:

$$H = -\frac{m c^2 E^2}{2 \omega_1^2} - \frac{m e^4 E^4}{8 c^2 \omega_1^4} + \gamma \omega_3 + \frac{\gamma^2 \omega_1^4}{4 m e^2 E^2} \left(1 + \frac{\omega_3^2}{\omega_1^2} \right) + \xi^2 \left\{ \frac{\gamma^2 \omega_1^3}{m e^2 E^2} - \frac{m e^4 E^4}{4 c^2 \omega_1^5} \right\} + \eta^2 \left\{ \frac{\gamma^2 \omega_1 (5 \omega_3^2 - \omega_1^2)}{4 m e^2 E^2} - \frac{m e^4 E^4}{4 c^2 \omega_1^5} \right\} + \dots \quad (89)$$

Deze funktie kan verder behandeld worden op dezelfde wijze als in § 20, II is gedaan. Dit zal hier niet worden uitgewerkt ¹⁾.

III. Opmerking over het STARK-effekt, berekend met inachtname der relativistische korrektes ²⁾.

De funktie van HAMILTON luidt in rechthoekige coördinaten:

$$H = m c^2 \left[\sqrt{1 + \frac{1}{m^2 c^2} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} - 1 \right] - \frac{e E}{r} - e \mathbf{E} z \quad (90)$$

Na toepassing der kontakttransformatie (7)–(8), § 17:

$$H = m c^2 \left[\sqrt{1 + \frac{1}{m^2 c^2} \left(p_1^2 + \frac{p_2^2}{q_1^2} \right)} - 1 \right] - \frac{e E}{q_1} - e \mathbf{E} q_1 \sqrt{1 - \frac{p_3^2}{p_2^2} \sin^2 q_2} \dots \quad (91)$$

of na ontwikkeling tot op termen van de eerste orde in $1/c^2$:

¹⁾ In de coëfficiënten der variabelen ξ^2 en η^2 komen termen voor welke afkomstig zijn van de relativistische korrektes (ontstaan uit den term: $-\frac{m e^4 E^4}{2 c^2 \mathbf{P}_1^3 \mathbf{P}_2}$ van de funktie (87)) en termen welke afkomstig zijn van het magnetisch veld, en vermenigvuldigd zijn met γ^2 .

Deze beide „storingsen” worden hier om zoo te zeggen „door elkaar heen gewerkt”.

²⁾ Cf. A. SOMMERFELD, Phys. Zeitschr. 17, p. 505, 1916.

Het is aan SOMMERFELD niet gelukt het probleem door te rekenen met de methode der faze-integralen.

$$H = -\frac{eE}{q_1} + \frac{1}{2m} \left(p_1^2 + \frac{p_2^2}{q_1^2} \right) - \frac{1}{8m^3 c^2} \left(p_1^2 + \frac{p_2^2}{q_1^2} \right)^2 - eE q_1 \sqrt{1 - \frac{p_3^2}{p_2^2} \sin^2 q_2} \dots \dots \dots (91^*)$$

Door toepassing van de transformatie (36)—(37), § 19, wordt dit:

$$H = -\frac{m e^2 E^2}{2 P_1^2} - \frac{m e^4 E^4}{8 c^2} \left\{ \frac{4}{P_1^3 P_2} - \frac{3}{P_1^4} \right\} + \frac{E P_1^2}{m E} \sqrt{1 - \frac{P_3^2}{P_2^2}} \left\{ \frac{3}{2} \sqrt{1 - \frac{P_2^2}{P_1^2} \sin^2 \alpha_2} + \sum_k B_k \sin(\alpha_2 + k \alpha_1) \right\} \dots \dots \dots (92)$$

Bij de verdere behandeling hiervan kan men twee gevallen onderscheiden:

a) Het elektrisch veld **E** is zeer zwak, zoodat:

$$\frac{E P_1^2}{m E} \cdot \frac{1}{\omega_2} \dots \dots \dots (93)$$

($\omega_2 = \frac{m e^4 E^4}{2 c^2 P_1^3 P_2^2}$ = middelbare beweging van α_2 in eerste benadering) klein is ten opzichte van P_2 (b.v.: $E < 10^{-3} E. S. E.$).

Dan kan men de met **E** vermenigvuldigde storingstermen in (92) behandelen volgens de methode van DELAUNAY; en men komt tot het resultaat:

De formule voor de energie is — bij verwaarloozing van termen welke met E^2 , enz., vermenigvuldigd zijn — dezelfde als men vindt voor $E = 0$.

M. a. w.: Het STARK-effekt is in eerste orde nul.

b) Indien het elektrisch veld sterk is, zoodat de door (93) gegeven verhouding niet verwaarloosd mag worden tegenover P_2 , moet men zijn toevlucht nemen tot dergelijke substituties als toegepast zijn in § 21, Opmerking.

Deze berekening — welke overeenkomst vertoont met de boven onder II uitgevoerde — zal hier worden weggelaten.

§ 24. OPMERKING OVER HYPERBOLISCHE BEWEGINGEN¹⁾.

Over de door EPSTEIN gevolgde methode voor het opstellen van quantenformules voor de hyperbolische bewegingen is reeds gesproken in § 15, b).

Ter herinnering zij hier vermeld dat de door EPSTEIN ingevoerde quantenformules luiden:

$$2 \int dr (p_r - p_\infty) = n' h; \quad p_\varphi = n \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (94)$$

waar p_∞ de waarde van p_r is voor $r = \infty$, terwijl de integratie uitgestrekt is over het geheele interval waarin de functie $p_r(r)$ reëel is²⁾.

EPSTEIN vindt voor de energie der hierdoor bepaalde quantenbewegingen:

a) wanneer rekening gehouden wordt met de relativistische korrekties:

$$\alpha = m c^2 \left[\sqrt{1 + \frac{A^2}{R^2}} - 1 \right] \dots \dots \dots (95)$$

waarin:

$$R^2 = \frac{\pi^2}{4} \left\{ n \sqrt{1 - \frac{A^2}{n^2}} + n' \right\}^2 - n^2 \dots \dots \dots (96)$$

en:

$$A = \frac{2 \pi e E}{h c} \dots \dots \dots (97)$$

b) wanneer men deze korrekties verwaarloost:

$$\alpha_0 = \frac{2 \pi^2 m e^2 E^2}{h^2 R_0^2} \dots \dots \dots (95^*)$$

waarin:

¹⁾ P. S. EPSTEIN, Ann. d. Phys. 50, p. 815 - 840, 1916.

²⁾ P. S. EPSTEIN, l. c. p. 820, vgl.

Zie speciaal fig. 1 en 2 op p. 823 en 824.

$$R_0^2 = \frac{\pi^2}{4} (n + n')^2 - n^2 \dots \dots \dots (96^*)$$

EPSTEIN past deze formules toe op de theorie van het foto-elektrisch effect, en op de theorie der beta-stralen.

Hierover zij het volgende vermeld:

1) *Foto-elektrisch effect.*

Zij α_e de (negatieve) energie van het elektron wanneer het op een elliptische baan loopt; α_h de (positieve) energie behorende bij een hyperbolische baan.

Dan neemt EPSTEIN aan dat indien op het atoom licht valt van een frequentie ν welke voldoet aan:

$$h \nu \geq \alpha_h - \alpha_e \dots \dots \dots (98)$$

het elektron uit de elliptische baan met energie α_e in de hyperbolische baan met energie α_h geworpen kan worden.

Het elektron vliegt dan uit het atoom met de energie α_h , en kan tegen een potentiaal oploopen, gegeven door:

$$V = \frac{\alpha_h}{e} = \frac{13,52}{R_0^2} \text{ Volts } ^1) ^2) \dots \dots \dots (99)$$

Voor de toepassing hiervan op waterstof wordt naar het artikel van EPSTEIN verwezen.

2) Wat de *beta-stralen* betreft tracht EPSTEIN met behulp van de formule (95) de homogene groepen van beta-stralen te verklaren, welke men bij verschillende radioactieve stoffen heeft waargenomen ³⁾. Hierbij wordt aangenomen dat de uit de kern komende beta-deeltjes slechts langs een der hyperbolische banen het atoom kunnen verlaten ⁴⁾.

Zie verder het artikel van EPSTEIN.

¹⁾ Cf. P. S. EPSTEIN, l. c. p. 828, 829, vgl.

²⁾ Men vergelijkte in verband hiermee beneden § 34. f).

³⁾ Zie literatuur bij: E. RUTHERFORD, Radioaktive Substanzen, enz. (MARX Handbuch II), p. 208, vgl., p. 552; en bij P. S. EPSTEIN, l. c. p. 833.

⁴⁾ Het zij vergund hier de volgende opmerking te maken: Zouden de radioactieve transformaties misschien beschouwd moeten worden als het overspringen der elektronen in de kern uit de eene quantenbeweging in de andere? Men zou kunnen onderstellen dat deze elektronen twee typen van quantenbewegingen kunnen uitvoeren: a) in of vlak om de kern, waarvan zoo goed als niets bekend is, en b) hyperbolische bewegingen. Bij een beta-transformatie zou dan de beweging van het type a) in het type b) overslaan.

§ 25. OPMERKING OVER DE VERSCHUIVING VAN SPEKTRAALLIJNEN DOOR DRUK.

Indien men het spektrum van een damp onder hooge drukking waarneemt worden de spektraallijnen in het algemeen verplaatst; gewoonlijk krijgen ze een verschuiving naar de *roode* zijde van het spektrum ¹⁾.

In de klassieke theorie heeft men dit soms verklaard door te veronderstellen dat de binding van een elektron aan een bepaald atoom verzwakt werd door de aantrekking der omringende atomen; de frequentie der trillingen van het elektron werd dan kleiner, waardoor de uitgezonden spektraallijnen naar het rood verschoven ²⁾.

Op een dergelijke wijze zou men een verklaring kunnen geven op grond der formules van de quantentheorie. Het volgende wordt meegedeeld als een vluchtige schets hiervan.

Aangenomen wordt dat het elektrische veld, veroorzaakt door de omringende atomen een potentiaal heeft, die naar opklimmende machten van r (de afstand van het elektron tot de atoomkern, waarbij het behoort) kan worden ontwikkeld. De totale potentiaal van het veld is dan:

$$V = + \frac{E}{r} + \sum_0^{\infty} A_i r^i \dots \dots \dots (I)$$

en de funktie van HAMILTON:

¹⁾ Zie b.v. H. M. KONEN, Das Leuchten der Gase und Dämpfe, Braunschweig 1913, p. 310.

De grootte der verschuiving houdt verband met de spektraalreeksen, terwijl bij bandenspektra zeer ingewikkelde betrekkingen optreden.

De verschuiving schijnt bepaald te worden door de *totale druk* van het gas, niet door de partieele druk van de damp waarvan men het spektrum onderzoekt.

Grootte-orde der verschuiving: bij ijzer is $\Delta \lambda = \frac{\lambda}{4000} \times 2,3 \hat{A}.E.$ per atmosfeer (F. KAYSER, Handb. d. Spektroskopie).

De waterstoflijnen $H\alpha, H\beta, H\gamma, H\delta$ worden in een vlamboog door druk zeer sterk verbreed, ongeveer evenredig met de druk en met de derde of vierde macht der frequentie. De verschuiving is hier niet te meten.

²⁾ Zie b.v. CAMPBELL, Moderne Elektrizitätslehre (Duitsche vertaling door U. MEYER, Dresden-Leipzig 1913), bl. 213.

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\varphi^2}{r^2} \right) - \frac{eE}{r} - e \sum A_i r^i \quad (II)$$

De quantenvoorwaarden kunnen worden ingevoerd met behulp van de faze-integralen; men krijgt dan:

$$p_\varphi = P_2 = n_2 \frac{h}{2\pi} \quad (III)$$

$$\int_{\leftrightarrow} p_r dr = \int_{\leftrightarrow} dr \sqrt{2m\alpha + \frac{2meE}{r} - \frac{p_\varphi^2}{r^2} + 2me \sum A_i r^i} = 2\pi P_1 = n_1 h \quad (IV)$$

De coëfficiënten A_i worden als zeer klein beschouwd, zoodat de kwadraten en hoogere machten ervan verwaarloosd mogen worden; men kan dan in vergelijking (IV) de wortelvorm ontwikkelen. Door de integraties uit te voeren komt men tot:

$$P_1 = + \frac{meE}{\sqrt{-2m\alpha}} - |P_2| - \sum_0^\infty A_i \cdot B_i(P_1, P_2) \quad (V)$$

In de coëfficiënten B_i is α vervangen door de eerste benadering:

$$\alpha_0 = - \frac{me^2 E^2}{2(P_1 + |P_2|)^2} \quad (VI)$$

Deze coëfficiënten B_i zijn allen *positief*²⁾.

Uit (V) leidt men tenslotte de energie-vergelijking af:

1) Uit de onderstelling omtrent den potentiaal van het krachtveld volgt direkt dat de baan in een *plat vlak* ligt. Het is dus niet noodig drie coördinaten in te voeren. (Deed men dit wel, dan zou men in het eindresultaat een hoekvariabele krijgen — de lengte van de klimmende knoop van het baanvlak — welke de middelbare beweging *nul* heeft.)

2) De coëfficiënten B_i zijn gegeven door de integralen:

$$B_i = \int_{\leftrightarrow} dr \frac{me r^{i+1}}{\sqrt{2m\alpha r^2 + 2meEr - P_2^2}} \quad (Va)$$

Hierin is r steeds *positief* (r ligt tusschen twee pos. wortels ingesloten); dr heeft steeds hetzelfde teeken als de wortelvorm.

Opmerking. Met betrekking tot de grenzen der integralen (Va) voor de berekening van B_i vergelijk men:

A. SOMMERFELD, Phys. Zeitschr. 17, p. 504, 1916.

$$\alpha = - \frac{me^2 E^2}{2(P_1 + |P_2|)^2} - \sum_0^\infty A_i \cdot C_i(P_1, P_2) \quad (VII)$$

waarin de coëfficiënten C_i allen *positief* zijn, en in het algemeen met toenemende waarden van P_1 en P_2 aangroeien.

De eersten dezer coëfficiënten zijn:

$$\left. \begin{aligned} C_0 &= e \\ C_1 &= \frac{3P_1^2 + 6P_1|P_2| + 2P_2^2}{2mE} \\ C_2 &= \frac{(P_1 + |P_2|)^2 (5P_1^2 + 10P_1|P_2| + 2P_2^2)}{2m^2 e E^2} \end{aligned} \right\} \text{enz.} \quad (VIII)$$

Speciaal voor cirkelvormige banen ($P_1 = 0$) wordt de formule voor de energie:

$$\alpha = - \frac{me^2 E^2}{2P_2^2} - \sum_0^\infty e A_i \left(\frac{P_2^2}{meE} \right)^i \quad (IX)$$

Gaat men van de formule voor de energie over op de spektraalformule, dan vindt men:

$$\nu = \nu_0 - \Delta \nu \quad (X)$$

waar ν_0 de lijnen der gewone reeksen geeft (zie § 17), en $\Delta \nu$, zoo de A_i positief zijn (aantrekking door de omringende molekulen), een *positief* bedrag is, dat de verschuiving van de lijnen naar de *roode* kant van het spektrum bepaalt.

Voor cirkelvormige banen is de volledige spektraalformule:

$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^2 E^2}{h^3} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right) - \sum_1^\infty e A_i \frac{(n')^{2i} - (n'')^{2i}}{m^i e^i E^i} \quad (XI)$$

n' heeft betrekking op de oorspronkelijke baan; n'' op de eindbaan; dus is $n' > n''$.

De verschuiving neemt toe met het rangnummer der lijn in de reeks.

De grootte der verschuiving hangt af van de grootte der coëfficiënten A_i .

HOOFDSTUK IV.

SYSTEMEN MET MEERDERE ELEKTRONEN.

§ 26. ALGEMEENE BESCHOUWINGEN.

De in het vorige hoofdstuk besproken problemen hebben bijna alle betrekking op een zeer speciaal geval van het vraagstuk der atoomstructuur: nl. de beweging van één enkel elektron om een atoomkern. De verkregen resultaten kunnen voor het meerendeel slechts worden toegepast op waterstof en positief geladen helium; bij andere elementen kunnen ze in enkele gevallen als een eerste benadering dienen.

Het is natuurlijk van het grootste belang dat ook de bewegingen van elektronen in ingewikkelder systemen bestudeerd worden; eerst hierdoor kan men hopen een inzicht te krijgen in den bouw der atomen, en in het periödiek systeem en de vele daarmee samenhangende vraagstukken.

De studie van deze systemen met meerdere elektronen biedt echter buitengewoon groote moeilijkheden; er is ook nog betrekkelijk weinig over onderzocht, terwijl het karakter dezer onderzoekingen geheel anders is dan dat van die welke op waterstof betrekking hebben. Een algemeene berekening der bewegingen zooals in hoofdstuk III voor een enkel elektron gegeven werd, is voor een systeem met meerdere elektronen tot nog toe onmogelijk: men heeft hier te doen met problemen der beweging van n lichamen, waarvan de oplossing nog niet gevonden is. Ook omtrent het algemeene karakter der oplossingen (vooral wat betreft de stabiliteit) is zoo goed als niets bekend ¹⁾.

¹⁾ Bij de elektronenbeweging is de moeilijkheid in sommige opzichten nog grooter dan bij de astronomische problemen:

Men moet zich hier tevreden stellen met partikuliere oplossingen der bewegingsvergelijkingen; hierbij komen in de eerste plaats in aanmerking de z.g. „periodieke soluties” en de soluties in de nabijheid hiervan, welke ook voor de theorie der planetenbeweging van zoo groot gewicht zijn ¹⁾.

Zeer belangrijk is de vraag naar de **stabiliteit** der bewegingen. Men kan de stabiliteit van uit twee verschillende gezichtspunten beschouwen, welke als volgt gekarakteriseerd kunnen worden:

(1) in aansluiting aan H. POINCARÉ, *Mécanique Céleste* III, p. 141:

Bewegingen heeten stabiel indien aan de volgende voorwaarden is voldaan:

a) geen der elektronen verwijderd zich tot in het oneindige;
b) geen der elektronen valt op de kern; m. a. w. de afstand kern—elektron kan niet beneden een zekere eindige grenswaarde dalen;

c) het systeem passeert een onbegrensd aantal malen willekeurig dicht langs de oorspronkelijke ligging ²⁾.

(2) Men kan vragen naar de stabiliteit van een partikuliere oplossing (welke oplossing zelve stabiel is in bovengenoemden zin) tegenover *kleine storingen* der beweging.

Als definitie van stabiliteit kan men hier gebruiken: een oplossing is stabiel tegenover storingen, indien de gestoorde baan zich nergens onbegrensd ver van de ongestoorde verwijderd ³⁾.

a) De massa's van de elektronen zijn wel zeer klein t.o. van de massa van het centrale lichaam, maar de ladingen die de onderlinge krachten bepalen zijn van dezelfde orde van grootte als de lading van de kern.

b) Vermoedelijk is de moeilijkheid ook grooter doordat de elektronen onderling elkaar *afstooten*. (Vergelijk in verband hiermee ook een opmerking van J. W. NICHOLSON, *Phil. Mag.* **27**, p. 546, 1914).

¹⁾ Vergelijk b.v. E. T. WHITTAKER, *Anal. Dynamics*, p. 386.

²⁾ Is alleen aan (1), c) voldaan, dan heeft men „stabilité à la Poisson” (zie POINCARÉ, l.c.). Dit treedt op als in de reeksontwikkelingen voor de coördinaten termen van den vorm: $a. t. \sin(b. t + \varepsilon)$ voorkomen.

³⁾ Over de verschillende definities van de stabiliteit van een bepaalde oplossing tegenover storingen vergelijk men: KLEIN-SOMMERFELD, *Theorie des Kreisels*, p. 343, vgl. Als strenge definitie geven zij: Een beweging is stabiel in den zin van (2) als ze overeenstemt met de limiet waartoe de gestoorde beweging nadert, indien de storing onbegrensd afneemt (l.c. p. 350).

Omtrent de definitie van stabiliteit met behulp van de „karakteristieke exponenten” vergelijk men: WHITTAKER, l.c. p. 400; H. POINCARÉ, l.c. I. Zie ook, beneden, bl. 141.

Het is duidelijk dat de bewegingen der elektronen in een atoom stabiel moeten zijn in den zin van definitie (1), opdat men van een stationnaire bewegingstoestand kan spreken. In de tweede plaats komt dan in aanmerking of deze bewegingen stabiel zijn tegenover kleine storingen.

De in hoofdstuk III beschouwde problemen bezitten een algemeene klasse van oplossingen (approximatief te karakteriseeren door de negatieve waarde van de totale energie) welke stabiel zijn in den zin van definitie (1) ¹⁾. Deze oplossingen vullen in de ruimte der integratiekonstanten een $2f$ -dimensionaal gebied van eindige grootte continu, zoodat alle oplossingen in de nabijheid van een stabiele oplossing eveneens stabiel zijn. Hieruit volgt dat elke oplossing ook stabiel is in den zin van definitie (2).

Bij het probleem der beweging van n elektronen kan men geen dergelijke algemeene groepen van oplossingen aangeven welke in den zin van (1) stabiel zijn; men kent slechts enkele particuliere periodieke soluties.

De meest onderzochte hiervan is de volgende ²⁾:

Alle elektronen (aantal = s) staan op onderling gelijke afstanden langs een cirkel om de kern, en loopen met dezelfde hoeksnelheid ω rond. Tusschen de straal van de ring R , de lading van de kern $E = Ze$ en de hoeksnelheid ω bestaat de betrekking:

$$\frac{e^2}{R^2} \{Z - \sigma_s\} = m \omega^2 R \dots \dots \dots (1)$$

waarin:

$$\sigma_s = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^{i=s-1} \operatorname{cosec} \frac{\pi i}{s} \dots \dots \dots (2)$$

¹⁾ De in § 21 vermelde rechtlijnige „Pendelbahnen” voldoen naar het schijnt niet aan (1), *b*). Deze banen zijn echter nog bijna niet onderzocht.

²⁾ Deze oplossing is bestudeerd door: H. NAGAOKA, Phil. Mag. **7**, p. 445, 1904; J. W. NICHOLSON, Monthly Notices Roy. Astr. Soc. **72**, p. 49, 139, 677, 729 (1911/12); **74**, p. 204, 425, 486 (1913/14); N. BOHR, Phil. Mag. **26**, p. 1, 476, 1913; L. FÖPPL, Phys. Zeitschr. **15**, p. 707, 1914. Bovendien zijn ze reeds door J. J. THOMSON onderzocht in verband met het door hem uitgewerkte atoommodel, Phil. Mag. **7**, p. 237, 1904.

(Volgens NICHOLSON heeft NAGAOKA eenige fouten in zijn berekeningen gemaakt. Cf. J. W. NICHOLSON, Monthly Not. **72**, p. 687, 1911/12).

³⁾ Zie voor de waarden van σ_s een tabel bij N. BOHR, l. c.

⁴⁾ Andere periodieke soluties.

(1) Alle elektronen staan steeds op onderling gelijke afstanden van elkaar en op gelijke afstanden van de kern; ze beschrijven onder invloed van de resul-

Men heeft de stabiliteit dezer oplossing tegenover kleine storingen onderzocht, en gevonden dat, indien men tenminste dit probleem volgens de klassieke mechanika mag behandelen, ze *instabiel* is voor $s > 1$.

Deze onderzoekingen zullen in § 27 kort besproken worden.

Behalve het geval dat alle elektronen op één cirkel loopen zijn ook onderzoekingen gedaan over de beweging van meerdere ringen van elektronen, doch deze hebben alle een meer kwalitatief karakter ¹⁾.

Opmerkingen over de invoering der quantenvoorwaarden.

In verband met hetgeen over de berekening der banen is gezegd, is het duidelijk dat de quantenvoorwaarden niet op een zoo algemeene manier kunnen worden ingevoerd als in hoofdstuk II en III is gedaan, temeer daar niet bekend is in hoeverre de banen quasi-periodiek (stabiel in den zin van def. (1)) zijn. Men moet hier dus genoeg nemen met speciale onderstellingen.

NICHOLSON en BOHR ²⁾ hebben voor de bovengenoemde bewe-

teerende attractie $e^2 (Z - \sigma_s) / r^2$ allen elliptische banen, welke banen kongruent zijn, en door een draaiing van $2\pi/s$ om de kern uit elkaar afgeleid kunnen worden, terwijl de elektronen op overeenkomstige punten dezer ellipsen staan. Cf. N. BOHR, Phil. Mag. **26**, p. 21, 1913; J. W. NICHOLSON, Phil. Mag. **27**, p. 557, 1914.

(2) J. W. NICHOLSON heeft periodieke oplossingen gegeven waar de elektronen in verschillende vlakken rondloopen. Monthly Notices **74**, p. 434, 1914; Phil. Mag. **27**, p. 560, 1914. (Zie fig. 6, bl. 153).

Deze periodieke oplossingen vertoonen eenige analogie met de periodieke oplossingen van LAPLACE voor het drielichamen-probleem (verg. WHITTAKER, Anal. Dyn. p. 390).^a

¹⁾ N. BOHR, Phil. Mag. **26**, p. 483, 1913; J. W. NICHOLSON, Phil. Mag. **27**, p. 541, vgl., 1914. Voor het THOMSON-model: J. J. THOMSON, Phil. Mag. **7**, p. 253, vgl., 1904.

Een speciaal probleem is door SOMMERFELD uitgewerkt met het oog op de theorie der spektra: dicht om de kern beweegt zich een ring van n elektronen, waarvan het elektrisch veld op grooten afstand vervangen mag worden door dat van een gelijkmatig elektrisch geladen ring. In het veld van de kern en van deze ring beweegt zich één enkel elektron. Dit probleem heeft, zoo men de beweging van de ring als onveranderlijk gegeven beschouwt, groote analogie met de in III besprokene, en kan op dezelfde wijze behandeld worden. Het is aan SOMMERFELD gelukt hiermee de spektraalformules van RYDBERG en van RITZ af te leiden (Sitz. Ber. Bayr. Akad. p. 131, 1916). (Zie § 28).

²⁾ J. W. NICHOLSON, Monthly Notices **72**, p. 679, 1912; **74**, p. 215, 429, 1914; N. BOHR, Phil. Mag. **26**, p. 24, 1913.

ging van s elektronen in een cirkel de voorwaarde ingevoerd dat het moment van hoeveelheid van beweging van elk elektron een geheel veelvoud is van $\frac{h}{2\pi}$:

$$p_\varphi = m r^2 \dot{\varphi} = m R^2 \omega = n \frac{h}{2\pi} \quad (3)$$

In den normalen toestand is $n = 1$.

Door de invoering dezer voorwaarde is de absolute grootte van het systeem vastgelegd.

Zooals boven reeds is opgemerkt, is deze oplossing niet stabiel, speciaal tegenover storingen in het baanvlak. BOHR heeft nu het vermoeden uitgesproken dat voor de berekening dezer stabiliteitsproblemen de klassieke mechanika niet meer geldig zou zijn, en dat ook hier de quantenvoorwaarden een rol zouden spelen, in dien zin dat slechts storingen kunnen optreden welke de quantenvoorwaarden onveranderd laten ²⁾.

¹⁾ *Opmerking.*

De beweging van het systeem is exakt periodiek; men zou dus in aansluiting aan § 14, slot (form. 11) als quantenvoorwaarde kunnen invoeren:

$$\overline{2T}'_v = n_1 \cdot h$$

Nu is: $\overline{2T} = 2T = s \cdot p_\varphi \cdot \dot{\varphi} = s \cdot p_\varphi \cdot \omega ; v = \frac{\omega}{2\pi}$

dus: $s \cdot p_\varphi = n_1 \cdot \frac{h}{2\pi}$

BOHR neemt steeds: $n_1 =$ geheel veelvoud van $s = n \cdot s$. (NICHOLSON doet dit niet altijd: cf. Monthly Notices 72, p. 680, 1912.) De vraag rijst of dit noodzakelijk is? Als tegenvoorbeelden zou men kunnen aanvoeren:

1) bij het probleem van de beweging van een elektron om een niet vaststaande kern (§ 18) quantiseert men het totale moment van hoeveelheid van beweging van kern plus elektron, en niet dat van elk afzonderlijk.

2) In de theorie der soortelijke warmte van vaste lichamen (EINSTEIN, DEBYE, e.a.) quantiseert men elke hoofdtrilling van het atoomraster in overeenstemming met de formule van PLANCK (energie/frequentie = $n \cdot h$) zonder de voorwaarde in te voeren dat n een veelvoud moet zijn van het aantal atomen in het raster (dit laatste zou tot geheel afwijkende resultaten voeren). [Zie ook opmerking 6 bij § 36.]

²⁾ N. BOHR, Phil. Mag. 26, p. 1, vgl., 1913.

Bij het bovenstaande probleem zou dan elk elektron steeds hetzelfde moment van hoeveelheid van beweging:

$$p_\varphi = m r^2 \dot{\varphi} = \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (3^*)$$

moeten behouden. Voert men dit als een kinematische relatie in, dan blijkt in een aantal gevallen de instabiliteit te verdwijnen ¹⁾.

Zoodra men echter de quantenvoorwaarden op deze manier gaat gebruiken, komt men voor vele moeilijkheden te staan, waarvan de oplossing nog niet gevonden is. Vooral doet zich hier het gemis aan een algemeen grondprincipe gevoelen, zoodat er groote onzekerheid is omtrent den te volgen weg.

In verband hiermee kan het misschien van nut zijn nog eens de in hoofdstuk II en III behandelde systemen te beschouwen. Bij deze systemen was ondersteld dat men een groep van oplossingen kende welke stabiel zijn in den zin van def. (1); elke dezer oplossingen is stabiel in den zin van def. (2). De stabiliteit bestaat hier dus onafhankelijk van de quantenvoorwaarden (inderdaad werd geëischt dat de bewegingen stabiel waren opdat de quantenvoorwaarden konden worden ingevoerd).

Men kan nu bij deze systemen de voorwaarde invoeren: slechts die bewegingen zijn mogelijk welke aan de quantenvoorwaarden voldoen.

De bewegingen zijn gekarakteriseerd door de $2f$ integratiekonstanten $P_1 \dots P_f \varepsilon_1 \dots \varepsilon_f$ (zie § 10); door de quantenvoorwaarden zijn $P_1 \dots P_f$ vastgelegd, dus kunnen slechts de fazekonstanten $\varepsilon_1 \dots \varepsilon_f$ veranderen. De kleine trillingen van het systeem om een bepaalden bewegingstoestand zijn derhalve in deze onderstelling:

$$\left. \begin{aligned} \delta P_1 = \delta P_2 = \dots \delta P_f = 0 \\ \delta Q_1 = \text{konstante} \\ \delta Q_2 = \text{konstante} \\ \dots \dots \dots \\ \delta Q_f = \text{konstante} \end{aligned} \right\} \dots (4)$$

(N.B.: $\delta \dot{Q}_1 = \dots \delta \dot{Q}_f = 0$).

Het systeem blijkt *indifferent* te zijn tegenover de nog toegelaten storingen.

¹⁾ L. FÖPPL, Phys. Zeitschr. 15, p. 707, 1914. Deze „verbindingsvergelijking” (kinematische relatie) heeft een *niet-holonom* karakter. (Over trillingen van niet-holonome systemen zie men: WHITTAKER, Anal. Dynamics, p. 221).

Indien men te doen heeft met een geval van ontarding zou men slechts de $f-\lambda$ gequantiseerde \mathbf{P} 's kunnen vasthouden. Dan zijn de trillingen:

$$\left. \begin{aligned} \delta \mathbf{P}_1 &= \delta \mathbf{P}_2 = \dots = \delta \mathbf{P}_{f-\lambda} = 0 \\ \delta \mathbf{P}_j &= \text{konstante } (j = f-\lambda + 1 \dots f) \\ \delta \mathbf{Q}_k &= \text{konstante } (k = 1 \dots f) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (5)$$

Ook in dit geval is het systeem indifferent tegenover de toegelaten storingen¹⁾.

(Voorbeeld: Bij de elliptische beweging van een elektron om een atoomkern is alleen de groote as van de baan vastgelegd; elke naburige baan met dezelfde groote as kan opgevat worden als een kleine trilling om deze baan.)

Bij het probleem van de beweging van s elektronen in een periodieke baan om de kern kan men zich nu ook denken dat slechts die storingen toegelaten zijn welke de ingevoerde quantenvoorwaarden onveranderd laten. Men komt dan echter onmiddellijk op de vraag: welke zijn de ingevoerde quantenvoorwaarden? Is (speciaal voor het bovenstaande probleem der beweging in een cirkel) de voorwaarde (3) of (3*) de eenige, of moet men niet even goed de voorwaarde dat de baan een cirkel is, en dat ze in een plat vlak ligt, als quantenvoorwaarden opvatten van den vorm:

$$\left. \begin{aligned} \int p_r dr &= 0 \\ \int p_z dz &= 0 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (6)$$

(voor elk elektron).

Dan zouden de trillingen nog meer beperkt worden dan door de voorwaarde van BOHR gedaan wordt, en het zou niet onmogelijk zijn zooveel quantenvoorwaarden in te voeren dat voor de nog toegelaten storingen het systeem indifferent is evenals boven.

Om deze kwestie nog eenigszins nauwkeuriger te onderzoeken kan men als volgt te werk gaan:

Aangenomen men kent een partikuliere periodieke solutie der bewegingsvergelijkingen. Dan kan men met behulp van een door

¹⁾ Hiermee hangt samen dat de toegelaten storingen de energie onveranderd laten.

POINCARÉ¹⁾ gegeven methode de soluties in de nabijheid hiervan onderzoeken. Zij de periodieke solutie:

$$q_i = \varphi_i(t); p_i = \psi_i(t) \dots \dots \dots (7)$$

waar φ_i en ψ_i periodieke functies van t zijn met de periode: $T = \frac{2\pi}{\omega}$. De naburige oplossingen hebben dan den vorm:

$$\left. \begin{aligned} q_i &= \varphi_i(t) + \sum_1^{2f} c_k e^{\alpha_k t} S_{ik} \\ p_i &= \psi_i(t) + \sum_1^{2f} c_k e^{\alpha_k t} S_{ik}^* \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (8)$$

Hierin zijn $c_1 \dots c_{2f}$ integratiekonstanten (welke de amplituden en fazen der storingen bepalen); $\alpha_1 \dots \alpha_{2f}$ zijn de z.g. „karakteristieke exponenten” welke functies zijn van de parameters die de periodieke solutie bepalen, doch onafhankelijk zijn van de c 's. De S_{ik} en S_{ik}^* zijn periodieke functies van t , met de periode T .

POINCARÉ heeft aangetoond dat indien de bewegingsvergelijkingen een kanonisch systeem vormen, en indien de functie van HAMILTON de tijd t niet expliciet bevat — wat in het beschouwde probleem ondersteld wordt — de karakteristieke exponenten twee aan twee gelijk en tegengesteld zijn, en dat één paar gelijk nul is²⁾.

Aangenomen is verder dat de paren van karakteristieke exponenten verschillend zijn³⁾.

De voorwaarde voor de stabiliteit van de beschouwde periodieke solutie (de „solution génératrice”) tegenover storingen is dat alle karakteristieke exponenten zuiver imaginair moeten zijn.

(1) Ondersteld wordt vooreerst dat dit het geval is, zoodat de „solution génératrice” stabiel is.

Indien men (in overeenstemming met het hierboven opgemerkte) aanneemt dat $\alpha_k = -\alpha_{k+f} = \omega_k \sqrt{-1}$, en dat $\alpha_1 = \alpha_{f+1} = 0$ is, kan men stellen:

$$\left. \begin{aligned} Q_1 &= \omega t + \text{konstante} \\ Q_k &= \omega_k t + \text{konstante } (k = 2 \dots f) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (9)$$

¹⁾ H. POINCARÉ, Mécanique Céleste I, p. 162, vgl.

Zie ook: WHITTAKER, Anal. Dynamics, p. 400.

²⁾ Er is dus steeds een storing waar tegenover het systeem indifferent is.

³⁾ Indien dit niet het geval is krijgt men termen van den vorm: $ta \cdot e^{\alpha t} \cdot S$.

In de formules (8) kan men de exponentieele funkties van t vervangen door goniometrische funkties van de Q 's; ze zijn dan in den vorm te schrijven:

$$\left. \begin{aligned} q_i &= \sum_{-\infty}^{+\infty} A_m^i \left\{ \frac{\cos}{\sin} \right\}^m Q_1 + \\ &+ \sum_{k=2}^f \gamma_k \sum_{-\infty}^{+\infty} B_{km}^i \left\{ \frac{\cos}{\sin} \right\}^m (m Q_1 + Q_k) \\ p_i &= \sum_{-\infty}^{+\infty} (A_m^i)^* \left\{ \frac{\cos}{\sin} \right\}^m Q_1 + \\ &+ \sum_{k=2}^f \gamma_k \sum_{-\infty}^{+\infty} (B_{km}^i)^* \left\{ \frac{\cos}{\sin} \right\}^m (m Q_1 + Q_k) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (10)$$

Het eerste stuk van de rechterleden dezer vergelijkingen bevat de funkties q_i en ψ_i , en de storing waartegenover het systeem indifferent is; de $(f-1)$ reeksen van het tweede stuk bevatten de overige storingen. De konstanten γ_k bepalen de amplituden der storingen; deze worden verondersteld klein te zijn, evenals boven met de c_k het geval was. De grootheden A, A^*, B, B^* zijn konstante funkties van de parameters der oorspronkelijke periodieke oplossing.

Men kan nu in overeenstemming met de in hoofdstuk II besproken principes de Q 's als hoekvariabelen opvatten, en de grootheden invoeren:

$$P_k = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} dQ_k \sum_i p_i \frac{\partial q_i}{\partial Q_k} \dots \dots \dots (11)$$

(zie § 11). Dan is het duidelijk dat $P_k (k=2 \dots f)$ gelijk is aan $(\gamma_k)^2$ maal een funktie van de parameters der „solution génératrice”; terwijl in P_1 de γ 's alleen als kwadraten $(\gamma_k)^2$ voorkomen, tezamen met deze parameters.

Men zou nu als quantenvoorwaarden kunnen invoeren:

$$P_k = n_k \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (12)$$

De quantengetallen $n_2 \dots n_f$ bepalen de amplituden der kleine trillingen om de „solution génératrice”. Deze zelf is gekarakte-

riseerd door: $n_2 = n_3 = \dots n_f = 0$, terwijl de grootte van de baan vastgelegd wordt door n_1 ¹⁾.

Drukt men de energie uit als funktie van de P 's, dan krijgt men een formule van den vorm:

$$\alpha = K(P) = K_0(P_1) + \sum_2^f \omega_k P_k^2) \dots \dots \dots (13)$$

waar:

$$\frac{\partial K_0}{\partial P_1} = \omega.$$

Uitgedrukt als funktie der quantengetallen:

$$\alpha = \alpha_0(n_1) + \sum_2^f \omega_k(n_1) \cdot n_k \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (13a)$$

In dit geval is de quantiseering van het systeem tenminste principieel uitvoerbaar.

Stelt men nu evenals boven de voorwaarde dat slechts die storingen toegelaten zijn welke de quantenvoorwaarden onveranderd laten, dan zijn in de onmiddellijke nabijheid der oorspronkelijke periodieke solutie geen kleine trillingen mogelijk, behalve de indifferente storing:

$$\left. \begin{aligned} \delta P_1 &= 0 \\ \gamma_2 = \gamma_3 = \dots \gamma_k &= 0 \\ \delta Q_1 &= \text{konstante} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (14)$$

Pas op „groteren afstand” hiervan krijgt men de bewegingen waarvoor:

¹⁾ Men dient hierbij na te gaan of bij een bepaalde waarde van P_1 (b.v. $n_1 \frac{h}{2\pi}$) voor $P_k =$ b.v. $\frac{h}{2\pi} (k=2 \dots f)$ de amplituden γ_k der storingen voldoende klein zijn tegenover de bewegingen in de oorspronkelijke oplossing.

Is dit niet het geval, dan zou men de variatie-vergelijkingen welke voor de afleiding der naburige soluties dienen (cf. POINCARÉ, l. c. en WHITTAKER, l. c.) tot op hogere machten van de storingen moeten ontwikkelen om nauwkeuriger oplossingen te krijgen. De reeksen (10) worden dan minder eenvoudig: er komen termen van den algemeenen vorm:

$$B_{m_1, \dots, m_f} \left\{ \frac{\cos}{\sin} \right\} (m_1 Q_1, \dots, m_f Q_f)$$

in voor.

²⁾ Dit is eigenlijk het begin van een reeksontwikkeling naar opklimmende machten van $P_2 \dots P_f$ (Vergelijk WHITTAKER, l. c. Ch. XVI).

$$P_k = n_k h/2\pi \quad (k = 2 \dots f)$$

is, welke eerst door storingen van bepaalde, *eindige* grootte kunnen worden opgewekt ¹⁾.

(2) Indien sommige der karakteristieke exponenten reëel of kompleks zijn, is de oorspronkelijke periodieke oplossing *instabiel*. In dit geval komt men weer op de moeilijkheid van bl. 138/139.

Misschien zou men hier den volgenden weg kunnen inslaan:

Men voert zooveel hoekvariabelen in als er imaginaire α 's zijn (m. a. w. zooveel als het aantal der stabiele en der indifferente trillingen bedraagt); hiervoor tracht men quantenvoorwaarden op te stellen op dezelfde wijze als boven gedaan is.

Dan moet getracht worden quantenvoorwaarden te vinden voor de instabiele bewegingen, welke bij de reëele α 's behooren. Of dit mogelijk is, en hoe dit zou moeten geschieden kan ik echter niet zeggen; misschien zal de door EPSTEIN gegeven quantiseering van de hyperbolische beweging ²⁾ hierbij een vingerwijzing kunnen geven.

Onderstel evenwel dat dit gelukt, en dat $n_2 \dots n_r$ de quantengetallen zijn voor de stabiele trillingen; $n_{r+1} \dots n_f$ die voor de instabiele bewegingen; terwijl de oorspronkelijke solutie gekarakteriseerd is door n_1 .

Voor de oorspronkelijke periodieke oplossing, en voor alle stabiele bewegingen in de omgeving ervan, heeft men dan:

$$n_{r+1} = n_{r+2} = \dots = n_f = 0.$$

Zal een instabiele beweging optreden, dan moeten een of meer dezer quantengetallen $n_{r+1} \dots n_f$ van 0 op een of ander geheel getal springen; deze instabiele bewegingen zullen dus — evenals boven reeds omtrent de stabiele is opgemerkt — eerst door *storingen van een bepaalde eindige grootte* kunnen worden opgewekt.

¹⁾ Om in overeenstemming te blijven met de ideeën van hoofdstuk II zou men moeten aannemen dat deze soluties kunnen optreden wanneer op het systeem lichttrillingen van een der frequenties: $\nu_k = \frac{\omega_k}{2\pi}$ ($k = 2 \dots f$) vallen, waaruit

het systeem „energie-quanten” kan opnemen. Zie Noot I bij deze §.

²⁾ Vergelijk boven § 15, b).

Hierdoor zou de stabiliteit tenminste eenigermate verzekerd zijn; het blijft dan een kwestie van verder onderzoek of de storingen welke de instabiele bewegingen doen ontstaan veel zullen voorkomen, of dat ze zeer zelden optreden ¹⁾.

Het bovenstaande geeft geen direkt antwoord op de vraag of men de quantenvoorwaarden als kinematische relaties moet invoeren.

De boven gevolgde methode kan men in het kort aldus karakteriseeren:

Bij de berekening der bewegingen is nergens een quantenvoorwaarde als kinematische relatie gebruikt; de quantenvoorwaarden zijn eerst opgesteld nadat het probleem geheel uitgewerkt was volgens de formules der klassieke mechanika. Daarna is ondersteld dat het systeem slechts de door de quantenvoorwaarden gegeven bewegingen kan uitvoeren en geen andere. De „mogelijke” bewegingen van het systeem vormen dus geen continuë verzameling; dit heeft tengevolge dat er storingen van eindige grootte noodig zijn om het systeem uit de eene „mogelijke” beweging in een andere „mogelijke” beweging te doen overspringen.

Het probleem van de stabiliteit heeft hierdoor dus een geheel ander karakter gekregen. [Zie Noot II bij deze §.]

Wil men echter, zooals b.v. door FÖPPL ²⁾ is gedaan, de quantenvoorwaarden invoeren als kinematische nevenvoorwaarden bij het onderzoek naar de trillingen in de nabijheid van een periodieke solutie, dan zou men naar mij toeschijnt ze ook reeds onmiddellijk bij de oorspronkelijke bewegingsvergelijkingen in rekening moeten brengen; hierbij kan men echter op het bezwaar stuiten dat men eerst het probleem moet oplossen om de quantenvoorwaarden te leeren kennen.

In dit geval zou het waarschijnlijk noodig zijn de grondver-

¹⁾ Bewegingen waarvoor de quantengetallen der instabiele „trillingen” $n_{r+1} \dots n_f$ niet allen = 0 zijn, moeten misschien worden opgevat als een dissociatie van het systeem. Vergelijk een opmerking van J. W. NICHOLSON, Monthly Notices **72**, p. 690, 1912.

²⁾ L. FÖPPL, Phys. Zeitschr. **15**, p. 707, 1914.

gelijkingen der mechanika geheel te wijzigen; op wat voor wijze dit moet geschieden is evenwel nog onbekend ¹⁾ ²⁾.

Bij al het boven besprokene is nog niet gelet op de moeilijkheden van elektromagnetischen aard, welke bij deze problemen natuurlijk even zoo optreden als bij de beweging van een enkel elektron. In de uitgewerkte problemen heeft men steeds de uitstraling door de bewegende elektronen verwaarloosd en heeft men geen rekening gehouden met de reactie van het eigenveld op elk elektron ³⁾.

Noot I.

Opmerking in verband met formules (13) en (13a) van bl. 143.

Volgens bl. 143 vindt men voor de energie van een beweging in de nabijheid eener periodieke solutie:

$$\alpha = K(P) = K_0(P_1) + \sum_2^f \omega_k P_k + \dots \quad (\text{I})$$

of uitgedrukt in de quantengetallen:

$$\alpha = \alpha_0(n_1) + \sum_2^f \omega_k(n_1) \cdot n_k \frac{h}{2\pi} + \dots \quad (\text{II})$$

¹⁾ Indien de grondvergelijkingen der mechanika gewijzigd worden zouden ook de berekeningen van hoofdstuk II en III op geheel andere basis moeten worden gegrondvest.

²⁾ In verband met het boven besprokene lijkt me vooral het invoeren van de voorwaarde:

$$p_\varphi = m r^2 \dot{\varphi} = h/2\pi = \text{konstante}$$

als de eenige kinematische relatie niet goed te verdedigen.

Zie in verband hiermee ook de opmerking in noot ²⁾, bl. 151, over het stabiliteitskriterium van BOHR.

³⁾ Het verwaarloozen van de uitstraling is bij systemen met meerdere elektronen beter te rechtvaardigen dan bij een systeem met slechts 1 elektron, daar de onderzoeken van J. J. THOMSON en G. A. SCHOTT aangetoond hebben dat de uitstraling zeer gering wordt, zoo de vektor-som van de versnellingen der elektronen nul is.

Bij een ring van elektronen is de straling des te geringer naarmate de ring meer elektronen bevat; zie bl. 4, noot ⁴⁾.

Onderstelt men nu dat het systeem lichttrillingen kan uitzenden of absorbeeren bij een verandering der quantengetallen van de waarden $n'_1 n'_2 \dots n'_f$ naar de waarden $n''_1 n''_2 \dots n''_f$, volgens de hypothese van BOHR, dan vindt men uit (II) voor de spektraalformule:

$$\nu = \frac{\alpha_0(n'_1) - \alpha_0(n''_1)}{h} + \sum_2^f \frac{n'_k \cdot \omega_k(n'_1) - n''_k \cdot \omega_k(n''_1)}{2\pi} + \dots \quad (\text{III})$$

Indien men aanneemt dat de waarde van n_1 veel grooter is dan die van $n_2 n_3 \dots n_f$, en men:

$$n'_i - n''_i = \Delta n_i \dots \dots \dots \quad (\text{IV})$$

stelt, kan men formule (III) in eerste approximatie vervangen door:

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{1}{h} \frac{\partial \alpha_0}{\partial n_1} \cdot \Delta n_1 + \sum_2^f \frac{\omega_k \cdot \Delta n_k}{2\pi} + \dots = \\ &= \frac{\omega}{2\pi} \cdot \Delta n_1 + \sum_2^f \frac{\omega_k}{2\pi} \cdot \Delta n_k + \dots = \\ &= \sum_1^f \nu_i \cdot \Delta n_i + \dots \quad \text{2)} \dots \dots \dots \quad (\text{V}) \end{aligned}$$

De frequenties die het systeem uitzendt volgens de hypothese van BOHR zijn dus in eerste benadering dezelfde als de frequenties der bewegingen in het systeem met al hun boventonen en kombinatietonen ³⁾.

In twee opzichten is dit resultaat merkwaardig:

A) NICHOLSON heeft voor verschillende eenvoudige atoommodellen de kleine trillingen om een periodieke solutie (eenparige

¹⁾ De hoogere termen dezer formule hebben minstens den faktor h .

²⁾ Men heeft:

$$\frac{1}{h} [\alpha_0(n'_1) - \alpha_0(n''_1)] = \frac{\omega}{2\pi} \cdot \Delta n_1 - \frac{h}{8\pi^2} \frac{\partial \omega}{\partial P_1} (\Delta n_1)^2 + \dots$$

$$\omega_i(n'_1) - \omega_i(n''_1) = \frac{h}{2\pi} \frac{\partial \omega_i}{\partial P_1} \Delta n_1 + \dots$$

Alle hoogere termen van formule (V) zijn dus minstens vermenigvuldigd met den faktor h .

³⁾ Vergelijk in verband hiermee bl. 58 en § 32.

cirkelbeweging der elektronen) onderzocht ¹⁾. Hij onderstelde dat het systeem — volgens de klassieke theorie — lichttrillingen zou uitzenden die dezelfde frequenties hebben als de bewegingen in het systeem, zoodat hij het spektrum van het systeem kon berekenen.

Volgens het bovenstaande komt men door de hypothese van BOHR toe te passen in eerste benadering tot dezelfde frequenties voor de uitgezonden lichttrillingen, zoodat het misschien mogelijk zal zijn de merkwaardige resultaten waartoe NICHOLSON gekomen is, ook met behulp der quantentheorie te interpreteren ²⁾.

B) Uit de formule (V) blijkt dat de frequenties der kleine trillingen $\nu_k = \frac{\omega_k}{2\pi}$ o.a. ook gekombineerd moeten worden met de frequentie $\nu_1 = \frac{\omega}{2\pi}$ der grondperiode (periode der oorspronkelijke periodieke solutie).

Dit treedt ook op in de algemeene uitdrukkingen voor de coördinaten als functies van den tijd; zie boven formule (10).

Ook in dit opzicht blijkt dus het resultaat dat men vindt met behulp der quantenformules en der hypothese van BOHR analoog te zijn aan hetgeen men uit de klassieke theorie zou afleiden. ³⁾

Men vergelijke in verband hiermee:

(1) J. W. NICHOLSON, Monthly Notices **72**, p. 54 ("Periods relatively to a stationary observer") 1911/12.

¹⁾ J. W. NICHOLSON, Monthly Notices **72**, p. 49, 139, 677, 729 (1911/12); **74**, p. 204, 486, 623 (1913/14).

²⁾ In de door NICHOLSON beschouwde systemen is het quantengetal n_1 dat aan de grondperiode wordt toegekend vrij groot (b.v. 25, 22, 18; zie Monthly Notices **72**, p. 680, 1912); dit is gunstig voor formule (V).

³⁾ In de meeste gevallen is de oorspronkelijke periodieke solutie een eenparige cirkelbeweging. Zij de frequentie hiervan ν_1 , en beschouwt men ter vereenvoudiging slechts één kleine trilling met eigenfrequentie ν_2 (dit is de frequentie voor een waarnemer die met de oorspronkelijke cirkelbeweging meerooteert), dan zullen volgens de klassieke theorie de uitgezonden lichttrillingen voor een stilstaanden waarnemer in het algemeen de drie frequenties:

$$\nu_2; \nu_2 + \nu_1; \nu_2 - \nu_1$$

vertoonen.

Volgens de formules der quantentheorie zullen de uitgezonden trillingen de frequenties bezitten:

$$\nu = m_2 \nu_2 + m_1 \nu_1.$$

(2) A. SOMMERFELD, Eine allgemeine Dispersionsformel Elster u. Geitel-Festschrift (Braunschweig 1915), p. 577. Zie beneden bl. 214, noot ¹⁾.

(3) De theorie van de spektra van roteerende molekulen (klassieke opvatting: formule van RAYLEIGH-BJEERUM, en daartegenover de opvatting volgens de quantentheorie, cf. J. M. BURGERS, Versl. Akad. Amsterdam XXVI, p. 115, 1917. (Zie boven § 22).

[Noot II.]

De hier ontwikkelde opvatting van het probleem der stabiliteit zou ik gaarne nog eens aldus willen samenvatten:

In de klassieke mechanica beschouwt men het gedrag van een beweging tegenover willekeurig kleine storingen. In de quantentheorie zijn echter *willekeurig kleine* veranderingen van een bewegingstoestand uitgesloten (behalve dan die tegenover welke het systeem indifferent is, vergelijk boven bl. 139), zoodat de oude manier om het probleem te onderzoeken hier vervalst. Oneindig kleine storingen kunnen dus de beweging niet wijzigen. Waardoor dit wordt teweeggebracht is nog onbekend, voorloopig zal men dit als een hypothese moeten aannemen.

De stabiliteitskwestie gaat nu in een geheel ander probleem over: in de vraag naar de kans op het voorkomen van bepaalde storingen van *eindige* grootte, dus in een probleem van waarschijnlijkheid ¹⁾.

Om deze storingen te leeren kennen, en speciaal om de veranderingen in de energie te berekenen, welke gepaard gaan met het overspringen van de eene beweging in een andere, moet men alle quantenbewegingen in de nabijheid van de beschouwde opsporen. Deze bewegingen zijn dan te splitsen in twee groepen, al naar dat ze stabiel of instabiel zijn in den zin van de 1^e definitie van bl. 135.

In het algemeen zal men echter mogen aannemen, dat hoe grooter de quantengetallen zijn, hoe kleiner de relatieve sprongwijze veranderingen in de energie moeten wezen, opdat de

¹⁾ Vermoedelijk zal onder deze storingen een belangrijke plaats innemen de inwerking van een stralingsveld. Omtrent de hypothesen welke men kan maken over de waarschijnlijkheid van het overspringen uit de eene beweging in een andere vergelijke men de in § 33 besproken theorie van EINSTEIN.

beweging omslaat in een andere, welke eventueel instabiel kan wezen. Men nadert dus ook hier weer bij groote quantengetallen asymptotisch tot de opvatting van de klassieke mechanika, volgens welke men oneindig kleine storingen der beweging in het oog moet vatten.

(In verband met deze kwestie zij hier nog gewezen op een probleem dat er nauw mee samenhangt, en dat opgeworpen is door de dispersietheorie van DEBYE en SOMMERFELD, nl. het *mee-trillen der instabiele vrijheidsgraden van een systeem waarop periodieke uitwendige krachten werken*. Men vergelijk hierover § 36, opmerking 5) (bl. 222).]

§ 27. KORT OVERZICHT VAN DE ONDERZOEKINGEN VAN BOHR, NICHOLSON EN FÖPPL OVER SYSTEMEN MET RINGEN VAN ELEKTRONEN.

A. Systemen met één ring van elektronen.

Door NICHOLSON is gevonden dat, indien men geen nevenvoorwaarden invoert, een ring van s elektronen *instabiel* is tegenover verplaatsingen in het baanvlak, tenzij $s = 1$ is ¹⁾.

BOHR voert als voorwaarde voor de stabiliteit in: de onderzochte beweging is stabiel, indien de totale energie hierin kleiner is dan in elke naburige configuratie waarin elk elektron hetzelfde moment van hoeveelheid van beweging heeft. Hier wordt dus het konstant zijn van het moment van hoeveelheid van beweging als kinematische relatie ingevoerd ²⁾. Door BOHR is alleen een

¹⁾ J. W. NICHOLSON, Monthly Not. **72**, p. 677, vgl., 1912.

²⁾ N. BOHR, Phil. Mag. **26**, p. 23, 1913.

Opmerking.

Past men het door BOHR gegeven criterium voor de stabiliteit toe op een systeem bestaande uit een kern met één elektron, zooals in hoofdstuk III onderzocht is, dan komt men tot het resultaat dat *alleen een cirkelvormige beweging stabiel is, doch geen elliptische beweging*.

Volgens formules (5), (6), (12) van § 17 kan men voor de totale energie schrijven:

$$u = - \frac{m e^2 E^2}{2 (P_1 + P_2^*)^2}$$

waar: P_2^* = moment van hoeveelheid van beweging;

$$P_1 = \int p_r dr.$$

$$(P_1 + P_2^* = P_1 = 1 \sqrt{m e E a}, \text{ waar } a = \text{groote as van de ellips}).$$

De waarde van de energie is dus bij gegeven waarde van het moment van hoeveelheid van beweging P_2^* een minimum voor:

$$P_1 = 0$$

wat slechts het geval is voor *cirkelvormige* banen.

Houdt men rekening met de relativistische korrekties, dan blijft bij benadering hetzelfde gelden. Toch moet men zeker aannemen dat er elliptische banen met eindige excentriciteit voorkomen, om de detailstructuur der spektraallijnen te verklaren (SOMMERFELD, Ann. d. Phys. **51**, p. 1, vgl., 1916).

verandering van den straal der ring onderzocht ¹⁾, waarbij de energie steeds bleek toe te nemen; hieruit konkludeerde hij dat de beweging stabiel is tegenover storingen in het baanvlak. Een nader onderzoek hierover is verricht door L. FÖPPL ²⁾. FÖPPL leidt het door BOHR gebruikte criterium af uit een theorema van ROUTH, en gaat de stabiliteit van verschillende ringen na tegenover willekeurige storingen in het baanvlak. Is Z de grootte van de kernlading, s het aantal elektronen in de ring, dan is voor:

$$Z = s$$

het systeem *stabiel* als $s = 1, 2, 3, 4, 5$;

voor grootere waarden van s is het systeem slechts stabiel zoo de kernlading Z grooter is dan het aantal der elektronen (b.v. $s = 6$ eischt: $Z = 8$ of meer, enz.)

De stabiliteit tegenover storingen loodrecht op het vlak van de ring is onderzocht door NICHOLSON en door BOHR; deze onderzoekingen berusten geheel op de klassieke mechanika. BOHR vindt dat voor:

$$Z = s$$

de ring *stabiel* is, als $s = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$;

bij grootere waarden van s is het systeem slechts stabiel als Z veel grooter is dan s ³⁾.

NICHOLSON heeft voor verschillende eenvoudige systemen de kleine trillingen om den stationnairen bewegingstoestand onderzocht ⁴⁾.

Hij nam aan dat het systeem — volgens de klassieke elektrodynamika — lichttrillingen van dezelfde frequenties zou emitteeren als de frequenties dezer kleine trillingen zijn, en berekende op grond daarvan het spektrum van het systeem. De zoo gevonden spektra vergeleek hij met reeksen van lijnen, waargenomen in nevelvlekken, in de Corona van de zon en in de WOLF-RAYET-sterren, waarbij hij dikwijls merkwaardige overeenstemming vond ⁵⁾.

¹⁾ N. BOHR, l. c. p. 480.

²⁾ L. FÖPPL, Phys. Zeitschr. 15, p. 707, 1914.

³⁾ N. BOHR, l. c. p. 481. — (J. W. NICHOLSON, l. c. p. 52.)

⁴⁾ J. W. NICHOLSON, Monthly Notices 72, p. 49, 139, 677, 729 (1911/12); 74, p. 204, 486, 623 (1913/14).

⁵⁾ Indien het spektrum berekend werd volgens de emissie-hypothese van BOHR zou men in eerste benadering dezelfde lijnen vinden, daar de quantengetallen

B. Systemen met meerdere ringen van elektronen.

Indien er vele elektronen in een atoom zijn ligt het voor de hand te onderstellen dat ze zich niet alle op één cirkel zullen bewegen, doch dat ze over meerdere ringen verdeeld kunnen zijn. Het onderzoek van dergelijke bewegingen is echter nog veel moeilijker dan dat van de beweging in één ring, zelfs indien het aantal elektronen in elke ring niet groot is.

BOHR onderstelt dat alle ringen cirkelvormig zijn, en in één plat vlak liggen ¹⁾; hij geeft hiervoor een approximatieve be-

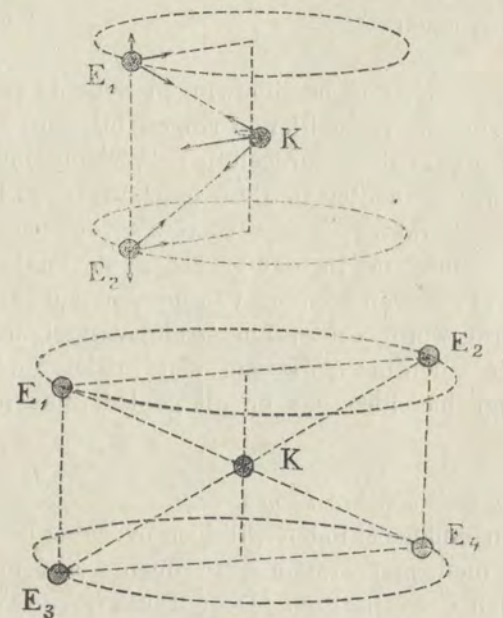


Fig. 6.

Voorbeelden van systemen waarin de elektronen niet alle in hetzelfde vlak loopen (NICHOLSON).

E_1, E_2, E_3, E_4 : elektronen; K : kern.

(In het bovenste systeem beweegt de kern zich in een kleine cirkel; in het onderste houden de krachten die de 4 elektronen op de kern uitoefenen elkaar in evenwicht, en staat de kern stil.)

(n_1) die NICHOLSON aan de grondperiode geeft vrij groot zijn (Monthly Notices 72, p. 680, 1912). (Zie Noot I bij § 26.)

¹⁾ N. BOHR, l. c. p. 484.

handeling en leidt een voorwaarde af voor de stabiliteit. Hierop is een uitvoerige kritiek verschenen van NICHOLSON ¹⁾; deze heeft verschillende voorbeelden van systemen met meerdere concentrische ringen in één plat vlak onderzocht, o.a. om een model voor het Lithium-atoom te vinden; [definitieve resultaten heeft dit echter niet opgeleverd.]

NICHOLSON heeft ook nog eenige periodieke soluties aangegeven, waar de ringen *niet* in één plat vlak liggen (zie fig. 6) ²⁾. Zoodra reeds door het woord periodiek is uitgedrukt voldoen deze aan de stabiliteitsvoorwaarden (1) van bl. 135; het zou zeer de moeite waard zijn deze soluties en de oplossingen in de nabijheid ervan nader te onderzoeken.

C. BOHR geeft ook nog beschouwingen over de verdeling der elektronen over de verschillende ringen bij eenige eenvoudige systemen, en brengt deze verdeling in verband met de chemische *valentie* der elementen ³⁾. Deze beschouwingen hebben meer een kwalitatief karakter; BOHR voert als voorwaarde voor den meest stabielsten toestand in, dat voor deze de totale energie een minimum is (bij gegeven moment van hoeveelheid van beweging); deze voorwaarde wordt echter niet streng vastgehouden. NICHOLSON heeft deze valentie-theorie aan een kritiek onderworpen ⁴⁾, en men krijgt het idee dat op dit gebied bijna nog niets bereikt is ⁵⁾.

D. Systemen met meerdere kernen.

Zoodra men onderzoekingen wil doen over den bouw der molekulen krijgt men met systemen te doen welke meer dan één positief geladen kern bezitten. Door BOHR ⁶⁾ zijn verschillende kwalitatieve beschouwingen over de configuratie, de stabiliteit

¹⁾ J. W. NICHOLSON, Phil. Mag. **27**, p. 541, vgl., 1914; Monthly Notices **74**, p. 430/431, 1914; Phil. Mag. **28**, p. 90, 1914.

²⁾ J. W. NICHOLSON, Monthly Notices **74**, p. 434/435, 1914; Phil. Mag. **27**, p. 560, 1914; Phil. Mag. **28**, p. 90, vgl., 1914.

³⁾ N. BOHR, Phil. Mag. **26**, ca. bl. 487, vgl., 1913. — Zie ook: A. v. D. BROEK, Elster u. Geitel-Festschrift, p. 428 (1915) [en L. VEGARD, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **19**, p. 344, 1917].

⁴⁾ J. W. NICHOLSON, Phil. Mag. **27**, p. 558, 1914.

⁵⁾ Men vergelijkte in verband hiermee ook de door J. J. THOMSON ontwikkelde ideeën (Phil. Mag. **7**, p. 258, 1904).

⁶⁾ N. BOHR, Phil. Mag. **26**, p. 857, 1913.

en de vorming dezer systemen gegeven, wat het laatste betreft met het oog op een mogelijke verklaring van het proces der chemische verbinding.

Het meest onderzocht is het model van het *waterstof-molekuul* (H_2). Dit systeem wordt ondersteld te bestaan uit twee kernen met de lading $+e$ en de massa van een H -atoom, en twee elektronen; de laatsten bewegen zich in een cirkel welks vlak den afstand der kernen loodrecht middendoor deelt (zie fig. 7). Is $2a$ de afstand der kernen, R de straal van de elektronenbaan, dan heeft men:

$$R = a\sqrt{3} \quad ; \quad \omega^2 = \frac{e^2}{4mR^3} (3\sqrt{3}-1) \dots \dots \dots (15)$$

waar ω de hoeksnelheid der elektronen is.

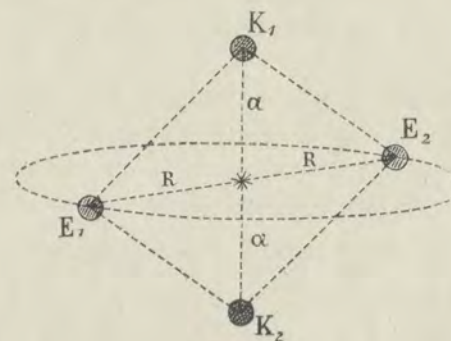


Fig. 7.

Model van het waterstofmolekuul volgens BOHR en DEBYE.

K_1, K_2 : kernen; E_1, E_2 : elektronen.

$$R = a\sqrt{3}.$$

Dit model heeft zijn groote bekendheid te danken aan de dispersietheorie van DEBYE ¹⁾. Onderzoekingen over de stabiliteit zijn gedaan door Mej. H. J. VAN LEEUWEN, die de trillingen van de elektronen om de stationnaire beweging naging in de onderstelling dat de kernen vastgehouden worden ²⁾ en door RUBINOWICZ welke ook de trillingen van de kernen in de berekening opnam ³⁾.

¹⁾ P. DEBYE, Sitz. Ber. Bayr. Akad. p. 1, 1915. Zie beneden § 36.

²⁾ Mej. H. J. VAN LEEUWEN, Versl. Akad. Amst. XXIV, p. 1047, 1915/16.

³⁾ A. RUBINOWICZ, Phys. Zeitschr. **18**, p. 187, 1917.

Het is gebleken dat het systeem tegenover sommige storingen instabiel is.

Deze onderzoekingen, hoe interessant en belangrijk ze ook zijn, zullen hier niet nader besproken worden. Slechts zullen enkele opmerkingen over de precessie-bewegingen en de quantentheorie van roteerende molekulen beneden in § 29 vermeld worden ¹⁾.

¹⁾ Met betrekking tot den bouw der molekulen zij hier ook verwezen naar een artikel van W. KOSSEL: Über Molekülbildung als Frage des Atombaus, Ann. d. Phys. 49, p. 229, 1916 (speciaal het III^e gedeelte, p. 350, vgl.). KOSSEL geeft evenwel meer algemeene beschouwingen, zonder direkt van het atoommodel van RUTHERFORD-BOHR gebruik te maken.

§ 28. OPMERKINGEN OVER DE SPEKTRA VAN SYSTEMEN MET MEER DAN EEN ELEKTRON.

Over de spektra van systemen met meerdere elektronen zijn nog weinig onderzoekingen gedaan. Voornamelijk is dit toe te schrijven aan de moeilijkheden die men ondervindt bij het opstellen der quantenvoorwaarden.

Door NICHOLSON is voor verschillende eenvoudige systemen met één ring van elektronen het spektrum onderzocht, in de onderstelling dat de lichtfrequenties die het systeem uitzendt dezelfde zijn als de frequenties der kleine trillingen in het systeem (Zie § 27, A).

Door BOHR en door NICHOLSON is verder nagegaan wat voor frequenties worden uitgezonden op grond van de emissie-hypothese van BOHR indien bij de beweging van alle elektronen op één ring het moment van hoeveelheid van beweging der elektronen van een bepaald veelvoud van $\frac{h}{2\pi}$ op een ander springt. Belangrijke resultaten heeft dit echter niet opgeleverd ¹⁾.

Berekeningen van de spektra welke in verband staan met de oplossingen in de nabijheid van een periodieke solutie, uitgevoerd in aansluiting aan den gedachtengang van § 26 (en speciaal Noot I), zijn voorzoover mij bekend is nog niet gemaakt.

Een interessant probleem heeft SOMMERFELD uitgewerkt ²⁾, gelijk reeds op bl. 137 (noot ¹⁾) vermeld is.

SOMMERFELD beschouwt een atoom waarin alle elektronen op één na in een ring vrij dicht om de kern heen loopen, terwijl het laatste elektron zich op betrekkelijk grooten afstand om dit systeem beweegt. Aangenomen wordt dat de beweging van de

¹⁾ Zie: J. W. NICHOLSON, Monthly Notices 74, p. 425, vgl., 1914.

[Men krijgt een spektraalformule van het BALMER-type op grond van de eigenschap vermeld in § 16, e).]

²⁾ A. SOMMERFELD, Sitz. Ber. Bayr. Akad. p. 152, vgl., 1916.

ring onveranderlijk is (m. a. w. de reactie van het buitenste elektron op de ring wordt verwaarloosd); verder dat het elektrische veld veroorzaakt door de ring van elektronen vervangen mag worden door het veld van een continu met dezelfde hoeveelheid elektriciteit geladen ring.

Men kan nu de beweging van het elektron in het veld door kern en ring veroorzaakt onderzoeken. SOMMERFELD beperkt zich hierbij tot bewegingen van het elektron *in het vlak van de ring* ¹⁾. De berekeningen van SOMMERFELD zullen hier niet herhaald worden; slechts zij meegedeeld dat de potentiaal van het elektrische veld in het vlak van de ring in een reeks naar negatieve machten van r ontwikkeld kan worden:

$$-e \cdot V = -\frac{e^2}{r} + \frac{e E^*}{r} \left\{ \frac{1}{2^2} \frac{a^2}{r^2} + \frac{3^2}{8^2} \frac{a^4}{r^4} + \dots \right\} \dots \dots (16)$$

Hierin is:

$$-E^* = -(E - e) = \text{lading van de ring;} \\ a = \text{straal van de ring.}$$

Breekt men de ontwikkeling af bij de term met a^2 , dan komt men tenslotte tot een formule voor de energie, welke luidt (uitgedrukt in de quantengetallen):

$$\alpha = \frac{-R \cdot h}{(n + n' + q/n^3)^2} \dots \dots \dots (17)$$

(R = konstante van Rydberg; n = quantengetal voor de azimuthale beweging, m. a. w.: $n h/2\pi$ = moment van hoeveelheid van beweging; n' = quantengetal voor de radiale beweging) ²⁾.

Neemt men ook de term met a^4 mee, dan wordt de formule voor de energie:

$$\alpha = \frac{-R \cdot h}{\left\{ n + n' + q_n + \frac{k_n}{(n + n' + q/n^3)^2} \right\}^2} \dots \dots \dots (18)$$

(q_n en k_n zijn bepaalde functies van n , cf. SOMMERFELD, l.c.).

¹⁾ In dit geval is het probleem door separatie der variabelen te behandelen. Wil men de elektronenbanen berekenen welke *niet* in dit vlak liggen, dan zal men vermoedelijk zijn toevlucht moeten nemen tot de formules van de storings-theorie; vergelijk de analoge problemen in hoofdstuk III, § 20, 21, e. a.

²⁾ De grootheid q is evenredig met het kwadraat van de straal a van de ring (zie formule (20a), bl. 160).

Uit deze formules kan men de spektraalformules van RYDBERG en van RITZ afleiden; hiervoor wordt verwezen naar het artikel van SOMMERFELD.

Voor de termen der *hoofdreeks* is: $n = 2$; $n' = 0, 1, 2, \dots$

1^e *nevenreeks* : $n = 3$; $n' = 0, 1, 2, \dots$

BERGMANN-reeks : $n = 4$; $n' = 0, 1, 2, \dots$ ¹⁾

Opmerkingen.

1) SOMMERFELD heeft ook het geval onderzocht dat de ring van elektronen ver buiten de kern ligt, terwijl een elektron binnen de ring vrij dicht om de kern loopt ²⁾. Dit is van belang voor de theorie der Röntgenstralen; het onderzoek heeft echter niet die resultaten opgeleverd, welke SOMMERFELD oorspronkelijk gehoopt had te bereiken ³⁾.

2) Een roteerende ring van elektronen oefent behalve een elektrische, ook een *magnetische* werking uit, wat invloed kan hebben op de beweging van een meer naar buiten gelegen elektron.

Het magnetische veld is bij benadering hetzelfde als dat van een elementair magneetje met moment:

$$\mu = -\frac{E^* \omega a^2}{2c} \dots \dots \dots (19)$$

Indien de as van het magneetje in de z -as ligt, is de vektor-potentiaal van het veld:

$$a_x = -\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\mu}{r} \right); a_y = +\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{r} \right); a_z = 0 \dots (19^*)$$

Volgens de formules van § 6 kan men voor het elektron de funktie van LAGRANGE opstellen, en op de bekende manier hieruit de funktie van HAMILTON afleiden; de verdere behandeling van het probleem gaat op de gewone wijze.

Verwaarloost men termen die de straal a van de ring in de

¹⁾ Vergelijk over de tweede nevenreeks: SOMMERFELD, l.c. p. 132. SOMMERFELD vermoedt dat deze verband houdt met elektronenbanen welke *niet* in het vlak van de ring liggen.

²⁾ A. SOMMERFELD, Sitz. Ber. Bayr. Akad. p. 174, 1916.

³⁾ A. SOMMERFELD, l.c. p. 179. — Zie ook het beneden geciteerde artikel van P. DEBYE.

⁴⁾ Zie § 37, Noot I. — ω is de hoeksnelheid van de ring.

4^e of hoogere macht bevatten, dan vindt men voor de energie van de banen in het vlak van de ring de formule:

$$\alpha = \frac{-R \cdot h}{(n + n' + q n^{-3} - q^* n^{-2})^2} \quad (20)$$

waarin:

$$\left. \begin{aligned} q &= \frac{1}{4} \frac{E^*}{e} \left(\frac{a}{a_1} \right)^2 \\ q^* &= \frac{h}{2\pi} \frac{\mu}{m e c a_1^2} \end{aligned} \right\} a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \quad (20a)$$

Drukt men het magnetisch moment μ uit in magnetonen (μ^*)²), dan vindt men voor q^* :

$$q^* = \text{ca. } 0,54 \cdot 10^{-5} \cdot \mu^* \quad (21)$$

Is het aantal elektronen in de ring Z^* , het moment van hoeveelheid van beweging van elk $kh/2\pi$, dan is het magnetisch moment:

$$\mu^* = \text{ca. } 5 k Z^* \text{ magnetonen } ^3).$$

Hieruit blijkt dat de invloed van het magnetisch veld van een elektronenring in het algemeen zeer gering is. — De grootheid q is in dit geval ca. $k^4/4Z^*$; dit heeft een veel belangrijker invloed op de spektraalformule^{4) 5)}.

3) Over de Röntgenspektra is nog verschenen een artikel van P. DEBYE, Der erste Elektronenring der Atome, Phys. Zeitschr. 18, p. 276, 1917.

1) A. SOMMERFELD, l.c. p. 170.

2) Een Magneton is ca. $1,84 \cdot 10^{-21}$ e. g. s.

3) Zie § 37.

4) H. G. STANLEY ALLEN heeft een atoommodel voorgesteld, waarin de kern behalve een elektrische lading, een magnetisch moment draagt (Phil. Mag. 29, p. 40, 140, 1915).

Voor de energie der quantenbewegingen van een dergelijk atoom krijgt men dezelfde formule als (20), waarin evenwel $q = 0$ is.

Om een merkbaaren invloed te hebben zou het magnetisch moment van de kern zeer groot moeten zijn (STANLEY ALLEN vindt dat om bij Lithium de afwijking van de spektraalformule van het BALMER-type te verklaren de kern eenige duizenden magnetonen zou moeten bezitten).

5) In verband met de magnetische eigenschappen van het atoommodel vergelijke men verder § 37.

DEBYE komt hierin tot het resultaat:

Binnen in het atoom bevindt zich het dichtst bij de kern een ring van 3 elektronen, welke op gelijke afstanden langs een cirkel staan, en elk met een moment van hoeveelheid van beweging van 1 quantum ($h/2\pi$) rondloopen. Uit deze cirkel kan 1 elektron verwijderd worden, en met een moment van 2 quanta voorzien een baan er buiten beschrijven, terwijl de overige twee elektronen dicht bij de kern komen, en diametraal tegenover elkaar staande een nieuwe cirkel beschrijven.

De Röntgenlijn $K\alpha_1$ wordt uitgezonden als de elektronen uit de configuratie (II) overspringen in de configuratie (I).

Deze opvattingen van DEBYE blijken dus in sommige opzichten belangrijk af te wijken van de ideeën van SOMMERFELD. DEBYE vermoedt dat het met zijn theorie mogelijk zal zijn verschillende problemen te verklaren (in verband met het combinatie-principe en de absorbtiegrens) die in de theorie van SOMMERFELD onopgelost bleven.

De resultaten van DEBYE schijnen in zeer goede overeenstemming te zijn met de metingen over de golflengten der Röntgenstralen.

Men zou misschien nog eenige kritiek kunnen uitoefenen op de gevolgde rekenmethoden (l.c. p. 278), in verband met de volgende kwestie:

Volgens DEBYE kan het buitenste elektron in de II^e configuratie loopen:

of op een cirkelbaan (II-1), met faze-integralen:

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2h; \quad \int_{\leftrightarrow} p_r dr = 0;$$

of op een elliptische baan (II-2), met faze-integralen:

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = h; \quad \int_{\leftrightarrow} p_r dr = h.$$

De overgang (II-1) \rightarrow (I) geeft de lijn: $K\alpha_1$; de overgang (II-2) \rightarrow (I) geeft: $K\alpha_2$ (DEBYE, l.c. p. 283).

Het schijnt me echter dat de perihelium-afstand van de ellips (II-2) kleiner is dan de straal van de ring met 2 elektronen, welke er binnen moet liggen.

Men heeft nl. in de tweede configuratie:
straal van de binnenste cirkel:

$$a_1 = \frac{e^2}{2 h R (Z-0,25)};$$

straal van de buitenste cirkel of halve groote as van de ellips:

$$a_2 = \frac{4 e^2}{2 h R (Z-2)} = \text{ca. } 4 a_1.$$

(Hier is: Z = lading van de kern; R = konstante van RYD-
BERG; zie DEBYE, l. c. p. 278, form. 8 en 9).

De ellips (II-2) heeft de excentriciteit: $\varepsilon = \sqrt{1 - (1/2)^2} = 0,865$;
dus is de perihelium-afstand:

$$a_2 (1 - \varepsilon) = 0,135 a_2 = \text{ca. } 0,54 a_1.$$

[De verklaring van de doublets in de Röntgenspektra, welke
in de theorie van SOMMERFELD zoo mooi tot haar recht kwam, zal
dus in de theorie van DEBYE nog groote moeilijkheden opleveren.]

[4] Het bovenvermelde onderzoek van DEBYE is voortgezet
door L. VEGARD (Über die Erklärung der Röntgenspektren, Verh.
Deutsch. Phys. Ges. **19**, p. 328, 1917.) VEGARD komt tot de kon-
klusie dat bij de zwaardere elementen de door DEBYE gevonden
ring van drie elektronen omgeven wordt door een ring van
zeven elektronen, welke ter verklaring van de lijnen der M -reeks
moet dienen. VEGARD geeft dan nog beschouwingen over de ver-
dere ringen, en in een artikel volgende op het eerstgenoemde (Der
Atombau auf Grundlage der Röntgenspektren, ibidem p. 344)
geeft hij gedeeltelijk hierop steunende, gedeeltelijk op grond van
chemische beschouwingen, een schema van de verdeling der
elektronen over de verschillende ringen voor alle elementen van
het periodiek systeem. Ofschoon dit schema nog voor het grootste
deel op hypothesen berust schijnt mij toch het opstellen ervan
van groot nut te zijn, vooral in heuristisch opzicht. Zie in ver-
band hiermee § 28*.]

[Ondertusschen zijn nog de volgende artikelen hierover ver-
schenen:

A. SOMMERFELD, Atombau und Röntgenspektren, I. Teil, Phys.
Zeitschr. **19**, p. 297, 1918;

J. KROO, Der erste und zweite Elektronenring der Atome,
ibidem p. 307.]

Verdere opmerkingen.

De modellen, welke na het Waterstof-atoom het meest de aan-
dacht waard zijn, zijn die van Helium, Lithium en van het Wa-
terstof-molekuul. Aan den eenen kant zijn dit de eenvoudigste
atomen en het eenvoudigste molekuul, aan den anderen kant
zou de kennis van deze drie modellen een inzicht kunnen ver-
schaffen in vele eigenschappen der elementen, zooals de valentie,
het wezen der chemische verbinding, de bijzonderheden der meta-
len, enz. Op het oogenblik is hiervan nog zeer weinig bekend.

Helium.

Men zou kunnen vermoeden dat de beide spektra van Helium
en z.g. Parhelium (zie b.v. KAYSER, Handb. d. Spektroskopie V)
behooren bij twee verschillende configuraties der elektrónen:

a) beide elektronen loopen in eenzelfde cirkel om de kern;

b) de elektronen loopen in cirkels welke in verschillende
vlakken liggen (de door NICHOLSON aangegeven periodieke solutie,
zie § 27, **B** en fig. 6). [?]

Vergelijk ook: J. W. NICHOLSON, Monthly Notices **74**, p. 439,
1914; Phil. Mag. **28**, p. 90, 1914.

Lithium.

Zie: N. BOHR, Phil. Mag. **26**, p. 487 (ongeveer), 1913.

J. W. NICHOLSON, Phil. Mag. **27**, p. 550, 1914; **28**, p. 90,
vgl., 1914.

A. HARTMANN, Phys. Zeitschr. **18**, p. 14, 1917.

HARTMANN onderzoekt het spektrum van Lithium, en volgt
een weg welke de omgekeerde is van die van SOMMERFELD: uit
de empirische spektraalformule tracht hij het inwendige elektri-
sche veld te berekenen. Het door hem meegedeelde (voorloopige)
resultaat is: men moet aannemen dat twee elektronen vrij dicht
bij de kern zitten, terwijl het derde elektron zich op grooten
afstand daaromheen beweegt.

Waterstof-molekuul.

Zie: N. BOHR, Phil. Mag. **26**, p. 862 of 863, 1913.

J. W. NICHOLSON, Monthly Notices **74**, p. 436, 1914.

M. WOLKE, Phys. Zeitschr. **17**, p. 71 en 198, 1916.

K. GLITSCHER, Sitz. Ber. Bayr. Akad. 1916, p. 125.

P. S. EPSTEIN, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **18**, p. 409/410, 1916.

Onderzoekingen over de kleine trillingen van het systeem:
zie de op bl. 155 genoemde artikelen en § 36.

[§ 28*. DE BOUW EN DE BEREKENING VAN ATOMEN
MET MEERDERE RINGEN VAN ELEKTRONEN ¹⁾].

Zooals reeds vermeld is heeft L. VEGARD in een artikel in de Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellschaft ²⁾ een schema gegeven van de vermoedelijke konstitutie der elementen van het periodiek systeem. Naar aanleiding hiervan zou ik eenige punten willen vermelden welke zich voordoen bij de berekening van deze systemen.

1) In de eerste plaats doet zich de vraag voor of men moet aannemen dat alle ringen in eenzelfde plat vlak liggen. Geeft men deze onderstelling voorloopig toe (beneden zal hierop nog nader teruggekomen worden), en neemt men ook aan dat alle ringen in eerste benadering cirkelvormig zijn, dan kan men vragen naar de afmetingen van het systeem. Om een eerste approximatie te verkrijgen kan men zich de ladingen van alle naar binnen gelegen ringen in de kern gekoncentreerd denken, zoodat men slechts de buitenste ring overhoudt, met b.v. s elektronen, welke roteeren om een kern met effectieve lading $s \cdot e$. Voor de straal van deze ring vindt men:

$$R = \frac{n^2}{s - \sigma_s} \frac{h^2}{4 \pi^2 m e^2}$$

s is het aantal elektronen van de ring; n het aantal quanta van moment van hoeveelheid van beweging per elektron; σ_s is de reeds op bl. 136 genoemde grootte, welke dient om de onderlinge afstooting van de elektronen van de ring in rekening te brengen ³⁾.

¹⁾ N.B. Deze § is ingelascht bij de uitgave.

²⁾ L. VEGARD, Verh. Deutsch. Phys. Ges. 19, p. 344, 1917.

³⁾ Houdt men rekening met de relativistische correcties, dan wordt de formule vermenigvuldigd met:

$$\sqrt{1 - \frac{4 \pi^2 e^4 (s - \sigma_s)^2}{h^2 c^2 n^2}} = \text{ca.} \sqrt{1 - 0,000053 \frac{(s - \sigma_s)^2}{n^2}}. \text{ Bij een eerste be-}$$

De faktor $\frac{h^2}{4 \pi^2 m e^2}$, welke gelijk is aan de straal van het waterstof-atoom in normalen toestand (vergelijk bl. 84) bedraagt: $0,53 \cdot 10^{-8}$ cm. of $0,53 \text{ \AA.E.}$ Berekent men deze uitdrukking voor alle elementen volgens de tabel van VEGARD, dan verkrijgt men een kromme welke een geringe analogie vertoont met die der atoomvolumina: ze heeft maxima bij de elementen welke 1 elektron in de buitenste ring bezitten:

<i>H</i>	0,53	Å.E.
<i>Li</i>	2,12	
<i>Na</i>	2,12	
<i>K</i>	4,77	
<i>Cu</i>	4,77	
<i>Rb</i>	8,48	enz.

De elementen *Cu*, *Ag*, *Au* liggen echter bij de minima der atoomvoluminakromme, terwijl ze hier maxima zouden vormen. Verder is het verloop tusschen de maxima niet goed: b.v. van *Na* tot *Ar* daalt de straal van de buitenste ring steeds, terwijl de atoomvolumina reeds na *Al* weer beginnen te stijgen. En ten slotte stijgen de diameters bij de hoogere atoomgewichten te sterk ¹⁾.

Men kan nu natuurlijk de tegenwerping maken dat de atoomvolumina zooals deze gewoonlijk berekend worden (het quotient van atoomgewicht en soortelijk gewicht in vasten toestand) betrekking hebben op den vasten (gekrystalliseerden) toestand, en dus mede bepaald worden door de krachten die de verschillende atomen in het kristalraaster op elkaar uitoefenen. Maar men zal dan noodzakelijk tot de konklusie moeten komen dat de atomen, zoo ze tot een kristal zijn verbonden, anders gebouwd zijn, dan volgens het schema van VEGARD. Om dit toe te lichten wil ik het element koper nemen; volgens VEGARD bezit dit 5 ringen, met van binnen naar buiten gaande, resp. 3, 7, 8, 10 en 1

nadering kan men deze correctie verwaarloozen. Voor de afleiding der formule vergelijkte men b.v. P. DERVE, Phys. Zeitschr. 18, p. 276, 1917.

¹⁾ Dit sterke stijgen is een gevolg van het grooter worden der quantengetallen voor de buitenste elektronen, dat door VEGARD ondersteld wordt. — Bij een nauwkeuriger berekening — zie onder 2) — vindt men nog iets grotere waarden voor deze stralen.

elektron; de quantengetallen voor de elektronen zijn resp. 1, 2, 2, 3, 3. Voor de stralen der elektronenbanen vindt men ongeveer de volgende waarden ¹⁾:

1 ^e ring:	$R_1 = 0,0186$	Å.E.
2 ^e „	$R_2 = 0,080$	„
3 ^e „	$R_3 = 0,148$	„
4 ^e „	$R_4 = 0,71$	„
5 ^e „	$R_5 = 5,5$	„

Nu is volgens W. H. BRAGG ²⁾ de structuur van koper-kristallen (welke tot het reguliere stelsel behooren): kubisch met gecentreerde zijvlakken; de ribbe van een kubus welke atomen op de hoekpunten en op de middens der zijvlakken draagt is ca. 3,60 Å.E. ³⁾.

Men zal dus in ieder geval moeten aannemen dat het buitenste elektron in het kristal *niet* op bovengenoemde baan met straal R_5 rondloopt, doch een andere baan beschrijft, misschien om de verbindingslijn van twee naburige atomen of iets dergelijks. Bovendien zullen ook de elektronen der verschillende atomen, welke zich op de baan R_4 bevinden sterke storingen op elkaar uitoefenen. In nog hoogere mate komt dit uit bij zilver, waar de straal van de buitenste baan volgens VEGARD's model ca. 10 Å.E. bedraagt; de structuur der kristallen is dezelfde als bij koper, terwijl de ribbe van een kubus 4,06 Å.E. is ⁴⁾.

2) Spektra.

Wil men iets berekenen over de spektra der elementen in verband met deze modellen, dan moet men volgens de theorie van BOHR *verschillende* bewegingstoestanden der elektronen in het oog vatten, en de energievverschillen tusschen deze bepalen. Men kan dus niet bij de onderstellingen van VEGARD blijven staan: de door VEGARD aangegeven schema's hebben betrekking op den „normalen” toestand van het atoom; daarnaast moeten er vele

¹⁾ Om een iets grootere nauwkeurigheid te verkrijgen zijn bij de berekening dezer stralen de onder 2) genoemde korrekties (zie bl. 169) reeds eenigermate in aanmerking genomen.

²⁾ W. H. BRAGG, Phil. Mag. 28, p. 355, 1914.

³⁾ De kleinste afstand van twee koper-atomen bedraagt 2,65 Å.E.

⁴⁾ L. VEGARD, Phil. Mag. 31, p. 81, 1916.

andere mogelijk zijn, welke door bijzondere omstandigheden kunnen optreden, en welke sprongsgewijze in elkaar en in den normalen toestand kunnen overgaan. Hoe men deze moet kiezen zal voor elk model afzonderlijk onderzocht moeten worden.

Bij berekeningen hierover — welke een groote nauwkeurigheid eischen — levert het veel gemak gebruik te maken van het volgende stelsel van eenheden, ontleend aan den normalen toestand van het waterstof-atoom:

eenheid van elektrische lading: de lading van het elektron e ;

eenheid van massa: de massa van het elektron m ;

eenheid van lengte: de straal van de baan van het elektron

in het waterstof-atoom $a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$ (= ca. $0,53 \cdot 10^{-8}$ cm.);

eenheid van hoeksnelheid: $w = \frac{8\pi^3 m e^4}{h^3}$;

eenheid van tijd: $1/w = \frac{h^3}{8\pi^3 m e^4}$ (= ca. $2,4 \cdot 10^{-17}$ sek.);

eenheid van kracht: $e^2/a^2 = \frac{16\pi^4 m^2 e^6}{h^4}$;

eenheid van moment van hoeveelheid van beweging: $m w a^2 = \frac{h}{2\pi}$;

eenheid van energie: $\varepsilon = \frac{4\pi^2 m e^4}{h^2}$. ¹⁾

De energie van het waterstof-atoom is dan:

$-1/2 \cdot \varepsilon = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2}$ (zie § 17). In de formules voor de frequenties der spektraallijnen komt voor de konstante van RYDBERG:

$$N = \frac{\varepsilon}{2hc} = 109737,18 \text{ (zie § 18);}$$

om de termen der spektraalformules te verkrijgen behoeft men dus slechts de dubbele energie van het systeem, uitgedrukt in ε als eenheid, te vermenigvuldigen met N . ²⁾

¹⁾ Deze eenheden voldoen aan de betrekkingen welke door de dimensieformules verlangd worden, zooals men gemakkelijk kan verifiëren.

²⁾ Houdt men geen rekening met de beweging van de kern van het atoom, en met magnetische krachten e. d., dan is de konstante van RYDBERG N de eenige experimenteele konstante welke in de formules voor de spektra voorkomt. De bewegingen in het atoom zijn overigens slechts gekarakteriseerd door geheele getallen: de kernlading, de aantallen der elektronen op de ringen, en de quantengetallen.

Voor de berekening van de energie kan men, zolang men slechts met de elektrostatische krachten werkt, en ook de relativistische correcties verwaarloost, bovendien gebruik maken van de eigenschap dat voor mechanische systemen, waar de onderlinge krachten alleen bestaan in aantrekkingen en afstootingen volgens de wet van NEWTON-COULOMB, de totale energie gelijk is aan het tegengestelde van de gemiddelde waarde der kinetische energie ¹⁾.

Daar verder volgens bl. 72:

$$2 \bar{T} = \sum P_i \omega_i = \frac{h}{2\pi} \sum n_i \omega_i$$

heeft men:
$$2 E = - \frac{h}{2\pi} \sum n_i \omega_i$$

of wanneer alles in bovengenoemde eenheden is uitgedrukt:

$$2 E = - \lambda = - \sum n_i \omega_i.$$

¹⁾ C. G. J. JACOBI, Vorlesungen über Dynamik;

H. POINCARÉ, Méc. Cél. III, p. 279;

A. SOMMERFELD, Sitz. Ber. Bayr. Akad. 1915, p. 456. — BOHR gebruikt deze eigenschap in het speciale geval van het waterstof-atoom.

De eigenschap berust op de volgende onderstellingen:

a) de kinetische energie T is homogeen van den 2^{en} graad in de snelheden en is onafhankelijk van de coördinaten;

b) de potentieele energie V is homogeen van den (-1)^{en} graad in de coördinaten;

c) de bewegingen van het systeem zijn stabiel in den zin van definitie (1), bl. 135, zoodat men van gemiddelden van T en V kan spreken.

Dan is:

$$E = T + V = \frac{1}{2} \sum \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i - \sum \frac{\partial V}{\partial q_i} q_i = \frac{1}{2} \sum p_i \dot{q}_i + \sum \dot{p}_i q_i;$$

en dus ook, wanneer men het tijdgemiddelde door een streep aanduidt:

$$E = \frac{1}{2} \sum p_i \dot{q}_i + \sum \dot{p}_i q_i.$$

Verder is: $\frac{d}{dt} \sum (p_i \dot{q}_i) = \sum p_i \ddot{q}_i + \sum \dot{p}_i \dot{q}_i = 0$, op grond van c).

Zoodat:
$$E = - \frac{1}{2} \sum p_i \dot{q}_i = -T.$$

Zoodra men de relativistische termen of de magnetische werkingen, enz., in aanmerking neemt blijft de onderstelling a) in het algemeen niet gelden, waardoor ook deze eigenschap ongeldig wordt.

Als voorbeeld zou ik nu enkele opmerkingen willen maken over het Natrium-atoom. Volgens VEGARD zijn de 11 elektronen hiervan verdeeld over drie ringen, welke van binnen naar buiten gaande resp. 3, 7 en 1 elektron bevatten; de quantengetallen voor deze ringen zijn resp. 1, 2, 2. — Men moet nu zooals boven reeds gezegd is verschillende configuraties van het systeem beschouwen, en het ligt voor de hand voorloopig te blijven bij de onderstelling dat alle ringen in één plat vlak liggen, en de genoemde aantallen elektronen bezitten, doch aan te nemen dat het buitenste elektron zich op verschillende cirkelvormige banen kan bewegen, met quantengetallen 2, 3, 4, ... ad inf. Deze banen vertoonen overeenkomst met die welke voor het waterstof-atoom onderzocht zijn.

Om nu de krachten die de verschillende elektronen op elkaar uitoefenen nauwkeuriger in aanmerking te nemen kan men als eerste schrede aldus te werk gaan. Ondersteld wordt dat alle elektronen met eenparige snelheden langs de genoemde cirkelbanen loopen. De invloed van de elektronen van eenzelfde ring op elkaar wordt, zooals reeds boven gedaan is, in rekening gebracht door van de kernlading $Z (=11)$ af te trekken het bedrag σ_s ($s =$ aantal elektronen van de ring), dat de resultante der afstootende krachten van de elektronen bepaalt. Om de invloed van de verschillende ringen op elkaar te vinden zullen de ladingen 3, 7 en 1 continu over de ringen verdeeld worden; men kan dan de formules toepassen voor de potentiaal en de elektrische kracht uitgeoefend door een geladen ring. Is s het aantal elektronen (en dus de lading) van de ring, R de straal, dan is de (radiale) kracht, uitgeoefend in een punt gelegen in het vlak van de ring op afstand r van het middelpunt:

voor: $q_1 = \frac{r}{R} < 1:$

$$f_1 = - \frac{s}{R^2} \left[\frac{1}{2} q_1 + \frac{9}{16} q_1^3 + \frac{75}{128} q_1^5 + \dots \right]$$

voor: $q_2 = \frac{R}{r} < 1:$

$$f_2 = + \frac{s}{r^2} \left[1 + \frac{3}{4} q_2^2 + \frac{45}{64} q_2^4 + \frac{175}{256} q_2^6 + \dots \right] \quad ^1)$$

¹⁾ Deze formules worden in verschillende leerboeken opgegeven.

De formules voor het Natrium-atoom worden nu, zoo men de stralen der ringen voorstelt door R_1, R_2, R_3 , de hoeksnelheden der elektronen door $\omega_1, \omega_2, \omega_3$, en door n het quantengetal van het elektron op de 3^e ring:

$$\omega_1^2 R_1 = \frac{11 - \sigma_3}{R_1^2} + \frac{7}{R_2^2} \left[\frac{1}{2} \frac{R_1}{R_2} + \frac{9}{16} \frac{R_1^3}{R_2^3} + \frac{75}{128} \frac{R_1^5}{R_2^5} + \dots \right] + \frac{1}{R_3^2} \left[\frac{1}{2} \frac{R_1}{R_3} + \frac{9}{16} \frac{R_1^3}{R_3^3} + \dots \right]$$

$$\omega_2^2 R_2 = \frac{8 - \sigma_7}{R_2^2} - \frac{3}{R_2^2} \left[\frac{3}{4} \frac{R_1^2}{R_2^2} + \frac{45}{64} \frac{R_1^4}{R_2^4} + \frac{175}{256} \frac{R_1^6}{R_2^6} + \dots \right] + \frac{1}{R_3^2} \left[\frac{1}{2} \frac{R_2}{R_3} + \frac{9}{16} \frac{R_2^3}{R_3^3} + \frac{75}{128} \frac{R_2^5}{R_3^5} + \frac{1225}{2048} \frac{R_2^7}{R_3^7} + \dots \right]$$

$$\omega_3^2 R_3 = \frac{1}{R_3^2} - \frac{3}{R_3^2} \left[\frac{3}{4} \frac{R_1^2}{R_3^2} + \frac{45}{64} \frac{R_1^4}{R_3^4} + \dots \right] - \frac{7}{R_3^2} \left[\frac{3}{4} \frac{R_2^2}{R_3^2} + \frac{45}{64} \frac{R_2^4}{R_3^4} + \frac{175}{256} \frac{R_2^6}{R_3^6} + \frac{11025}{16384} \frac{R_2^8}{R_3^8} + \dots \right]$$

Hierbij komen de quantenformules:

$$\omega_1 R_1^2 = 1$$

$$\omega_2 R_2^2 = 2$$

$$\omega_3 R_3^2 = n$$

De dubbele totale energie van het systeem wordt tenslotte:

$$-\lambda = -(3\omega_1 + 14\omega_2 + n\omega_3)$$

Het oplossen van bovenstaande vergelijkingen moet numeriek geschieden; voor een paar waarden van n heb ik dit uitgevoerd, en gevonden:

$n = 2$	$\lambda = 382,606169$
3	382,487593
4	382,440868
∞	$\lambda_g = 382,378804$

De bedragen λ moeten nu, vermenigvuldigd met N , termen opleveren van de spektraalformules. Het komt hierbij er echter op aan wat men als nultoestand aanneemt voor de vaststelling van de waarde van E ; boven is genomen de toestand waarbij alle elektronen van het atoom naar het oneindige uiteengehaald zijn; het lijkt me echter meer passend om de toestand waarbij

alleen het buitenste elektron in het oneindige is, doch de beide binnenste ringen nog aanwezig zijn, als nultoestand aan te nemen. Men heeft dan voor de energie:

	$l = \lambda - \lambda_g$	$L = N \cdot l$
$n = 2$	0,227365	24950 ¹⁾
3	0,108789	11938
4	0,062064	6811

De laatste rij getallen L zou nu een reeks van termen moeten voorstellen uit de spektraalformules van Natrium. In H. M. KONEN, Das Leuchten der Gase und Dämpfe, is opgegeven (p. 152, vgl.):

$VP(m)$	$VD(m)$	$VS(m)$
24481 ²⁾		41445
11176	12274	15706
6403	6897	8246

Een bevredigende overeenstemming met een dezer reeksen is niet aanwezig; het beste sluiten zich de waarden van L aan bij de P -termen, wanneer men tenminste de eerste term ($n = 2$) er bij wil nemen.

Nu is bij de bovenstaande berekening evenwel slechts gelet op de gemiddelde werking der ringen; in werkelijkheid treden echter doordat de standen der verschillende elektronen ten opzichte van elkaar voortdurend wisselen, krachten op die periodiek van grootte en richting veranderen, welke veroorzaken dat de elektronen geen eenparige cirkelbewegingen uitvoeren, maar veel ingewikkelder banen beschrijven. Deze periodieke storingen blijken een belangrijken invloed te hebben op de waarde van de energie. Vooral zijn hierbij van gewicht de storingen door het buitenste elektron op de elektronen der binnenste ringen uitgeoefend. Om de werking hiervan te beoordeelen kan men een

¹⁾ Een iets nauwkeurigere berekening, waarbij de waarden der verschillen $l = \lambda - \lambda_g$ direkt zijn bepaald, gaf:

$n = 2$	$l = 0,227368$	$L = 24950,7$
3	0,108791	11938,4
4	0,062057	6809,9

De verschillen met de bovengegeven waarden zijn dus gering.

²⁾ Hier is het gemiddelde genomen van de beide P -reeksen (de P -termen zijn doublets, wat samenhangt met de dupliciteit van de lijnen der hoofdreeks van Natrium).

koordinatensysteem invoeren, dat b.v. ronddraait met de hoeksnelheid ω_2 van de tweede ring. Ten opzichte van dit koordinatensysteem is de gemiddelde beweging van de elektronen der tweede ring nul; het buitenste elektron heeft de hoeksnelheid $\omega_3 - \omega_2$. Men ziet gemakkelijk in, dat onder den invloed van de afstooting van het buitenste elektron, welke van de orde $1/R_3^2$ is, elk elektron van de tweede ring een kleine ellips moet beschrijven, met de frequentie $\gamma = \omega_3 - \omega_2$; de fazen dezer bewegingen verschillen voor de opvolgende elektronen $\frac{2\pi}{7}$ 1). Aan den

anderen kant blijkt de invloed van de tweede ring op het buitenste elektron veel geringer te zijn; doordat deze ring 7 elektronen bevat, hebben de storingen een zeven maal zoo groote frequentie en zijn ze eerst van de orde R_2^2/R_3^3 . Analoge opmerkingen gelden met betrekking tot de eerste ring.

Om deze storingen te berekenen lijkt het mij het beste de methode der onbepaalde coëfficiënten te gebruiken. Men ontwikkelt de bewegingsvergelijkingen in reeksen, en substitueert dan voor de coördinaten der elektronen reeksontwikkelingen van den vorm:

$$r_i = R + \alpha \cos(Q_i - Q_{11}) + \dots$$

$$\varphi_i = Q_i + \frac{\beta}{R} \sin(Q_i - Q_{11}) + \dots$$

waarbij men het aantal der termen kan kiezen in verband met de storingen die men in rekening wil brengen, en met de nauwkeurigheid die de berekening vereischt. De R 's zijn de stralen der gemiddelde cirkelbanen; de Q 's de „middelbare anomalieën” der elektronen 2), met de frequenties (middelbare bewegingen): $\omega_1, \omega_2, \omega_3$; de α 's en β 's zijn konstanten. Voegt men deze uitdrukkingen in de op nul herleide vergelijkingen in, en stelt men de konstante gedeelten en de coëfficiënten der verschillende goniometrische termen gelijk nul, dan vindt men vergelijkingen voor deze onbekenden. Hierbij komen nog de drie quantenvoorwaarden (zonder welke het probleem onbepaald zou zijn), die een anderen vorm krijgen dan eerst: op grond van de algemeene vergelijking van bl. 47 luiden ze:

1) Men moet hierbij rekening houden met de *Coriolis*-krachten, daar met een roterend koordinatensysteem gewerkt wordt.

2) Q_{11} heeft betrekking op het buitenste elektron.

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} dQ_k \cdot \sum_i p_i \frac{\partial q_i}{\partial Q_k} = n_k \frac{h}{2\pi} \text{ of } = n_k \text{ in de gebruikte eenheden.}$$

Berekent men deze uitdrukkingen, dan krijgt men behalve de hoofdterm ωR^2 , termen welke de storingscoëfficiënten $\alpha, \beta \dots$ bevatten.

Berekeningen hierover heb ik onderhanden; door hun groote bewerkelijkheid is het mij echter nog niet gelukt ze tot een einde te brengen.

Een bizonderheid dient hier echter nog vermeld te worden: de periode en de grootte van de storingen hangt er van af of de bewegingsrichting van het buitenste elektron *dezelfde* is als die van de binnenste ringen (voorloopig onderstellende dat de twee binnenste ringen steeds in dezelfde richting rondloopen) of er *tegengesteld* aan is. Dit heeft tengevolge dat men voor elke waarde van n twee bewegingstoestanden, en dus twee termen van de spektraalformule vindt. Het is mogelijk dat dit de verklaring zou kunnen zijn van de dupliciteit der P -termen, welke de dupliciteit van de lijnen der hoofdreks van Natrium veroorzaakt. Over de orde van grootte van het verschil kan ik echter nog niet oordeelen; uit de voorloopige berekeningen lijkt het mij groter te worden, dan met de waarnemingen zou overeenkomen.

Bij deze berekeningen zal men verder nog in aanmerking moeten nemen: de beweging van de atoomkern (tenminste bij de lichtere elementen); de relativistische correcties en de magnetische werkingen die de elektronen op elkaar uitoefenen. Wat de relativistische correcties betreft, deze lijken me van dezelfde orde van grootte te zijn als bij het waterstof-atoom. Ze zijn wel groot voor de beide binnenste ringen, maar de invloed hiervan valt grootendeels weg, doordat men slechts de verschillen $l = \lambda - \lambda_g$ behoeft te kennen. Met de magnetische werkingen zal het vermoedelijk evenzoo zijn. (Zie in verband hiermee ook het onderzoek van SOMMERFELD, vermeld in § 28.) Neemt men de relativistische en de magnetische correcties in aanmerking, zoo wordt de berekening zeer veel lastiger, doordat de op bl. 168 vermelde eigenschap dan niet meer geldt.

Men kan nu verder nog aannemen dat de banen der elektronen elliptisch zijn, of dat ze niet alle in één plat vlak liggen. Wat het eerste betreft, elliptische banen zullen aanleiding geven tot groote moeilijkheden bij de berekening, daar de door de quantenformules

bepaalde excentriciteiten in het algemeen groot zijn ¹⁾, zoodat de afstanden der elektronen tot elkaar sterk veranderen. Zelfs kan het gebeuren, dat de banen door elkaar heen zouden gaan. (Zie de opmerking op bl. 161.)

Cirkelvormige banen in verschillende vlakken geven niet zulke groote moeilijkheden ²⁾. Men kan b.v. aannemen dat de twee binnenste ringen steeds in hetzelfde vlak liggen ³⁾ en dat het baanvlak van het buitenste elektron ten opzichte hiervan helt. De hellingshoek wordt dan door quantenvoorwaarden bepaald. Is M het totale moment van hoeveelheid van beweging van het systeem, m_1 dat van alle elektronen der binnenste ringen samen, m_2 dat van het buitenste elektron alleen, en is i de hoek tusschen m_1 en m_2 , wat men in eerste benadering kan nemen voor de hoek tusschen de baanvlakken, dan is:

$$M^2 = m_1^2 + m_2^2 + 2 m_1 m_2 \cos i.$$

M is een konstante, en is gelijk aan een geheel aantal quanta ⁴⁾; m_1 en m_2 zijn niet exakt konstant; hun gemiddelde waarden moeten echter op grond van de ingevoerde quantenformules ongeveer zijn:

$$m_1 = 3 \cdot 1 + 7 \cdot 2 = 17$$

$$m_2 = n$$

Zoodat de hellingshoek bepaald is door:

$$\cos i = \frac{M^2 - m_1^2 - m_2^2}{2 m_1 m_2}$$

Is b.v. $n = 2$, dan kan M varieeren van 19 tot 15; er zijn dus 5 verschillende standen mogelijk, waarvoor:

¹⁾ Vergelijk voor het waterstof-atoom bl. 82; de verhouding b/a van de assen der elliptische baan is gelijk aan het quotient van twee quantengetallen.

²⁾ Voor de ontwikkeling der z.g. „storingsfunctie” voor deze banen zie men: Encycl. der Math. Wiss. VI, 2, 13, H. v. ZEPEL, Die Entwicklung der Störungsfunktion, speciaal p. 577 en vgl.

³⁾ Het is duidelijk dat de elektronen van de binnenste ringen zich niet exakt in een plat vlak zullen bewegen. Men kan evenwel op elk oogenblik een vlak aanwijzen, waarvan gedurende korten tijd de bewegingen zoo weinig mogelijk afwijken. Met het baanvlak van het buitenste elektron wordt het oskuleerende vlak bedoeld, zooals dat in de astronomie beschouwd wordt. Deze vlakken staan niet vast in de ruimte, doch veranderen van stand (precessie- en nutatiebewegingen om de as van het totale moment van hoeveelheid van beweging).

⁴⁾ Zie bl. 71.

$$i = \begin{array}{l} 0^\circ \\ 63^\circ \\ 93^\circ \\ 123^\circ \\ 180^\circ. \end{array}$$

Dit vergroot het aantal mogelijke banen nog meer.

3) Invloed van een magnetisch veld.

Zoo men zich beperkt tot termen van den 1^{en} graad in de veldsterkte, en de kern van het atoom als vast staand beschouwt, kan men den invloed van een uitwendig magnetisch veld op het systeem gemakkelijk in rekening brengen. Zijn x_i, y_i, z_i de rechtehoekige coördinaten der elektronen, u_i, v_i, w_i de hoeveelheden van beweging, en is het magnetisch veld volgens de z -as gericht, dan is, in analogie met de formules van bl. 104, de funktie van LAGRANGE voor het systeem:

$$L = \frac{m}{2} \sum_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) - \Omega - \frac{e \mathbf{M}}{2 c} \sum_i (x_i \dot{y}_i - y_i \dot{x}_i)$$

en de funktie van HAMILTON:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i (u_i^2 + v_i^2 + w_i^2) + \Omega + \gamma \sum_i (x_i v_i - y_i u_i)$$

waarin: $\gamma = \frac{e \mathbf{M}}{2 m c}$, en $\Omega =$ potentieele energie.

Door middel van de kontakttransformatie:

$$\left\{ \begin{array}{l} W = \sum_i \left(U_i(x_i \cos \gamma t - y_i \sin \gamma t) + V_i(x_i \sin \gamma t + y_i \cos \gamma t) + W_i z_i \right) \\ X_i = \frac{\partial W}{\partial U_i}, \text{ enz.}; u_i = \frac{\partial W}{\partial x_i}, \text{ enz.} \end{array} \right.$$

kan men overgaan op het systeem XYZ , dat ten opzichte van het eerste met konstante snelheid $-\gamma$ om de z -as roteert. Dan wordt de funktie van HAMILTON ¹⁾:

$$\begin{aligned} K(XYZUVW) &= H - \frac{\partial W}{\partial t} \\ &= H - \gamma M_z = \frac{1}{2m} \sum_i (U_i^2 + V_i^2 + W_i^2) + \Omega(XYZ) \end{aligned}$$

¹⁾ Zie E. T. WHITTAKER, Anal. Dynamics, p. 354.

(M_z is het moment van hoeveelheid van beweging van het systeem om de z -as). Beschrijft men dus de bewegingen met de variabelen $X Y Z U V W$, dan worden de vergelijkingen dezelfde als die welke gelden voor de variabelen $x y z u v w$ bij afwezigheid van het magnetisch veld, wat een bekend resultaat is. De quantenvoorwaarden voor de bewegingen in het magnetisch veld, beschreven met eerstgenoemde variabelen, zullen dus ook dezelfde zijn als die voor de bewegingen buiten het veld, beschreven met het tweede stel variabelen. Als extra quantenvoorwaarde zal men nu echter nog moeten aannemen dat het moment van hoeveelheid van beweging M_z om de z -as (welke de richting van het veld aangeeft) gelijk is aan een geheel veelvoud van $h/2\pi$ (in de gewone eenheden uitgedrukt).

Heeft men dus voor het systeem bij afwezigheid van een magnetisch veld verschillende quantenbewegingen gevonden met energieën: E_1, E_2, E_3, \dots , dan vindt men bij aanwezigheid van het veld dezelfde bewegingen gekombineerd met een eenparige rotatie om de veldrichting. Bij deze bewegingen heeft $K(X Y Z U V W)$ de waarden E_1, E_2, E_3, \dots ; de energie van het systeem is dus:

$$E = H = K + \gamma M_z = E_i + n \frac{\gamma h}{2\pi}$$

De invloed van het magnetisch veld op de spektraallijnen is dus, bij de gebruikte graad van nauwkeurigheid, dezelfde als bij het waterstof-atoom, zoodat ook hier geen middel schijnt te zijn om het anomale ZEEMAN-effekt te verklaren.

4) Voor chemische beschouwingen in verband met deze modellen wordt verwezen naar het artikel van VEGARD.]

§ 29. OPMERKING OVER DE QUANTENTHEORIE VAN ROTEERENDE MOLEKULEN.

Voor de theorie der soortelijke warmte van meeratomige gasen is het noodig behalve de translatie-beweging der molekulen ook hun inwendige bewegingen te kennen. In de eerste plaats komt hierbij in aanmerking de *rotatie van het molekuul als geheel*; verder de trillingen van de atoomkernen ten opzichte van elkaar. Ofschoon het niet algemeen bewezen is kan men met vrij groote zekerheid het vermoeden uitspreken dat de snelle bewegingen der elektronen bij gewone temperatuur zoo weinig energie opnemen, dat hun bijdrage in de soortelijke warmte te verwaarloozen is ¹⁾.

De rotaties der molekulen zijn verder van groot belang voor de theorie van het magnetisme, voor de theorie der bandenspektra, enz.

De behandeling van roteerende molekulen in overeenstemming met de theorie der quanta is voornamelijk bestudeerd door P. EHRENFEST, K. SCHWARZSCHILD en P. S. EPSTEIN; eenigszins terzijde hiervan staat een studie van F. KRÜGER ²⁾.

¹⁾ Men zie b.v. K. F. HERZFELD, Zur Statistik des Bohr'schen Atommodells, Ann. d. Phys. **51**, p. 261, 1916. (Cf. beneden § 42.)

Men denke verder aan de theorie der soortelijke warmte van een ensemble van harmonisch trillende oscillatoren (PLANCK); bij een bepaalde temperatuur is de energie-inhoud en de soortelijke warmte des te kleiner, naarmate de frequentie hooger is.

²⁾ P. EHRENFEST, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **15**, p. 451, 1913. — K. SCHWARZSCHILD, Sitz. Ber. Berl. Akad. p. 564, 1916. — P. S. EPSTEIN, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **18**, p. 398, 1916. —

Het verband van het werk van F. KRÜGER (Ann. d. Phys. **50**, p. 346, 1916; **51**, p. 450, 1916) met dat van SCHWARZSCHILD en EPSTEIN zal beneden (opm. 1) besproken worden.

Verder dient gewezen te worden op een onderzoek van PLANCK (Ann. d. Phys. **50**, p. 412, 1916). PLANCK volgt een geheel andere methode, en komt ook tot een andere quantenformule. De door hem gebezigde methode schijnt mij echter toe niet eenduidig te zijn; ik meen dat men met behulp van een analoge redeneering als de zijne ook tot de formules van SCHWARZSCHILD en EPSTEIN kan komen.

Enkele uitkomsten van hun onderzoek zullen hier kort vermeld worden.

Men neemt aan dat het molekuul als een vast lichaam beschouwd mag worden, zoodat de trillingen der atoomkernen e. d. ten opzichte van elkaar verwaarloosd worden ¹⁾. Men heeft dus te doen met het probleem der beweging van een asymmetrische of een symmetrische tol, welke niet door uitwendige krachten wordt beïnvloed.

Het blijkt dat men voor de bewegingsvergelijkingen een oplossing kan vinden, uitgedrukt met behulp van hoekvariabelen, en men kan aantonen dat er slechts twee hoekvariabelen zijn tusschen welker middelbare bewegingen geen rationale betrekking bestaat. Dit geldt zoowel voor de asymmetrische als voor de symmetrische tol, en volgt uit de algemeene eigenschappen der POINSON-beweging ²⁾.

In het volgende zal de afleiding der formules gegeven worden voor een symmetrische tol; voor de asymmetrische wordt verwezen naar het geciteerde artikel van EPSTEIN.

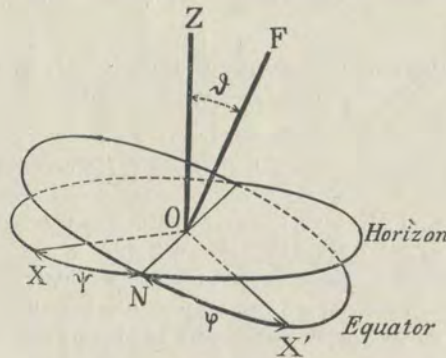


Fig. 8.

OZ = vertikaal; OX = vaste richting in het horizontale vlak.

OF = figuur-as van de tol; OX' : lijn welke vast met de tol verbonden is.

\sphericalangle ZOF = ϑ ; \sphericalangle XN = ψ ; \sphericalangle NX' = φ .

¹⁾ Vergelijk met betrekking tot het waterstof-molekuul beneden opm. 2.

²⁾ De POINSON-beweging kan beschreven worden als de beweging van een ellipsoïde, waarvan het centrum vast is, en dat zonder glijden langs een vast vlak rolt. Het probleem vertoont een formeele analogie met de relativistische KEPLER-beweging, waarbij het baanvlak vast staat. Evenals bij de KEPLER-bewe-

Als coördinaten worden gebruikt de hoeken van EULER: ϑ, ψ, φ (zie fig. 8). De funktie van HAMILTON wordt, hierin uitgedrukt:

$$H = \frac{p_{\vartheta}^2}{2A} + \frac{p_{\varphi}^2}{2C} + \frac{(p_{\psi} - p_{\varphi} \cos \vartheta)^2}{2A \sin^2 \vartheta} \dots \dots \dots (22)$$

Pas hierop de kontakttransformatie toe, bepaald door:

$$p_{\vartheta} = \frac{\partial W}{\partial \vartheta}, \text{ enz.}; Q_k = \frac{\partial W}{\partial P_k}, \text{ enz.} \dots \dots (23)$$

$$W = \int d\vartheta \sqrt{P_2^2 - P_1^2 - \frac{(P_3 - P_1 \cos \vartheta)^2}{\sin^2 \vartheta}} + P_1 \varphi + P_3 \psi \dots (24)$$

dan gaat H over in:

$$H = K(P) = \frac{1}{2A} P_2^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A} \right) P_1^2 \dots \dots (25)$$

Beteekenis der ingevoerde hoekvariabelen (zie fig. 9):

- Q_1 = wenteling van de tol om de figuur-as;
- Q_2 = precessie-beweging van de figuur-as om de invariabele lijn;
- Q_3 = azimuth van de invariabele lijn.
- P_1 = komponente van het moment van hoeveelheid van beweging langs de figuur-as;
- P_2 = totaal moment van hoeveelheid van beweging;
- P_3 = komponente hiervan langs de vertikaal (z-as).

Verder is: $\cos \alpha = P_1/P_2$; $\cos \beta = P_3/P_2$ ¹⁾.

Het is geschikt nog de volgende substitutie uit te voeren ²⁾:

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= \mathbf{P}_1 & Q_1 &= \mathbf{Q}_1 - \mathbf{Q}_2 \\ P_2 &= \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2 & Q_2 &= \mathbf{Q}_2 \end{aligned} \right\} \dots \dots (26)$$

ging wordt ook hier de stand van het vlak ten opzichte van een in de ruimte gegeven koördinatensysteem vastgelegd door de komponente der hoeveelheid van beweging in de richting der z-as, en door een hoek Q_3 welke het azimuth van de normaal op dit vlak (de „invariabele lijn”) bepaalt (eventueel de stand van de knoopenlijn). Vergelijk § 17 en voor het geval v/d symm. tol bl. 179 en fig. 9.

De middelbare beweging van Q_3 is 0 (het vlak staat vast in de ruimte).

Opmerking. PLANCK (l.c.) komt tot een hiermee overeenstemmend resultaat; PLANCK drukt dit uit door te zeggen: twee der drie vrijheidsgraden zijn coherent.

¹⁾ De hoeken α, Q_2 en Q_1 vormen een koördinatenstelsel van EULER met betrekking tot de invariabele lijn en de „ekliptika”. Vergelijk figuur 9.

²⁾ Zie K. SCHWARZSCHILD, l. c. p. 566.

waardoor (25) overgaat in:

$$K(P) = P_1^2 \frac{A-C}{2AC} + (P_1 + P_2)^2 \frac{1}{2A} \dots \dots \dots (27)$$

P_1 is de komponente van het moment van hoeveelheid van beweging langs de figuur-as; dit bepaalt als het ware de eigen-

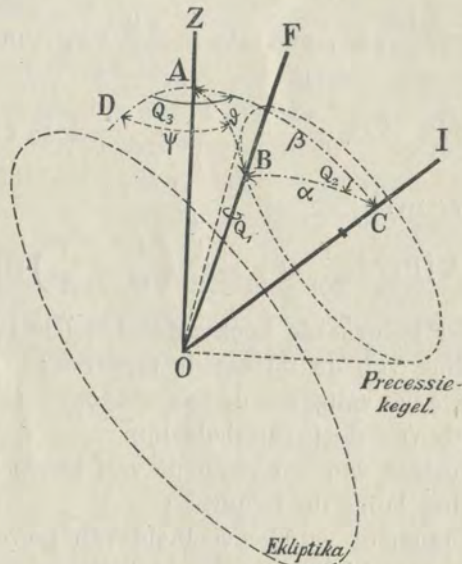


Fig. 9.

OZ = vertikaal; OI = richting van het totale moment van hoeveelheid van beweging (invariabele lijn); OF = figuur-as van de tol.

\sphericalangle AB = ϑ ; \sphericalangle DAB = ψ .

\sphericalangle ACB = Q_2 ; \sphericalangle DAC = Q_3 ; \sphericalangle BC = α ; \sphericalangle AC = β .
(P_1 behoort bij de richting OF; P_2 bij de richting OI; P_3 bij de richting OZ).

lijke rotatie van de tol. P_2 kan men beschouwen als het aandeel der precessie-beweging in het totale moment van hoeveelheid van beweging.

Hoeksnelheid der precessie:

$$\dot{Q}_2 = \omega_2 = \frac{P_1 + P_2}{A} \dots \dots \dots (28)$$

Openingshoek van de precessie-kegel:

$$\cos \alpha = \frac{P_1}{P_1 + P_2} \dots \dots \dots (29)$$

De beide intensiteitskonstanten P_1 en P_2 moeten nu gequantiseerd worden; men krijgt dus voor de energie uitgedrukt in de quantengetallen:

$$\alpha = \frac{h^2}{8\pi^2} \cdot \left\{ n_1^2 \cdot \frac{A-C}{AC} + (n_1 + n_2)^2 \cdot \frac{1}{A} \right\}^{1/2} \dots \dots \dots (30)$$

Uit formule (29) blijkt dat de openingshoek van de precessie-kegel slechts bepaalde diskrete waarden kan krijgen.

Opmerkingen.

1) Men kan het volgende bijzondere geval beschouwen: P_1 is zeer groot en heeft een vaste waarde; P_2 is klein ten opzichte van P_1 , en kan verschillende waarden krijgen. Dan kunnen de benaderingsformules opgesteld worden:

$$\text{energie} = \frac{F_1^2}{2C} + \frac{P_1 P_2}{A} + \dots = \text{konstante} + \omega_2 P_2 + \dots \dots \dots (27a)$$

$$\text{hoeksnelheid der precessie: } \omega_2 = \text{ca. } \frac{P_1}{A} = \text{konstante} \dots \dots (28a)$$

$$[\text{openingshoek van de precessie-kegel: } \alpha = \text{ca. } \sqrt{\frac{2 P_2}{P_1}} \dots (29a)]$$

Hieruit blijkt dat men in dit geval de precessie-beweging kan opvatten als een *kleine trilling* om de stationnaire wenteling om de figuur-as, voor welke trilling bij benadering dezelfde formules gelden als voor een harmonisch trillende resonator ²⁾.

Dit is de gedachte die naar mij schijnt ten grondslag ligt aan het werk van F. KRÜGER ³⁾. Zoolang men de precessie als een kleine trilling kan beschouwen gelden voor haar precies dezelfde formules als voor een lineaire resonator; bij hoogere

¹⁾ K. SCHWARZSCHILD, l. c. p. 566; P. S. EPSTEIN, l. c. p. 399 (en 406).

EPSTEIN stelt ook nog een geheel andere quantenformule voor de tol voor (l. c. p. 407); deze wijkt echter geheel af van alle hier ontwikkelde principes van de quantentheorie en lijkt mij niet goed te verdedigen. (Dit is ook opgemerkt door Prof. LORENTZ op zijn kollege Quantentheorie, 1916/1917).

²⁾ Vergelijk in verband hiermee de algemeene formule (13) in § 26.

³⁾ F. KRÜGER, Ann. d. Phys. 50, p. 346, 1916.

temperaturen, waar de equipartitie-wet geldt, zal een ensemble van systemen welke dergelijke precessie-bewegingen uitvoeren evenveel energie opnemen als een ensemble van lineaire resonatoren: $R T$ calorie per grammolekuul, zoodat de soortelijke warmte der precessie-beweging dan gelijk is aan: $R = \text{ca. } 2 \text{ cal/gr. } ^1$).

Bij het waterstof-molekuul mag men echter de precessie-beweging *niet* als een kleine trilling opvatten: volgens de theorie van BOHR en DEBYE is hier: $\mathbf{P}_1 = 2 \cdot h/2\pi$ (elk elektron heeft het moment van hoef. van beweging: $h/2\pi$), zoodat reeds bij kleine waarden van n_2 de hoek α groot wordt (verg. 29). Dan moet men wel degelijk rekening houden met het kwadraat van \mathbf{P}_2 , en moeten formules (27) en (30) gebruikt worden.

2) Toepassing op het model van het waterstof-molekuul.

Indien men bovenstaande formules wil toepassen op het model van het H_2 -molekuul moet men zich eerst afvragen, of dit model, dat zeker geen vast lichaam is, ook precessie-bewegingen kan uitvoeren. Deze vraag is opgeworpen door RUBINOWICZ²⁾; door hem zijn de kleine trillingen van het model om de stationnaire beweging onderzocht. Ziet men af van de trillingen met betrekkelijk hooge („ultraviolette”) frequenties (waaronder ook een instabiele trilling voorkomt), dan zijn voor de theorie der soortelijke warmte van belang:

a) een trilling welke overeenstemt met de reguliere precessie van het molekuul; de frequentie hiervan is dezelfde als die welke door formule (28a) gegeven wordt;

b) een trilling waarbij de beide kernen zich afwisselend naar elkaar toe en van elkaar af bewegen in de richting hunner verbindingslijn, terwijl de elektronen lange, smalle ellipsen beschrijven in hun baanvlak. De frequentie hiervan is echter nog vrij hoog, zoodat deze trilling bij gewone temperaturen niet veel tot de soortelijke warmte zal bijdragen³⁾.

¹⁾ KRÜGER maakt hierbij de opmerking: De eigentrilling van de reguliere precessie van een symmetrisch lichaam heeft de bijzonderheid dat ze twee graden van vrijheid bezit, doch dat ze alleen kinetische, en geen potentieele energie representeert. Aan den anderen kant heeft een lineaire oscillator slechts één graad van vrijheid; hier is echter de gemiddelde waarde van de potentieele energie dezelfde als die van de kinetische energie.

²⁾ A. RUBINOWICZ, Phys. Zeitschr. 18, p. 187, 1917 (zie ook boven bl. 155).

³⁾ Een schatting hiervan kan men krijgen door de z.g. „karakteristieke tem-

Uit het bestaan van de „precessie-trilling” a) zou men mogen besluiten dat de afgeleide formules op H_2 kunnen worden toegepast. Hierbij komt men echter op het bezwaar: de door RUBINOWICZ afgeleide formule geldt slechts voor kleine trillingen, en stemt daarvoor overeen met de formules van SCHWARZSCHILD-EPSTEIN. Mag men nu onderstellen dat de formules van SCHWARZSCHILD en EPSTEIN ook voor *grote* precessie-bewegingen op het waterstof-molekuul mogen worden toegepast? Boven is reeds vermeld dat voor waarden van $n_2 = 1, 2, \text{ enz.}$, de openingshoek van de precessie-kegel een belangrijke grootte krijgt.

Het komt me voor, dat men hierin de oorzaak moet zoeken van het verschil tusschen EPSTEIN's resultaat voor de soortelijke warmte van waterstof en de experimenteele uitkomsten¹⁾. Dat men het model van het waterstof-molekuul behandelt als een symmetrische tol, terwijl in werkelijkheid de beide traagheidsmomenten om assen in het baanvlak der elektronen een weinig verschillen, geeft, voor zoover ik kan beoordeelen, geen merkbare fout in de formules.

peratuur” behoorende bij deze frequentie te berekenen; deze bedraagt ongeveer: $\Theta = h\nu/k = \text{ca. } 4,8 \cdot 10^{-11} \cdot 1,9 \cdot 10^{14} = \text{ca. } 9000^\circ$.

¹⁾ Vermoedelijk zullen ook enkele onderstellingen welke EPSTEIN gebruikt bij het opstellen der statistische formules nader onderzocht moeten worden; zoo b.v. de kwestie of n_1 en n_2 slechts *een* waarden kunnen krijgen (EPSTEIN, l.c. p. 400, 403), en de vraag: welke gewichten moet men aan de verschillende quantenbewegingen toekennen? (EPSTEIN, l.c. p. 403). Men vergelijkte in verband met het laatste de opmerkingen over ontaarde systemen in § 41. Beschouwt men de behandelde beweging van de symmetrische tol als de ontaarding van een beweging in een richtend (b.v. een elektrisch) krachtveld, dan zou men er toe komen aan de beweging met de quantengetallen n_1, n_2 het gewicht: $2(n_1 + n_2) + 1$ toe te kennen. (Afleiding: bij aanwezigheid van een richtend krachtveld moet ook de komponente van het moment van hoeveelheid van beweging in de richting der krachtlijnen gequantiseerd worden. Het quantengetal n_3 hiervoor kan alle geheele waarden van 0 tot en met $\pm (n_1 + n_2)$ doorloopen).

§ 30. VERSCHILLENDE OPMERKINGEN.

1) Door de onderzoeken van J. J. THOMSON en anderen over de kanaalstralen is gebleken dat hierin behalve neutrale, zeer veel positief en negatief geladen atomen en molekulen aanwezig zijn ¹⁾. Deze ionen ontstaan uit een neutraal systeem door de

¹⁾ Zie o. a. J. J. THOMSON, *Rays of Positive Electricity* (London 1913). Verder artikelen van T. RETSCHINSKY (b.v. *Ann. d. Phys.* **50**, p. 369, 1916) en anderen.

Eenige interessante resultaten van het onderzoek van J. J. THOMSON zijn:

a) Molekulen hebben zeer zelden een negatieve lading, terwijl positief geladen molekulen zeer gewoon zijn (l. c. p. 40).

b) Wat de atomen betreft is bij *He*, *Ne*, *Ar*, *Kr*, *Xe*, *N* en *Hg* nooit een negatieve lading waargenomen.

c) Bij waterstof is gevonden: *H*, *H*⁺, *H*⁻, *H*₂, *H*₂⁺, *H*₂⁻ (het laatste zeer zelden; l. c. p. 40 en *Phil. Mag.* **24**, p. 253, 1912).

d) Atomen met *multiple* ladingen.

Kwik-atomen zijn waargenomen met 1, 2, 3, 4, 5, 6 en 7 ladingen; atomen met 8-voudige lading moeten aanwezig zijn, doch zijn niet direkt gezien (l. c. p. 48). — Het maximale aantal ladingen schijnt voornl. van het atoomgewicht af te hangen en niet van de chemische eigenschappen (l. c. p. 53):

<i>Hg</i> (200)	kan tot 8 ladingen hebben;
<i>Kr</i> (82)	tot 4 of 5;
<i>Ar</i> (40)	tot 3;
<i>Ne</i> (20)	tot 2;
<i>O</i> (16) en <i>N</i> (14)	tot 2, misschien zelden 3;
<i>He</i> (4)	tot 2;
<i>H</i> (1)	heeft nooit meer dan 1 lading (l. c. p. 53).

De beide laatste resultaten zijn in overeenstemming met de theorie van BOHR.

e) J. J. THOMSON meent in de kanaalstralen ook nog onbekende elementen gevonden te hebben: een met een atoomgewicht 22 (misschien een isotoop van NEON, l. c. p. 116) en een met een atoomgewicht 3 (*X*₃), l. c. p. 115, vgl.) (Zie over Metaneon ook: F. ASTON, *Phys. Zeitschr.* **14**, p. 1303, 1913.)

Opmerking. Met betrekking tot deze nieuwe elementen vergelijk men ook de reeds boven aangehaalde onderzoeken van J. W. NICHOLSON over de spektra van eenvoudige atoommodellen (zie boven bl. 152); zie speciaal *Monthly Notices* **74**, p. 623, 1914 over de lijn λ 3729, welke in nevelvlekken voorkomt, en volgende onderzoeken van BOURGET, FABRY en BUISSON behoort aan een element met atoomgewicht 3 (*Comptes Rendus* 6 April 1914.)

opname of afgifte van een of meer elektronen; het aantal der elektronen dat opgenomen of afgegeven kan worden hangt vermoedelijk nauw samen met de konfiguratie van het elektronensysteem om de kern. Enkele onderzoeken hierover zijn door BOHR gedaan; tot bepaalde theoretische resultaten is hij echter niet gekomen (evenmin voor de kwestie der chemische valentie, die misschien verband hiermee houdt).¹⁾

2) Van groot belang zal het atoommodel van RUTHERFORD en BOHR zijn voor de theorie der gassen en van de toestandsvergelijking. Het schijnt tenminste principieel mogelijk om voor eenvoudige gassen zooals Waterstof en Helium theoretisch de bouw en de afmetingen der molekulen aan te geven, zoodat men de attractie tusschen de molekulen, hun volume, enz., als bekende grootheden kan beschouwen, en met behulp daarvan de toestandsvergelijking van het gas zal kunnen opstellen.

Wat het volume betreft, het is duidelijk dat men niet langer de molekulen mag beschouwen als harde elastische bollen of ellipsoïden; de theorie van de botsingen der molekulen zal nu op een anderen grondslag gebouwd moeten worden (op een manier welke in beginsel overeenstemt met de theorie van RUTHERFORD en DARWIN over de botsingen der alpha-deeltjes).

Met betrekking tot de attractie-krachten zij hier vermeld dat door KEESOM berekeningen uitgevoerd zijn over de tweede viriaalcoëfficiënt voor molekulen welke een elektrische dipool of quadrupool dragen ²⁾.

Hoe deze elementen in het periodiek systeem gerangschikt moeten worden ligt nog geheel in het duister. (Indien het isotopen van bekende elementen waren zouden ze hetzelfde spektrum moeten hebben als deze elementen.)

¹⁾ NICHOLSON heeft ook de spektra van sommige positief en negatief geladen systemen onderzocht (zie de reeds meermalen geciteerde artikelen in de *Monthly Notices*.)

²⁾ W. H. KEESOM, *Versl. Akad. Amsterdam* XX, p. 1390, 1406, 1912; XXI, p. 492, 678, 1912; XXIV, p. 614, 766, 1916; W. H. KEESOM en Mej. C. VAN LEEUWEN, idem XXIV, p. 1699, 1916 (*Comm. Leiden, Suppl.* 24a, 24b, 25, 26, 39a — c).

Onder viriaalcoëfficiënten worden verstaan de coëfficiënten A, B, C, enz., in de reeksontwikkeling van de toestandsvergelijking, gegeven door KAMERLINGH ONNES:

$$p v = A \left\{ 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \frac{E}{v^4} + \frac{F}{v^5} \right\}$$

Deze coëfficiënten zijn functies van de temperatuur.

Men diene in het oog te houden dat het onderzoek van KEESOM geheel berust op de klassieke mechanika en statistika, zoodat ook nergens quantenonderstellingen gebruikt zijn.

Het laatste kan toegepast worden op waterstof, zooals door KEESOM gedaan is. Uit een vergelijking van de theoretische formules met de experimenteel bepaalde waarden wordt gevonden voor het elektrisch moment van een H_2 -molekuul:

$$\mu_e = 2,03 \cdot 10^{-26} \text{ E. S. E. cm}^2 \text{ 1).}$$

Neemt men voor waterstof het model van BOHR en DEBYE aan, dan vindt men voor het moment:

$$\mu_e = \frac{5}{4} e b^2$$

(b = afstand der positieve kernen)²⁾; voegt men hierin:

$$e = 4,77 \cdot 10^{-10} \text{ E. S. E.} \quad ; \quad b = 0,586 \text{ \AA. E. } \text{ 3)}$$

dan is: $\mu_e = 2,05 \cdot 10^{-26} \text{ E. S. E. cm}^2$.

De overeenstemming is dus bijzonder goed⁴⁾.

¹⁾ L. c. XXIV, p. 614, vgl.

²⁾ Berekening van het elektrisch moment van het H_2 -molekuul.

Zij het centrum van het molekuul in de oorsprong; de kernen liggen in de z -as op hoogte $\pm \frac{b}{2}$; de elektronen in de y -as in de punten $y = \pm b \frac{\sqrt{3}}{2}$.

Dan vindt men voor de potentiaal in een punt:

$$\begin{aligned} x &= \rho \cos \varphi; & y &= \rho \sin \varphi; & z &= z \\ V &= \frac{e}{r} \sqrt{\frac{3}{4} \frac{b^2}{r^2} - \frac{9}{4} \frac{b^2 \rho^2 \sin^2 \varphi}{r^4} - \frac{b^2}{4r^2} + \frac{3}{4} \frac{b^2 z^2}{r^4} \dots} \left\{ = \right. \\ &= \frac{e b^2}{4 r^5} (2 r^2 + 3 z^2 - 9 \rho^2 \sin^2 \varphi \dots) \dots \dots \dots \text{ (I)} \end{aligned}$$

Het molekuul staat echter niet stil, doch wentelt met groote snelheid om de z -as. (In den tijd waarin een molekuul ongeveer zijn eigen diameter aflegt vinden gemiddeld 300–400 omwentelingen plaats.) Men krijgt dus een gemiddelde waarde voor de potentiaal, welke berekend kan worden door het gemiddelde van (I) te nemen voor alle waarden van φ van 0 tot 2π . Dit geeft:

$$V = \frac{5}{8} e b^2 \cdot \frac{3 z^2 - r^2}{r^5} = \frac{5}{4} e b^2 \cdot \frac{1}{r^3} \cdot P_2 \left(\frac{z}{r} \right)$$

Derhalve:

$$\mu_e = \frac{5}{4} e b^2.$$

³⁾ Deze waarde van b volgt uit de quantenformules voor het model met behulp van de bekende waarden van e , m en h .

⁴⁾ KEESOM onderstelt dat de quadrupool bestaat uit 2 positieve ladingen e op afstand d van elkaar, en midden tusschen beide een lading $-2e$.

Dan is: $\mu_e = \frac{1}{2} e d^2$, waaruit: $d = 0,92 \text{ \AA. E.}$

Bij de berekening van KEESOM is echter aangenomen dat het molekuul als bolvormig mag worden behandeld; voor de diameter wordt uit de experimenteel gevonden waarde van de viriaalcoëfficiënt berekend: $2,32 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Dit sluit niet aan bij het model van BOHR en DEBYE; de afstand der kernen in het laatste is $0,586 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$; die der elektronen: $1,014 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ 1).

3) In verband met het bovenstaande kan men de vraag oppwerpen: hoe werken in het algemeen verschillende mechanische systemen op elkaar in, wanneer in beide de bewegingen door quantenvoorwaarden gebonden zijn?

Zie hierover een opmerking in § 38 (bl. 238).

4) Voor zoover mij bekend is heeft men het model van RUTHERFORD en BOHR nog niet gebruikt ter verklaring van de eigenschappen van vloeistoffen en vaste lichamen.

Echter dient nog wel vermeld te worden een artikel van J. FRENKEL²⁾ over de elektrische eigenschappen van metalen en diëlektrika. FRENKEL beweert op grond van het atoommodel dat aan het oppervlak van elk metaal een elektrische dubbellaag zetelt, welke een „inwendige potentiaal” van het metaal teweegbrengt, en ook een oppervlakte-spanning geeft. De verschillen in deze inwendige potentiaal bij verschillende metalen bepalen de contact-potentialen die optreden wanneer twee metalen elkaar aanraken. FRENKEL voert een aantal berekeningen door, en vindt met zijn theorie tennaastenbij de volgorde der metalen in de elektromotorische spanningsreeks³⁾.

[Eenige problemen uit de theorie der vaste lichamen in verband met de atoommodellen van BOHR zijn behandeld door Prof. H. A. LORENTZ op zijn kollege van 1917/18.

Naar aanleiding daarvan zou ik het volgende willen vermelden. Het ligt voor de hand om te onderstellen dat de atoomkernen

¹⁾ Interessante problemen in verband met de toestandsvergelijking zijn b.v. ook: uit het atoommodel de kritische temperaturen van waterstof en Helium af te leiden. Verder te verklaren waarom waterstof zich bij lage temperaturen als een *ééatomig* gas gedraagt (zie o.a. de geciteerde artikelen van KEESOM). Gedeeltelijk hangt dit samen met de theorie der soortelijke warmte van waterstof, en met de precessie-trillingen van het waterstof-molekuul, welke bij lage temperaturen zeer gering worden.

²⁾ J. FRENKEL, Phil. Mag. **33**, p. 297, 1917.

³⁾ Zie over de contact-potentialen ook: R. A. MILLIKAN, Phys. Zeitschr. **17**, p. 217, 1916 (Phys. Rev. **4**, p. 73, 1914; **6**, p. 55, 1915).

met het grootste deel der elektronen in de hoekpunten van het kristalraster staan, terwijl waarschijnlijk enkele elektronen, die misschien banen om de verbindingslijnen der kernen beschrijven, de binding tusschen de verschillende atomen zullen vormen, zooals dit ook het geval is in het model van het waterstofmolekuul. Het is niet onmogelijk dat men hiermee de bekende elasticiteits-eigenschappen der materie kan verklaren.

Volgens de berekeningen van RUBINOWICZ ¹⁾ is het waterstofmolekuul stabiel tegenover een verandering van den afstand der kernen, en wel is de elastische kracht: $f = -1,35 \cdot 10^6 \delta b$ dyne, waar δb de verandering van den afstand b der kernen aangeeft. De elasticiteitsmodulus is dus:

$$E_1 = -b \frac{f}{\delta b} = 0,586 \cdot 10^{-8} \cdot 1,35 \cdot 10^6 = 0,0079.$$

Denkt men zich een laagje bedekt met waterstofmolekulen, welke alle met de as loodrecht op de laag staan, in een kwadratisch net op afstanden van b.v. 2 \AA. E. , dan is de elasticiteitsmodulus per cm^2 (waarop zich $25 \cdot 10^{14}$ molekulen bevinden):

$$E = 25 \cdot 10^{14} \cdot E_1 = 1,98 \cdot 10^{13} \text{ dyne/cm}^2 = \text{ca. } 2 \cdot 10^7 \text{ KG/cm}^2.$$

Dit is van de orde van grootte der elasticiteitsmoduli van vaste stoffen (staal: ca. $0,2 \cdot 10^7 \text{ KG/cm}^2$.)

¹⁾ Zie A. RUBINOWICZ, Phys. Zeitschr. **18**, p. 187, 1917.

HOOFDSTUK V.

VERSCHILLENDE PROBLEMEN DIE MET DE THEORIE VAN BOHR IN VERBAND STAAN.

In dit hoofdstuk zullen enkele bizondere punten van de theorie van BOHR vermeld worden, welke in verband staan met de uitstraling van licht en met de magnetische eigenschappen der atomen, o. a. met het doel te wijzen op eenige der moeilijkheden welke nog onopgelost zijn.

§ 31. DE TEGENSTELLINGEN

TUSSCHEN DE HYPOTHESEN VAN BOHR EN DE ELEKTRONENTHEORIE ¹⁾.

Zooals reeds is opgemerkt zijn de bij de berekeningen over de atoommodellen gevolgde methoden op verschillende punten niet in overeenstemming met de elektronentheorie. Gedeeltelijk zijn er principieele tegenstellingen tusschen de opvattingen van de theorie van BOHR en die van de klassieke theorie; aan den anderen kant echter moeten sommige der gemaakte onderstellingen beschouwd worden als slechts te dienen ter voorloopige vereenvoudiging van de problemen, welke later door een meer exakte behandeling moet worden vervangen. De grens tusschen deze twee groepen kan men niet scherp aangeven.

Volgens de elektronentheorie ondervindt een elektron dat een niet eenparig rechtlijnige beweging heeft, een zeer gekomplieerde reactie van het elektromagnetische veld ²⁾. Men kan voor

¹⁾ [N.B. Deze § is bij de uitgave eenigszins omgewerkt.]

²⁾ Zie H. A. LORENTZ, The Theory of Electrons (Leipzig 1915), p. 48, 49. M. ABRAHAM, Theorie der Elektrizität (Leipzig 1905), p. 121, vgl.

G. A. SCHOTT, Electromagnetic Radiation (Cambridge 1912), p. 235—261, waar exakte uitdrukkingen voor de reactie van het veld op het elektron gegeven zijn, en de betekenis der verschillende termen onderzocht is.

deze reaktie een reeksontwikkeling afleiden, voortschrijdende naar de afgeleiden van de snelheid en naar de opklimmende machten hiervan, welke reeks te schrijven is in den vorm:

$$\mathbf{F} = -\dot{\mathbf{G}} + \mathbf{K} \dots \dots \dots (1)$$

(\mathbf{F} , \mathbf{G} en \mathbf{K} moeten hier, evenals ook beneden de snelheid \mathbf{v} , opgevat worden als vektoren). Hier zijn in $\dot{\mathbf{G}}$ de termen vereenigd welke slechts de versnelling $\dot{\mathbf{v}}$ in den eersten graad (en geen hogere afgeleiden van \mathbf{v}) bevatten; \mathbf{G} is de z.g. hoeveelheid van beweging van het elektromagnetische veld. Voor een in den toestand van rust bolvormig elektron dat slechts aan de oppervlakte geladen is, en dat overeenkomstig de onderstelling van LORENTZ, zoo het in beweging is afgeplat wordt in de bewegingsrichting in de verhouding $\left(1 - \frac{\mathbf{v}^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}}$, heeft \mathbf{G} de waarde:

$$\mathbf{G} = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^2 a} \mathbf{v} \left(1 - \frac{\mathbf{v}^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (2)$$

waar a de straal van het elektron in den toestand van rust is.

De overige termen van de reeks zijn in \mathbf{K} vereenigd; de eerste en voornaamste ervan is:

$$\mathbf{K}_1 = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{\mathbf{v}} \dots \dots \dots (3)$$

De bewegingsvergelijking voor een elektron waarop een uitwendige kracht \mathbf{F}_e werkt, luidt dus, zoo men in verband met de opvattingen der elektronentheorie aan het elektron geen „ware” massa toekent:

$$\mathbf{F}_e = -\mathbf{F} = \dot{\mathbf{G}} - \mathbf{K} \dots \dots \dots (1^*)$$

Men kan nu \mathbf{G} ook opvatten als de hoeveelheid van beweging van het elektron; de koëfficiënt:

$$\frac{2}{3} \frac{e^2}{c^2 a} = m \dots \dots \dots (4)$$

in formule (2) geeft dan de grootte van de (elektromagnetische) massa. Het gedeelte van \mathbf{F}_e dat aan $\dot{\mathbf{G}}$ gelijk is dient ter vergrooing van de energie van het elektron¹⁾; het andere ge-

¹⁾ Vergelijk in verband hiermee: H. A. LORENTZ, The Theory of Electrons, p. 213 en Versl. Akad. Amsterdam XXVI, p. 989, 1917.

deelte, — \mathbf{K} , doet zich in vele gevallen voor als de kracht noodig om een *weerstand* te overwinnen die de beweging van het elektron ondervindt door de reaktie van het eigenveld, en houdt verband met de energie die naar het oneindige wordt *uitgestraald*. Men vindt nl. voor de arbeid door dit gedeelte geleverd:

$$\int (-\mathbf{K}_1 \mathbf{v}) dt = -\frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} (\mathbf{v} \dot{\mathbf{v}}) \Big|_{t_1}^{t_2} + \int S dt \dots \dots \dots (5)$$

waarin:

$$S = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \dot{\mathbf{v}}^2 \dots \dots \dots (6)$$

de per tijdseenheid naar het oneindige uitgestraalde energie is. De eerste term van vergelijking (5) verdwijnt in vele gevallen, b.v. bij een periodieke beweging (bij een quasi-periodieke is ze evenmin van belang). De tweede term is steeds positief, en geeft dus een verlies van arbeid aan¹⁾.

In de theorie van BOHR wordt aangenomen dat de uitstraling S en de kracht \mathbf{K} niet bestaan. Alleen de traagheidsterm $\dot{\mathbf{G}}$ wordt behouden. Praktisch komt dit laatste hierop neer dat men aan het elektron een massa m toekent; volgens de formules der relativiteitstheorie is dan de hoeveelheid van beweging steeds gegeven door:

$$\mathbf{G} = m \mathbf{v} \left(1 - \frac{\mathbf{v}^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (2^*)$$

onverschillig of men m beschouwt als elektromagnetische of als „ware” massa.

De kracht die het elektron ondervindt van een *uitwendig* elektromagnetisch veld wordt op de gewone wijze in rekening gebracht, waarbij steeds ondersteld is dat het elektron als een punt mag worden behandeld; ze is dan gegeven door:

¹⁾ Vergelijk H. A. LORENTZ, The Theory of Electrons, p. 49.

Zie ook G. A. SCHOTT, l. c.

Indien er meerdere bewegende ladingen in het systeem zijn wordt de uitstraling hoofdzakelijk bepaald door $\frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} (\sum e \dot{\mathbf{v}})^2$. (Zie O. W. RICHARDSON, The Electron Theory of Matter, Cambr. 1914, p. 258). Zijn er dus in een atoom meerdere elektronen, symmetrisch ten opzichte van de kern gerangschikt (b.v. in een ring), dan is de uitstraling zeer gering. Men vergelijk hieromtrent J. J. THOMSON, Phil. Mag. **6**, p. 681, 1903 (zie noot ⁴⁾), bl. 4, boven) en G. A. SCHOTT, l. c. p. 103.

$$\mathbf{f} = -e \left\{ \mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v} \mathbf{M}] \right\} \dots \dots \dots (7)$$

Men kan dit ook samenvatten, zooals reeds in § 6 gedaan is, door als funktie van LAGRANGE voor het elektron aan te nemen:

$$L = -m c^2 \left\{ \sqrt{1 - \frac{\mathbf{v}^2}{c^2}} - 1 \right\} + e \left\{ \varphi - \frac{1}{c} (\mathbf{v} \mathbf{a}) \right\} \dots \dots (8)$$

waar φ en \mathbf{a} de potentialen van het uitwendige veld zijn (de lading van het elektron is $-e$)¹⁾.

Allerlei andere problemen, zooals b.v. de rotatie van een elektron, de retardeering der potentialen welke zich doet gevoelen indien meerdere elektronen, of elektronen en atoomkern, zich bewegen, zijn voor zoover mij bekend is nog niet in verband met de theorie der quanta beschouwd. Ook de magnetische werkingen die de verschillende deelen van een atoom op elkaar kunnen uitoefenen zijn nog slechts onvolledig nagegaan.

Er dient hier nog op de volgende twee verhandelingen ge-
wezen te worden:

1) TH. V. WEREIDE, MAXWELLS Gleichungen und die Atomstrahlung, Ann. d. Phys. **52**, p. 276, 1917.

WEREIDE meent te kunnen aantoonen dat de gewoonlijk gegeven afleiding van de formule (6) voor de uitstraling foutief is, en dat deze formule vervangen moet worden door:

$$S_w = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \left\{ \frac{d}{dt} |\mathbf{v}| \right\}^2 \dots \dots \dots (9)$$

Voor een cirkelbeweging is volgens formule (6) $S > 0$; volgens (9) is $S_w = 0$: volgens WEREIDE zou een atoom dat met een eenparige snelheid in een cirkel loopt geen energie uitstralen.

De door WEREIDE vermelde en gekritiseerde afleiding der formule (6) is echter niet de eenige welke hiertoe dienen kan; door Prof. LORENTZ is een meer algemeene gegeven²⁾, en het schijnt mij toe dat deze volkomen tegen de kritiek van WEREIDE bestand is. — De afleiding van formule (9), door WEREIDE voorgesteld, schijnt me echter geheel onhoudbaar; men zou met meer

¹⁾ Zie bl. 28. — De magnetische veldsterkte is hier door \mathbf{M} aangeduid.

²⁾ Theory of Electrons, p. 255, vgl.

recht tegen haar het bezwaar kunnen aanvoeren, dat WEREIDE zelf tegen de afleiding van (6) meende te moeten inbrengen.

2) C. W. OSEEN, Das BOHR'sche Atommodel und die MAXWELL'schen Gleichungen, Phys. Zeitschr. **16**, p. 395, 1915.

OSEEN komt na een lange berekening — die ik niet heb kunnen nagaan — tot het resultaat (l. c. p. 403):

Wanneer men een model van het waterstof-atoom volgens BOHR met een zoodanige bol wil omgeven dat de vergelijkingen van MAXWELL daarbuiten als geldig beschouwd kunnen worden, en wanneer de krachten die een elektron in een atoom uitoefent beperkt zijn op de elektrostatische en de daarbij behorende magnetische kracht, moet de straal van de bol grooter zijn dan 10^{-4} cm.

In waterstofgas is de gemiddelde afstand der atomen ca. 10^{-6} cm; hierin zou dus nergens een eenigermate samenhangend gebied zijn waarin de vergelijkingen van MAXWELL geldig zijn.

OSEEN geeft nog een discussie van zijn resultaat en spreekt als eindstelling uit dat het onmogelijk is het atoommodel van BOHR met de elektronentheorie van LORENTZ te vereenigen.

M. PLANCK heeft een vorm van de quantentheorie voorgesteld waarin wordt aangenomen dat de emissie van energie diskontinu, de absorptie daarentegen *kontinu* kan geschieden.

Het is duidelijk dat hierdoor de tegenstrijdigheden met de elektronentheorie niet worden opgeheven.

Zie over deze theorie van PLANCK beneden § 35.

§ 32. VERBAND TUSSCHEN DE BEIDE HYPOTHESEN
DER QUANTENTHEORIE.

In de theorie van BOHR kunnen de systemen *diskontinu* energie uitstralen; daarbij is de frequentie der uitgezonden trillingen gegeven door de formule:

$$v_e = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{h} \dots \dots \dots (10)$$

(zie bl. 33).

Tusschen deze formule en de formules die de quantenbewegingen bepalen (zie hoofdstuk II, § 10), bestaat het volgende verband:

Zij de energie van het systeem uitgedrukt als functie der quantengetallen n_1, n_2, \dots, n_k :

$$\alpha = \alpha(n_1, n_2, \dots, n_k)$$

Dan zijn de frequenties der bewegingen *in* het systeem gegeven door:

$$v_i = \frac{1}{h} \frac{\partial \alpha}{\partial n_i} \dots \dots \dots (11)$$

terwijl in het algemeen ook alle boventonen en kombinatietonen hiervan voorkomen (zie opmerking III, bl. 45).

De „licht-frequenties” die het systeem kan uitzenden bij het overspringen uit den eenen toestand in een anderen zijn:

$$v_e = \frac{1}{h} \Delta \alpha \dots \dots \dots (12)$$

Indien de quantengetallen groot zijn kan men in het algemeen aannemen dat approximatief:

$$\Delta \alpha = \sum_i \frac{\partial \alpha}{\partial n_i} \cdot \Delta n_i + \dots \dots \dots (13)$$

is.

Dus zijn dan de frequenties v_e in eerste benadering dezelfde als de frequenties v_i van het systeem, of hun boventonen en kombinatietonen ¹⁾.

Hiervan is door BOHR in een speciaal geval gebruik gemaakt bij het opstellen der emissie-hypothese ²⁾.

Andere formulering.

Indien de energie wordt uitgedrukt als functie der intensiteitskonstanten P_1, P_2, \dots (welke met de quantengetallen samenhangen door de betrekking: $n_i h = 2 \pi P_i^2$), vindt men voor de frequenties der bewegingen in het systeem:

$$v_i = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial \alpha}{\partial P_i} \dots \dots \dots (11a)$$

en voor de lichtfrequenties die het systeem kan uitzenden bij het overspringen uit den eenen toestand in den anderen:

$$v_e = \frac{1}{2\pi} \sum_i \frac{\partial \alpha}{\partial P_i} \Delta n_i - \frac{h}{8\pi^2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial P_i \partial P_j} \Delta n_i \Delta n_j + \dots (12a)$$

$$= \sum v_i \Delta n_i - h \{ \dots \dots \dots (12b)$$

Beschouwt men nu voor een oogenblik h als een grootheid welke men willekeurig klein kan laten worden, dan gaat formule (12b) voor *Lim.* $h = 0$ over in:

$$\lim_{h=0} v_e = \sum v_i \cdot \Delta n_i \dots \dots \dots (14)$$

In dit geval zijn de uitgezonden lichtfrequenties dezelfde als of de boven- of kombinatietonen van de frequenties in het systeem: de formules van de quantentheorie gaan over in die van de klassieke theorie ³⁾.

¹⁾ Het eenvoudigste voorbeeld is een resonator van PLANCK; hier is: $\alpha = n h \nu$; dus is de „licht-frequentie” die de resonator volgens BOHR kan emitteren: $v_e = (n_1 - n_2) \nu = \nu$ of een geheel veelvoud ervan. Zie ook § 14, bl. 58.

²⁾ N. BOHR, Phil. Mag. 26, p. 12/13, 1913.

³⁾ Het is duidelijk dat het bovenstaande niet mag worden toegepast indien de functie α singulariteiten vertoont, zoodat ze niet in een reeks ontwikkeld kan worden. Dit is echter slechts bij uitzondering bij mechanische systemen het geval.

Opmerking.

Zooals reeds in noot ¹⁾ op de vorige bladzijde vermeld is zijn er gevallen waarin de energie α een *lineaire* funktie is van de quantengetallen, en waarin bovenstaande betrekkingen voor alle waarden der quantengetallen exakt gelden; zie hierover bl. 58.

§ 33. THEORIE VAN EINSTEIN OVER DE
WAARSCHIJNLIJKHEID VAN DE UITSTRALING EN
ABSORBTIE VAN ENERGIE.

EINSTEIN ¹⁾ heeft de volgende hypothesen opgesteld in verband met het stralingsproces:

a) *Toestandsverdeling der systemen.*

Aangenomen wordt dat een systeem slechts in die toestanden kan voorkomen, welke voldoen aan de quantenformules (andere toestanden komen dus *niet* voor). Zij de energie van het systeem in een toestand Z_s (gekaracteriseerd door de waarden: $n_{1s}, n_{2s}, \dots, n_{ks}$ der quantengetallen): α_s . In een ensemble van een zeer groot aantal N van dergelijke systemen dat in thermisch evenwicht is met een stralingsveld zal een bepaalde toestandsverdeling ontstaan; de relatieve waarschijnlijkheid van een toestand Z_s wordt gelijkgesteld aan:

$$W_s = g_s \cdot e^{-\frac{\alpha_s}{kT}} \dots \dots \dots (15)$$

waar g_s een z.g. „gewichtsfunktie” is, in het algemeen een funktie der quantengetallen (doch onafhankelijk van de temperatuur T).

Deze formule kan opgevat worden als een uitbreiding van de formule van MAXWELL-BOLTZMANN in de klassieke statistika (zie ook hoofdstuk VI).

b) *Uitstraling.*

De waarschijnlijkheid dat een systeem in den tijd dt uit den toestand Z_r in den toestand Z_s overspringt onder emissie van de energie $\alpha_r - \alpha_s$ als lichttrillingen van de frequentie ν_{rs} , buiten invloed van uitwendige oorzaken, zij:

$$dW = A_r^s \cdot dt \dots \dots \dots (16)$$

EINSTEIN merkt op dat deze formule herinnert aan die welke voor de radioactieve processen geldt ²⁾.

¹⁾ A. EINSTEIN, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **18**, p. 318; 1916;
Phys. Zeitschr. **18**, p. 121; 1917.

²⁾ Vergelijk de opmerking in noot ¹⁾, bl. 130.

c) „Instraling”.

Bevindt een systeem zich in een stralingsveld met de energiedichtheid $\rho(\nu)$, dan kan het systeem onder invloed der straling energie opnemen of uitzenden.

1) „Positieve instraling”. Het systeem gaat uit den toestand Z_s over in Z_r en neemt daarbij uit het veld op de energie $\alpha_r - \alpha_s$, afkomstig van trillingen met de frequentie ν_{rs} . De waarschijnlijkheid hiervoor is:

$$dW = B_s^r \cdot \rho(\nu_{rs}) \cdot dt \dots \dots \dots (17)$$

2) „Negatieve instraling”. Even goed kan het systeem onder invloed van de straling uit den toestand Z_r in Z_s overgaan, onder emissie van energie. Waarschijnlijkheid:

$$dW = B_r^s \cdot \rho(\nu_{rs}) \cdot dt \dots \dots \dots (18)$$

Deze hypothesen over het stralingsproces zijn opgesteld naar analogie van het gedrag van een resonator op grond van de klassieke theorie.

Uit bovenstaande formules heeft EINSTEIN op eenvoudige wijze de formule van PLANCK voor de verdeling der energie over het spektrum der zwarte straling afgeleid. Is nl. een ensemble van systemen in evenwicht met een stralingsveld, dan moet:

$$g_s \cdot e^{-\alpha_s/kT} \cdot B_s^r \cdot \rho(\nu_{rs}) = g_r \cdot e^{-\alpha_r/kT} \{ B_r^s \cdot \rho(\nu_{rs}) + A_r^s \} \dots (19)$$

zijn. Hieruit volgt:

$$\rho(\nu_{rs}) = \frac{A_r^s}{B_r^s} \dots \dots \dots (20)$$

$$\frac{g_s B_s^r}{g_r B_r^s} e^{\frac{\alpha_r - \alpha_s}{kT}} = 1$$

Neemt men nu aan dat:

a) bij hoge temperaturen de dichtheid der energie $\rho(\nu)$ oneindig wordt;

b) dat de verschuivingswet van WIEN geldt;

dan moet zijn:

$$g_s B_s^r = g_r B_r^s \quad (I)$$

$$\alpha_r - \alpha_s = h \nu_{rs} \quad (II)$$

$$A_r^s / B_r^s = C \nu_{rs}^3 \quad (III)$$

waarin h en C universeele konstanten zijn.

Hierdoor gaat (20) over in:

$$\rho(\nu) = \frac{C \nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \dots \dots \dots (21)$$

Meer bevredigend zou het zijn indien de drie betrekkingen (I), (II), (III) uit de quantentheorie waren afgeleid. (II) kan onmiddellijk worden ingevoerd als de emissie-hypothese van BOHR; om tot (I) en vooral om tot (III) te komen zal men echter nadere onderstellingen moeten invoeren omtrent de waarschijnlijkheid van het overspringen, enz.

Opmerkingen.

1) Vergelijkt men formule (20) of (21) met de formule van PLANCK ¹⁾, dan blijkt dat:

$$A_r^s / B_r^s = 8 \pi h \nu^3 / c^3 = 8 \pi h / \lambda^3 \dots \dots \dots (IIIa)$$

2) Het is interessant na te gaan wat de verhouding σ is tusschen de „vrije straling”: $A_r^s \cdot dt$, en de „gedwongen straling”: $B_r^s \cdot \rho \cdot dt$. De formules (20) en (21) geven:

$$\sigma = A_r^s / B_r^s \rho = e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \dots \dots \dots (IV)$$

Voor een absolute temperatuur $T = 1500^\circ$ vindt men voor:

- $\lambda = 100 \mu$, $\nu = 3.10^{12}$ (ultrarood): $\sigma = \text{ca. } 0,1$.
- $\lambda = 6000 \text{ \AA. E.}$, $\nu = 5.10^{14}$ (geel) : $\sigma = \text{ca. } 10^7$.
- $\lambda = 1 \text{ \AA. E.}$, $\nu = 3.10^{18}$ (R. str.) : $\sigma = \text{ca. } 10^{42000}$.

¹⁾ M. PLANCK, Die Theorie der Wärmestrahlung, Leipzig 1913, p. 162.

§ 34. VERSCHILLENDE OPMERKINGEN OVER DE EIGENSCHAPPEN DER „STRALENDE ENERGIE”.

In nauw verband met de emissie-hypothese der quantentheorie staan een aantal problemen over de energie der lichtstraling, b.v. de vraag of er werkelijk „lichtquanten” bestaan; het foto-elektrisch effect; één-lijn-spektra, en vele andere. Enkele dezer problemen zullen hier kort vermeld worden; het gegeven overzicht is echter zeer onvolledig.

a) De onderstelling dat „lichtquanten” met energie $\varepsilon = h\nu$ een werkelijk bestaan hebben is o. a. door EINSTEIN besproken ¹⁾, in verband met statistische onderzoekingen over de warmtestraling, het foto-elektrisch effect, e. d.

Experimenteele onderzoekingen over de ionisatie door Röntgenstralen hebben BRAGG tot hetzelfde resultaat geleid ²⁾.

Zooals bekend is levert deze opvatting groote moeilijkheden zoo men de gewone optische verschijnselen (breking, terugkaatsing, interferentie, enz., in 't kort alles wat met het begrip „koherentie” samenhangt) wil verklaren ^{3) 4)}.

b) Foto-elektrisch effect.

Valt licht van een frequentie ν op een metalen plaat, dan wordt deze positief elektrisch geladen tot een maximale potentiaal V , gegeven door de vergelijking van EINSTEIN:

$$eV = h\nu - pe \dots \dots \dots (22)$$

waarin $-e$ de lading van het elektron is, en p een konstante, afhankelijk van het onderzochte metaal ⁵⁾.

De maximale potentiaal V is *onafhankelijk* van de *intensiteit* van het invallende licht, ze wordt slechts bepaald door de *frequentie*. Het maakt den indruk alsof trillingen van de frequentie ν energie bij porties $h\nu$ aan de elektronen meedeelen; de laatsten verbruiken een deel der verkregen energie om uit het elektrisch veld van het metaal te komen, en met het overschot $h\nu - pe$ kunnen ze tegen de potentiaal V oploopen. — Zie in verband hiermee beneden, f).

Deze vergelijking is door de onderzoekingen van R. A. MILLIKAN bijzonder goed bevestigd ¹⁾; met behulp van haar is het mogelijk zeer nauwkeurig de waarde van h/e te bepalen. ²⁾

c) Emissie van Röntgenstralen.

Door de proeven van DUANE en HULL ³⁾ en van WEBSTER ⁴⁾ is aangetoond dat voor de emissie van Röntgenstralen van de frequentie ν de kathodestrallen een spanningsverval moeten doorloopen gelijk aan of grooter dan:

$$V = \frac{h\nu}{e} \text{ } ^5) \dots \dots \dots (23)$$

Is dus de spanning tusschen kathode en anode gegeven, dan is de maximale frequentie van het door de buis uitgezonden „witte Röntgenspektrum” bepaald door:

$$h\nu_{max} = eV \text{ } ^6) \dots \dots \dots (23a)$$

¹⁾ R. A. MILLIKAN, Phys. Rev. **4**, p. 73, 1914; **6**, p. 55, 1915; Phys. Zeitschr. **17**, p. 217, 1916.

²⁾ Verwant met het bovenstaande is de z.g. *fotocchemische equivalentie-wet* van EINSTEIN; zie hierover: Ann. d. Phys. **37**, p. 832, 1912, en Verh. Deutsch. Phys. Ges. **18**, p. 318, 1916.

In verband hiermee zie men ook de theorie van F. HABER over chemische reactie-warmten: Verh. Deutsch. Phys. Ges. **13**, p. 1117, 1911.

³⁾ Phys. Rev. **6**, p. 166, 1915.

⁴⁾ Phys. Rev. **7**, p. 599, 1916.

⁵⁾ In deze formule treedt geen konstante p op, zooals in form. (22). Men diene hierbij echter in het oog te houden dat de konstante p in (22) van de orde van grootte van 1 Volt is, terwijl in (23) V 10000 à 100000 Volt bedraagt. — Zie ook form. (24).

⁶⁾ E. RUTHERFORD (Phil. Mag. Sept. 1915) had gevonden dat bij groote V : $h\nu_{max} < eV$ is. DUANE en HULL toonen echter aan dat de door R. gebezigde methode ter bepaling van ν_{max} niet het juiste resultaat oplevert.

¹⁾ A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. **17**, p. 139, 1905.

²⁾ Zie BRAGG, Durchgang der α , β und γ -Strahlen durch Materie (vert. door MAX IKLÉ), Leipzig 1913, p. 166.

³⁾ Zie b.v. H. A. LORENTZ, Phys. Zeitschr. **11**, p. 349, 1910.

⁴⁾ Over de dispersie-problemen zie men beneden § 36.

⁵⁾ Cf. A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. **17**, p. 145, 1905.

Dit geldt niet voor de emissie der „karakteristieke straling”; deze wordt pas uitgezonden zoo eV/h een z.g. absorbtie-grens passeert. Neem b.v. de K -straling. Hierin komen 4 lijnen voor: α' , α , β , γ ; voor hun frequenties geldt:

$$\nu_\gamma > \nu_\beta > \nu_\alpha > \nu_{\alpha'}$$

Even boven ν_γ ligt de absorbtie-grens ν_A behoorende bij de K -reeks ¹⁾. Zal een element het K -spektrum emitteeren, dan moet $eV \geq h\nu_A$ zijn. Cf. WEBSTER, l.c. ²⁾.

Een dergelijke regel geldt voor de *fluorescentie* der Röntgenstralen. Zie hierover:

W. KOSSEL, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **16**, p. 898, 953, 1914.

E. WAGNER, Ann. d. Phys. **46**, p. 868, 1915; Sitz. Ber. Bayr. Akad. p. 31, 1916.

Verder: A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. **51**, p. 161, 1916. (Verg. ook beneden, f)).

d) „Eén-lijn-spektra”.

J. FRANK en G. HERTZ hebben bij kwikdamp het volgende gevonden ³⁾:

1) de ionisatie-spanning van kwikdamp is: 4,9 Volt;

2) worden kwik-atomen gebombardeerd met elektronen wier snelheid iets grooter is, dan aan een potentiaalverval van 4,9 Volt beantwoordt, dan zendt de kwikdamp *alleen* de spektraallijn:

$$\lambda \text{ 2537 }^4)$$

uit.

De frequentie van deze lijn is met de ionisatie-spanning verbonden door de formule:

$$eV = h\nu \dots \dots \dots (24)$$

In verband hiermee staan analoge resultaten van MC LENNAN en HENDERSON en van TATE bij Hg , Cd , Zn , Mg ⁵⁾.

¹⁾ Zie b.v. A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. **51**, p. 125, 161, 1916.

²⁾ Zie voor de L -reeks: D. L. WEBSTER & H. CLARK, Proc. Nat. Acad. Sciences U. S. A. **3**, p. 181, 1917.

³⁾ J. FRANK & G. HERTZ, Phys. Zeitschr. **17**, p. 437, vgl., 1916.

⁴⁾ Dit is de bekende „resonantie-lijn” bij kwikdamp van WOOD.

⁵⁾ MC LENNAN & HENDERSON, Proc. Roy. Soc. A **91**, p. 485, 1915.

MC LENNAN, Proc. Roy. Soc. A **92**, p. 305, 1916.

J. T. TATE, Phys. Rev. **7**, p. 686, 1916.

Hun uitkomsten zijn in 't kort de volgende:

Worden metaalatomen gebombardeerd door elektronen die een zeker potentiaalverval V_1 doorloopen hebben, dan zendt de damp slechts één spektraallijn uit, gegeven door de formule: $2 \cdot p_2 - 1,5 \cdot S$ in de notatie van PASCHEN ¹⁾. Is het potentiaalverval gelijk aan of grooter dan een hooger bedrag V_2 , dan wordt een spectrum met vele lijnen uitgezonden, welke aan weerszijden der eerste liggen. Hierbij correspondeert de potentiaal V_1 volgens form. (24) met de frequentie der eerste lijn $2 \cdot p_2 - 1,5 \cdot S$; terwijl V_2 tennaastenbij overeenstemt met de grens van het spectrum: $1,5 \cdot S$ ²⁾.

(Verder is gevonden dat deze metaaldampen absorbtiebanden bezitten, waarvan de kanten liggen bij: $2 \cdot p_2 - 1,5 \cdot S$ en: $1,5 \cdot S - 2 \cdot P$). ³⁾

e) *Fluorescentie*. — *Resonantie-spektra*.

Onder fluorescentie wordt het verschijnsel verstaan dat een stof waar men licht op laat vallen, zelf licht gaat uitzenden.

In vele gevallen geldt hierbij de z.g. regel van STOKES: de frequenties die voorkomen in de fluoresceerende straling zijn kleiner dan of hoogstens gelijk aan die van de opvallende straling. EINSTEIN heeft dit evenals het foto-elektrisch effect en de fotochemische werkingen in verband gebracht met de theorie der lichtquanten ⁴⁾. Er zijn uitzonderingen op deze regel: zoo zendt b.v. fluoresceerende Natrium-damp ook licht uit van hoogere frequentie dan het invallende licht ⁵⁾.

Als een bijzondere vorm van fluorescentie zou men de door WOOD ontdekte „*Resonantie-straling*” kunnen opvatten ⁶⁾. Hiermee bedoelt WOOD dat wanneer men een damp verlicht met mono-

¹⁾ Zie: F. PASCHEN, Ann. d. Phys. **30**, p. 746, 1909; **35**, p. 860, 1911.

WOLFF, Ann. d. Phys. **42**, p. 825, 1913.

²⁾ Cf. WOLFF, l.c.

³⁾ [Op deze onderzoekingen over één-lijn-spektra is kritiek uitgeoefend door VAN DER BIJL, Phys. Rev. **9**, p. 173, 1917 en door T. C. HEBB en R. A. MILLIKAN, Phys. Rev. **9**, p. 371, 378, 1917.]

⁴⁾ A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. **17**, p. 139, vgl., 1905.

⁵⁾ Cf. R. W. WOOD, Physical Optics (New York 1911) p. 574.

⁶⁾ Cf. R. W. WOOD, Recent Researches in Phys. Optics (New York 1913), p. 1, vgl.; verder vele artikelen in de Phil. Mag. (ook van DUNOYER en anderen).

chromatisch licht, ze een bepaald spektrum uitzendt, indien de spektraallijn der primaire lichtbron valt op een absorbtielijn van de onderzochte damp. De hierbij optredende verschijnselen zijn echter bijzonder gekompliceerd. — Een paar interessante voorbeelden zijn:

a) Resonantie van *Jodium-damp* op de kwiklijn λ 5460,74. Jodium geeft door bestraling met deze lijn een resonantie-spektrum van ca. 20 à 30 lijnen; hiervan hebben drie een *grotere frequentie dan de kwiklijn*; de andere liggen aan de zijde der kleinere frequenties. De lijnen zijn doublets op regelmatig verdeelde afstanden; de afstand is echter niet konstant. Wood merkt op dat binnen de breedte van de kwiklijn λ 5460,74 nog ca. 7 absorbtie-lijnen van de *Jodium-damp* vallen ¹⁾.

b) Resonantie van *Natrium-damp*. Indien Natrium-damp bestraald wordt met het licht van de lijn D_2 (de komponente met de grootste frequentie van het doublet), dan zendt de damp *alleen* de lijn D_2 uit. — Hoogstwaarschijnlijk geldt het analoge voor de andere komponente D_1 ²⁾.

Over het algemeen schijnt een scherp samenvallen van de opvallende lijn met een absorbtielijn van de fluoresceerende damp noodig te wezen ³⁾.

Voor zoover mij bekend is heeft men tot nog toe deze resonantie-spektra niet met de theorie van BOHR in verband gebracht.

De *fluorescentie der Röntgenstralen* schijnt aan eenvoudiger wetten te gehoorzamen. Men zie hierover de onderzoekingen van C. G. BARKLA ⁴⁾ en verder de boven onder e) genoemde artikelen.

f) Absorbtie van straling.

Reeds meermalen is boven de door BOHR uitgesproken hypothese vermeld, volgens welke een mechanisch systeem dat zich in een stralingsveld bevindt, uit een quantenbeweging met

¹⁾ Cf. Recent Researches, p. 15, 30.

²⁾ R. W. WOOD & L. DUNOYER, Phil. Mag. 27, p. 1018, 1914.

³⁾ Cf. R. W. WOOD & L. DUNOYER, l.c. — Ook: Recent Researches, p. 48.

⁴⁾ Zie voornamelijk C. G. BARKLA, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 8, p. 471, 1911.

Voor een overzicht van de latere onderzoekingen: C. G. BARKLA, Proc. Roy. Soc. A 92, p. 501, 1916.

Verder vele artikelen in de Phil. Mag.

energie α_1 over kan springen in een andere beweging met grotere energie α_2 , onder absorbtie van de energie $\alpha_2 - \alpha_1$ uit lichtstraling van de frequentie:

$$\nu = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{h}.$$

Deze hypothese verklaart op eenvoudige wijze de wet van KIRCHHOFF.

BOHR heeft echter nog de volgende uitbreiding hieraan gegeven ¹⁾:

Beschouw een model van een atoom, waarin een elektron op verschillende banen kan loopen. Zij α_1 de energie bij een bepaalden bewegingstoestand 1; α_∞ de energie in een toestand waarin het beschouwde elektron geheel vrij is (b.v. zonder snelheid zich op oneindigen afstand van het atoom bevindt) ²⁾. Dan kan volgens BOHR het systeem (het atoom) ook licht absorbeeren van de frequentie:

$$\nu \geq \frac{\alpha_\infty - \alpha_1}{h}.$$

Uit de straling wordt opgenomen de energie $h\nu$; het overschot

$$h\nu - (\alpha_\infty - \alpha_1)$$

krijgt het elektron als *kinetische energie*. (Zie echter opmerking II).

Men kan hierbij de volgende opmerkingen maken:

I) In het absorbtiespektrum van een damp, bestaande uit dergelijke atomen, zal men moeten waarnemen:

1) een reeks *absorbtielijnen*:

$$\nu = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{h}, \frac{\alpha_3 - \alpha_1}{h}, \frac{\alpha_4 - \alpha_1}{h} \dots \dots \dots (A)$$

welke overeenkomen met een bepaalde reeks uit het emissie-spektrum van de damp;

2) een continuë *absorbtieband*, waarvoor:

$$\nu \geq \frac{\alpha_\infty - \alpha_1}{h} \dots \dots \dots (B)$$

¹⁾ N. BOHR, Phil. Mag. 26, p. 17, 1913.

²⁾ In de in hoofdstuk III besproken problemen was steeds de energie zoo gemeten, dat α_∞ gelijk aan 0 was. Dan is α_i negatief, dus gelijk te stellen aan: $\alpha_i = -A_i$, waarin A_i positief is.

Deze band strekt zich dus uit van de grens der reeks (A) ($r_g = \frac{\alpha_\infty - \alpha_1}{h}$) naar de zijde der grootere frequenties¹⁾.

Een bevestiging voor deze onderstelling kan men vinden:

α) In een onderzoek van R. W. WOOD over de absorbtie van Na-damp²⁾. WOOD nam waar 48 absorbtielijnen, exakt overeenstemmende met de lijnen der hoofdreeks van Natrium, en bovendien een absorbtieband, die zich uitstrekte vanaf de grens van de reeks tot in het uiterste ultraviolet.

β) In de absorbtiebanden, waargenomen bij de spektra der Röntgenstralen.

Zie hierover: W. KOSSEL, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **16**, p. 898, 953, 1914;

E. WAGNER, Ann. d. Phys. **46**, p. 868, 1915; Sitz. Ber. Bayer. Akad. p. 31, 1916.

Men vergelijkte echter ook: A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. **51**, p. 161, vgl., 1916. SOMMERFELD komt tot resultaten die naar het schijnt niet overeenstemmen met bovenstaande hypothese.

II) Volgens de onderstelling van BOHR moet bij dit proces het elektron een overschot aan kinetische energie krijgen, gegeven door de formule:

$$h\nu - (\alpha_\infty - \alpha_1).$$

Men kan dit in verband brengen met het *foto-elektrisch* effect, en de ionisatie door bestraling met Röntgenstralen.

Zie hiervoor: P. S. EPSTEIN, Ann. d. Phys. **50**, p. 829, 1916.

EPSTEIN wijzigt de onderstelling eenigszins: volgens hem kan het elektron het atoom slechts langs bepaalde, door quantenformules gegeven hyperbolische banen verlaten. Zij de energie

¹⁾ Indien — zooals bijna steeds het geval is — $\alpha_\infty = 0$ is (zie noot ²⁾, vorige bl.), dan is de grens van de spektraalreeks, en dus de scherpe kant van de absorbtieband, gegeven door:

$$r_g = -\frac{\alpha_1}{h} = \frac{A_1}{h}$$

Deze „grensfrequentie” r_g is de konstante term in de formule voor de spektraalreeks (A), welke geschreven kan worden:

$$r_i = r_g + \frac{\alpha_i}{h} = r_g - \frac{A_i}{h}$$

²⁾ R. W. WOOD, Phys. Optics, New York 1911, p. 513

behoorende bij een dezer hyperbol. banen: α_n , dan zal het elektron uit de ellipt. baan met energie α_1 in deze hyperb. baan geworpen kunnen worden, zoo:

$$h\nu \geq \alpha_n - \alpha_1 \quad 1) \quad 2).$$

Het elektron verlaat het atoom met de kinetische energie α_n , welke slechts bepaalde waarden kan hebben, gegeven door de quantenformules.

Men zie hierover het geciteerde artikel. ³⁾

[De breedte van absorbtielijnen.

De verklaring van de breedte van absorbtielijnen zal in de theorie van BOHR nog groote moeilijkheden kunnen opleveren. In het bijzonder is dit het geval met de verbreding die samenhangt met de dispersie-verschijnselen, en in de klassieke theorieën verklaard werd als een gevolg van het resoneeren der elektronenbewegingen op de invallende trillingen, welke bewegingen door een of anderen weerstand gedempt worden.

Enkele gevallen van verbreding zullen echter gemakkelijk met de theorie van BOHR in overeenstemming gebracht kunnen worden, b.v. de z.g. thermokinetische verbreding (zie § 9, slot). Verder kan men zich voorstellen dat door de onderlinge werkingen der molekulen van een gas de quantenbewegingen in elk molekuul kleine (adiabatische — zie § 38) veranderingen ondergaan, waardoor de energie dezer bewegingen iets gewijzigd wordt, en dus ook de frequentie der uitgezonden spektraallijnen. Daar deze „storingen” niet voor alle molekulen even groot behoeven te zijn, en in den loop der tijd zullen veranderen, kan hierdoor een verbreding van de lijnen teweeggebracht worden. (Vergelijk in verband hiermee ook § 25.)]

¹⁾ Zie enkele opmerkingen hierover in § 24.

²⁾ Steeds is: $\alpha_n > \alpha_\infty$.

³⁾ [In verband met het bovenstaande vergelijkte men de volgende artikelen: P. DEBIJE, Optische Absorbtionsgrenzen, Phys. Zeitschr. **18**, p. 428, 1917; J. HARTMANN, Ein ausgedehntes Absorbtionsgebiet im Spektrum der Wasserstoffsterne, Phys. Zeitschr. **18**, p. 429, 1917;

The spectra of Nebulae, Nature **99**, p. 354, 1917.]

§ 35. OPMERKING OVER DE TWEEDE QUANTENTHEORIE VAN PLANCK ¹⁾.

De bespreking van deze theorie moet hier zeer beperkt worden. Naar mij toeschijnt kan men de hoofdgedachten ervan als volgt uitdrukken:

1) De quantenformules hebben in de eerste plaats belang voor de statistische mechanica, ter bepaling van een indeeling der faze-ruimte in elementaire gebieden ²⁾. De quantenformules: $P_i = n_i \cdot h$ kunnen beschouwd worden als de vergelijkingen van oppervlakken:

$$P_i (q_1 \dots q_f p_1 \dots p_f) = \text{konstante} = n_i \cdot h \dots \dots (25)$$

welke de faze-ruimte (de q - p -ruimte) in *cellen* verdeelen. PLANCK onderstelt nu dat indien men een ensemble van gelijksoortige systemen heeft, en men den toestand van elk systeem voorstelt door een punt in de faze-ruimte, deze punten bij de stationnaire toestandsverdeeling in elke cel *gelijkmatig* over het volume der cel verdeeld zijn. De dichtheid der punten kan echter van cel tot cel veranderen. De formules der statistische mechanica bepalen slechts het totale aantal punten in elke cel, doch niet hoe deze punten in de cel verdeeld zijn ³⁾.

¹⁾ Zie: M. PLANCK, Die Theorie der Wärmestrahlung, 2^e Auflage, Leipzig 1913.

²⁾ Zie speciaal hiervoor: M. PLANCK, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **17**, p. 407, 438, 1915 en Ann. d. Phys. **50**, p. 385, 1916.

De quantenformules zelve van PLANCK stemmen in hoofdzaak overeen met die van SOMMERFELD, BOHR, enz.

³⁾ Zij N het totale aantal der systemen; N_i het aantal in de elementaire cel i ; dan wordt de waarschijnlijkheid van een bepaalde toestandsverdeeling $Z(N_i)$ volgens PLANCK gedefinieerd door:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \cdot \gamma_1^{N_1} \gamma_2^{N_2} \gamma_3^{N_3} \dots \dots \dots (I)$$

Indien een dergelijke verdeeling tot stand moet komen door de wisselwerkingen tusschen de systemen, zal men genoodzaakt zijn belangrijke wijzigingen aan te brengen in de wetten der mechanica en der elektrodynamika. (Reeds bij de eenatomige gassen geeft de theorie van PLANCK in dit opzicht groote moeilijkheden. Hier moeten b.v. de wetten van de botsing der molekulen geheel veranderd worden, daar anders de toestandsverdeeling van MAXWELL-BOLTZMANN ontstaat.)

2) *Emissie en absorbtie van licht* ¹⁾.

PLANCK heeft oorspronkelijk voor lineaire, harmonisch trillende oscillatoren de hypothese opgesteld:

Een oscillator (of een mechanisch systeem), die zich bevindt in een stralingsveld, *absorbeert continu en gelijkmatig* energie, volgens de wetten der klassieke elektrodynamika; zoodra echter tengevolge hiervan de oscillator een grensvlak tusschen twee of meer cellen van de faze-ruimte passeert kan *emissie* plaats vinden ²⁾. De waarschijnlijkheid der emissie hangt samen met de dichtheid der energie in het stralingsveld (zie Die Theorie der Wärmestrahlung p. 149). Indien emissie plaats vindt, zendt het systeem

waarin γ_i = de waarschijnlijkheid a priori is dat een systeempunt in cel i valt (de z.g. gewichtsfunctie). — Is het volume der cel = G_i , dan stelt PLANCK:

$$G_i = \gamma_i \cdot h^f \quad (f = \text{aantal vrijheidsgraden van het systeem}).$$

Uit (I) volgt voor de absolute waarde der entropie van het ensemble:

$$S = k \cdot \log W \dots \dots \dots (II)$$

De stationnaire toestandsverdeeling wordt gedefinieerd als de meest waarschijnlijke verdeeling (maximum van W , resp. S) bij gegeven totale energie, en gegeven totaal aantal der systemen (N). Voor deze verdeeling is:

$$N_i = a \gamma_i e^{-\beta \epsilon_i} \dots \dots \dots (III)$$

ϵ_i = *gemiddelde* energie der punten in de cel i ; a en β zijn konstanten die bepaald worden door N en door de totale energie van het ensemble.

Deze formules kunnen ook geïnterpreteerd worden in de andere vorm der quantentheorie, waarin *slechts de quantenbewegingen als mogelijk* beschouwd worden, en alle bewegingen die niet aan de quantenvoorwaarden voldoen „verboden” zijn (zie § 41). [N_i is dan het aantal der systemen die een bepaalde quantenbeweging uitvoeren; ϵ_i is de energie dezer beweging.]

¹⁾ Zie: Die Theorie der Wärmestrahlung, p. 148; en: M. PLANCK, Sitz. Ber. Berl. Akad. 1915, p. 909.

²⁾ Nog eerder zal volgens PLANCK emissie optreden, indien een systeempunt een „grenslijn” of een „hoekpunt” tusschen meerdere cellen passeert.

in eens alle energie uit, met de frequentie van de bewegingen in het systeem ¹⁾).

De hypothese van PLANCK omtrent de emissie van licht is evenzeer in strijd met de formules der elektrodynamika als de theorie van BOHR. De theorie van PLANCK tracht eenigermate een kompromis te vormen tusschen de klassieke mechanika en elektrodynamika en de quantentheorie. Ofschoon men hierover weinig kan zeggen, schijnt het mij toch dat ze de verklaring der moeilijkheden en tegenstrijdigheden niet eenvoudiger maakt.

Men vergelijk ook een opmerking van A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. **51**, p. 12/13, 1916.

Over de emissie en absorbtie van energie heeft PLANCK ook nog eenige opmerkingen gegeven in twee artikelen in de Sitz. Ber. Berl. Akad. 1914, p. 918, en 1915, p. 913.

¹⁾ Deze laatste kwestie is door PLANCK niet algemeen onderzocht. — In het artikel in de Sitz. Ber. Berl. Akad. van 1915 geeft PLANCK op p. 913 ook een geheel andere hypothese, waardoor het spektrum van Waterstof verklaard kan worden. Hierover schijnen echter geen verdere onderzoekingen gedaan te zijn, terwijl aan den anderen kant de hypothese van BOHR eenvoudiger is.

In het bijzonder heeft PLANCK zich nog bezig gehouden met *roteerende* molekulen (zie Ann. d. Phys. **52**, p. 491, 1917).

In het absorbtiespektrum van waterdamp komt een systeem van lijnen voor dat men naar alle waarschijnlijkheid moet toeschrijven aan de absorbtie van licht (of warmtestralen) door roteerende molekulen (zie H. RUBENS en G. HETTNER, Sitz. Ber. Berl. Akad. p. 167, 1916). De aanwezigheid van deze lijnen schijnt in strijd te zijn met de onderstelling der continuë absorbtie (men houde in het oog dat bij roteerende systemen de frequentie der rotatie tegelijk met de energie-inhoud van het systeem toeneemt).

PLANCK leidt echter af dat in een ensemble van molekulen met verdeelings-functie $W(\omega)$ (ω : hoeksnelheid der rotatie) de absorbtie van stralen van de frequentie ω evenredig is met:

$$-\omega \frac{\partial W}{\partial \omega}$$

Onderstelt men nu dat W geen continuë functie van ω is, maar een „trapvormig” karakter heeft (afwisselend horizontale gedeelten, waar $\partial W/\partial \omega = 0$ is, en diskontinuiteiten), dan kunnen de absorbtielijnen verklaard worden.

Zie over een mogelijke andere verklaring dezer absorbtielijnen § 22 en het daar geciteerde artikel.

§ 36. DE DISPERSIETHEORIE VAN DEBYE EN SOMMERFELD ¹⁾.

Zooals reeds is opgemerkt levert de verklaring van vele optische verschijnselen van uit het standpunt der quantentheorie groote moeilijkheden. Vooral geldt dit voor de theorie van de breking en de dispersie van het licht. Aan den eenen kant is men in het onzekere omtrent de aard van het licht zelf — of dit op de klassieke wijze moet worden opgevat, of dat men te doen heeft met de z.g. „lichtquanten” — aan den anderen kant staat het probleem: hoe reageeren molekulen of atomen (in het algemeen mechanische systemen), wier bewegingen door quantenvoorwaarden gebonden zijn, op de invallende straling?

De hypothese van BOHR heeft slechts betrekking op een zeer speciaal geval van dit laatste probleem: nl. op het geval dat het invallende licht een der frequenties bezit van het spektrum dat het systeem zelf kan uitzenden. In dit geval kan absorbtie intreden, als het systeem in een daarvoor gunstigen toestand verkeert (zie bl. 198).

Hoe zit het echter indien het invallende licht een frequentie heeft, welke afwijkt van de frequenties van het spektrum van het beschouwde systeem? ²⁾ In dit geval zal volgens de experimenten — en evenzoo volgens de klassieke theorie ³⁾ — indien licht gaat door een ensemble van systemen (b.v. de molekulen van een gas) de voortplantingssnelheid van het licht gewijzigd

¹⁾ P. DEBYE, Sitz. Ber. Bayr. Akad. 1915, p. 1.

A. SOMMERFELD, Elster und Geitel-Festschrift, Braunschweig 1915, p. 549.

P. SCHERRER, Inaug. Dissert. Göttingen 1916.

[Samenvatting en algemeene diskussie: A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. **53**, p. 497, 1917.]

²⁾ Indien het systeem als geheel een translatie-beweging heeft ten opzichte van het coördinatenstelsel waarin de frequentie van het licht gemeten wordt, is de frequentie welke geabsorbeerd wordt een weinig anders dan wanneer het systeem in rust is. Zie hierover § 9 [vergelijk ook bl. 207].

³⁾ Zie voor de theorie der dispersieverschijnselen b.v. H. A. LORENTZ, Theory of Electrons, Leipzig 1909, Ch. IV. — Voor het experimenteele gedeelte b.v. R. W. WOOD, Physical Optics, New York 1911, Ch. XIV, XV.

worden ¹⁾ (brekings- en dispersieverschijnselen), en er heeft een gedeeltelijke absorbtie van energie plaats. De formules hiervoor worden in de klassieke theorie afgeleid in de onderstelling dat de elektronen door quasi-elastische krachten gebonden zijn, en dat ze gedwongen trillingen kunnen uitvoeren onder invloed der invallende elektrische golven. De absorbtie wordt teweeggebracht door de weerstand die de trillende elektronen bij hun beweging ondervinden.

Het is nu echter de vraag of een dergelijke behandeling ook mogelijk is, indien men onderstelt dat de bewegingen van de beschouwde mechanische systemen door quantenvoorwaarden zijn gebonden.

DEBYE heeft de volgende oplossing van het probleem voorgesteld ²⁾:

Aangenomen wordt dat de invallende straling uit elektrische (of juistert uit elektromagnetische) trillingen bestaat, evenals men in de klassieke theorie onderstelt.

Zijn er geen invallende trillingen dan voert het mechanische systeem een of andere stationnaire beweging uit, b.v. een periodieke solutie der bewegingsvergelijkingen ³⁾. De waarden van de intensiteitskonstanten van deze solutie (grootte van de baan, e.d.) zijn door de quantenvoorwaarden vastgelegd; *overigens worden echter de quantenonderstellingen niet gebruikt, en wordt geheel gerekend volgens de klassieke mechanika en elektrodynamika.*

Het systeem kan in het algemeen kleine trillingen om de beschouwde periodieke solutie uitvoeren ⁴⁾. Is het systeem nu onder invloed van een periodieke uitwendige kracht (b.v. een invallende elektrische trilling) met frequentie ω_0 , dan zal het gedwongen trillingen uitvoeren om de beschouwde stationnaire beweging. Men kan voor deze trillingen het elektrisch moment van het systeem berekenen ⁵⁾, en hieruit, door het gemiddelde te nemen

¹⁾ Met voortplantingssnelheid van het licht is hier bedoeld de *golfsnelheid*.

²⁾ P. DEBYE, l. c.

³⁾ Bij de beschouwde systemen had men steeds met een periodieke solutie te doen (eenparige rotatie van een ring van elektronen).

⁴⁾ Oplossingen in de nabijheid der periodieke solutie; zie § 26.

⁵⁾ Zijn \mathbf{r}_i de coördinaten (als vektoren opgevat) der elektrische ladingen e_i in het systeem, dan is het elektrisch moment gedefinieerd door:

$$\mu_e = \sum_i e_i \mathbf{r}_i.$$

voor een groot aantal systemen in verschillende liggingen, enz., de diëlektricieitskonstante van een ensemble van dergelijke systemen ¹⁾. Hieruit volgt op de bekende wijze de voortplantingssnelheid der elektrische trillingen door het ensemble als functie van de frequentie ω_e ²⁾.

DEBYE heeft deze berekening uitgevoerd voor het model van het waterstof-molekuul, en is tot een formule gekomen welke zeer goed overeenstemt met de experimenteele bepalingen van de brekingsindex van waterstofgas ³⁾.

SOMMERFELD heeft een meer algemeene behandeling gegeven voor een molekuul met axiale symmetrie, dat bestaat uit een aantal kernen die op de symmetrie-as liggen, en een aantal elektronen welke rondlopen op een cirkel om deze as ⁴⁾.

Door SCHERRER is de dispersie onderzocht van waterstof wanneer de bewegingen der elektronen door een konstant magnetisch veld gestoord zijn (dispersie van de elektromagnetische draaiing van het polarisatievlak). De door hem afgeleide formule stemt goed overeen met de metingen van SIERTSEMA hierover (l.c.) ⁵⁾.

Het zij veroorloofd de berekeningen zelf hier niet weer te geven.

Slechts zij vermeld dat de algemeene vorm der formule voor de brekingsindex x luidt:

$$x^2 = 1 - \frac{4\pi e^2}{3m} \sum_{k,l} \frac{N \cdot s \cdot C_{kl}}{\omega_e^2 - \omega_{kl}^2} \quad (26)$$

waarin N het aantal molekulen per volume-eenheid is; s het aantal elektronen per molekuul. De grootheden C_{kl} zijn nume-

¹⁾ Voor nadere bijzonderheden van deze berekeningen wordt verwezen naar de geciteerde artikelen van DEBYE en SOMMERFELD.

²⁾ Cf. DEBYE en SOMMERFELD, l. c. Zie echter ook beneden, opmerking 2.

³⁾ P. DEBYE, l. c.

⁴⁾ DEBYE en SOMMERFELD hebben ook de dispersie-formule voor Helium volgens dezelfde methode berekend, in de onderstelling dat de beide elektronen van het Helium-atoom op eenzelfde cirkel rondlopen, diametraal tegenover elkaar. De gevonden formule stemt echter, zooals zij opmerken, *niet* overeen met de experimenteele resultaten (l.c.) [Zie ook A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. 53, p. 557, 1917].

⁵⁾ [SOMMERFELD heeft op de berekeningen van SCHERRER kritiek uitgeoefend; zie Ann. d. Phys. 53, p. 500, 1917.]

⁶⁾ A. SOMMERFELD, Elster und Geitel-Festschrift, p. 576.

rieke konstanten; de ω_{kl} zijn de eigenfrequenties der kleine trillingen van het systeem om de beschouwde periodieke solutie ¹⁾).

Bij de berekening is verder een *damping* der trillingen principieel verwaarloosd, zoodat men geen absorbtie heeft, en de dispersie normaal verloopt.

In verband met de theorie van DEBYE en SOMMERFELD kan het volgende opgemerkt worden:

¹⁾ *Opmerkingen bij formule (26).*

1) De algemeene uitdrukking voor de coördinaten voor een oplossing in de nabijheid van een periodieke solutie is gegeven in § 26, formule (10). Uit deze formule blijkt dat de frequenties der kleine trillingen om de periodieke solutie t.o.v. een coördinatenstelsel, dat niet met de oorspronkelijke periodieke solutie meegaat (in de gewone gevallen: een coördinatenstelsel dat niet met de ongestoorde cirkelbeweging der elektronen meeroteert) in het algemeen van den vorm zijn:

$$\omega_{kl} = \pm l \cdot \omega + \omega_k \dots \dots \dots (A)$$

waar ω de frequentie is van de ongestoorde periodieke solutie, terwijl de grootheden $a_k = \omega_k \sqrt{-1}$ de zoogenaamde karakteristieke exponenten zijn. — Men kan de grootheden $\omega_1 \dots \omega_k \dots$ opvatten als de frequenties der kleine trillingen, „beschouwd van uit de periodieke solutie”. In de gewoonlijk voorkomende gevallen, waar de periodieke solutie een eenparige cirkelbeweging der elektronen is, zijn dit de frequenties, beschouwd van uit een coördinatenstelsel, dat met de elektronen meeroteert; in dit geval heeft in formule (A) l alleen de waarden 0 en 1. Zie hierover een opmerking van A. SOMMERFELD, l.c. p. 577. (Zie ook boven, bl. 148, B).

2) In de klassieke dispersietheorie (LORENTZ, DRUDE) beschouwt men de elektronen als isotroop, quasi-elastisch gebonden; in dit geval komt men tot een dergelijke formule als (26), echter zijn dan de coëfficiënten $C = 1$. In de theorie van DEBYE en SOMMERFELD heeft men daarentegen te doen met trillingen om een stationnaire bewegingstoestand; de elektronen zijn dan als het ware anisotroop gebonden, wat tengevolge heeft dat de C 's niet meer gelijk aan 1 zijn.

Men kan dit aldus interpreteren: In de theorie van DRUDE staat in de tellers der breuken eenvoudig N maal het aantal elektronen per molekuul s ; in de theorie van DEBYE en SOMMERFELD is het aantal s vervangen door het „schijnbare aantal” $s_{kl} = C_{kl} s$, wat niet noodzakelijk een geheel getal behoeft te zijn.

J. KOCH had reeds uit zeer nauwkeurige metingen der dispersie in waterstof en lucht de gevolgtrekking gemaakt dat het aantal elektronen per molekuul in de formule van DRUDE niet steeds een geheel getal kan wezen. In de theorie van DEBYE en SOMMERFELD vindt dit een ongedwongen verklaring. (P. DEBYE, l.c. p. 19; A. SOMMERFELD, l.c. p. 576 [en Ann. d. Phys. 53, p. 497, 1917]).

1) Zooals boven reeds vermeld is, wordt bij de berekening geen gebruik gemaakt van quantenonderstellingen, behalve voor de bepaling van de absolute grootte der banen. — De berekening berust geheel op klassieken grondslag.

De vraag doet zich dus voor: Is dit in overeenstemming met de grondgedachten der quantentheorie? De groote onzekerheid die heerscht omtrent den vorm der principes van de quantentheorie maakt echter een beantwoording dezer vraag tenminste voor het oogenblik bijna onmogelijk. Juist in gevallen als dit waar een systeem beïnvloed wordt door een veranderlijke uitwendige kracht zijn de gebruikelijke formuleeringen der quantenhypothese ongeldig.

De vraag: kan een systeem, waarvan de bewegingen door quantenvoorwaarden zijn vastgelegd, kleine trillingen om deze bewegingen uitvoeren, moet dus voorloopig open blijven.

[Het komt mij voor dat men om deze vraag te kunnen beantwoorden, probeeren moet of het mogelijk is de gedwongen bewegingen op te vatten als grensgeval van *vrije* bewegingen van een uitgebreider systeem, daar men voor de vrije bewegingen van een mechanisch systeem in het algemeen quantenformules kan opstellen. Daartoe kan men onderstellen dat de z.g. „uitwendige krachten” die op het gegeven systeem (I) werken, uitgeoefend worden door een ander systeem (II), dat met het eerste op de een of andere wijze gekoppeld is ¹⁾. Indien men de koppeling tusschen (I) en (II) zeer zwak maakt, doch aan de bewegingen van (II) een groote intensiteit geeft, zal (II) een merkbaren invloed op (I) uitoefenen, terwijl omgekeerd (II) door (I) slechts weinig gestoord wordt. Gaat men tot het grensgeval over, dan komt het tenslotte op hetzelfde neer alsof op (I) bepaalde krachten werken, welke gegeven functies van den tijd zijn.

Wil men nu quantenvoorwaarden invoeren, dan moet men eerst die voor het totale systeem (dat ontstaan is door de koppeling van (I) met (II)) opstellen, en daarna onderzoeken waarin deze overgaan, wanneer men de koppeling onbeperkt laat afnemen, en tegelijk de bewegingen van (II) sterker en sterker maakt, door bepaalde quantengetallen — nl. die welke om zoo te zeggen behooren bij de vrijheidsgraden van (II) — steeds grooter te nemen.

¹⁾ Zie hierover een mededeeling in de Versl. Akad. Amst. XXVI, p. 702, 1917.

Voor de nadere uitwerking en een eenigszins algemeene behandeling dezer gedachte wordt verwezen naar het geciteerde artikel. — Hier zij slechts kort een voorbeeld gegeven van een systeem dat kleine trillingen om een evenwichtsstand of een stationnair bewegingstoestand kan uitvoeren, en waarop een periodieke uitwendige kracht werkt. Zij de funktie van LAGRANGE voor het systeem:

$$L_I = \frac{1}{2} \left\{ \sum A_{kl} \dot{q}_k \dot{q}_l + \sum B_{kl} \dot{q}_k q_l + \sum C_{kl} q_k q_l \right\} \dots \dots (a)$$

en zij de uitwendige kracht: $F = A \cos(st + \varepsilon_0)$; de ontbondene hiervan in de richting der coördinaat q_k : $F_k = \gamma_k F$. De bewegingsvergelijkingen voor de coördinaten q_k zijn dan:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L_I}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial L_I}{\partial q_k} = F_k = \gamma_k A \cos(st + \varepsilon_0) \dots \dots (b)$$

In plaats van deze uitwendige kracht voert men nu een hulpsysteem (II) in, met de LAGRANGE-funktie:

$$L_{II} = \frac{1}{2} (\dot{x}^2 - s^2 x^2) \dots \dots \dots (c)$$

Hierin is x een coördinaat welke een periodieke beweging uitvoert en de kracht F bepaalt. Men kan dan veronderstellen dat beide systemen gekoppeld zijn, en dat de funktie van LAGRANGE voor het resulterende systeem luidt:

$$L = L_I + L_{II} + \mu x \sum_k \gamma_k q_k \dots \dots \dots (d)$$

De funktie: $\lambda = \mu x \sum \gamma_k q_k$ bepaalt de koppeling tusschen de beide systemen; μ is een parameter welke men kleiner en kleiner kan nemen om de koppeling willekeurig zwak te maken. De bewegingsvergelijkingen luiden nu:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_k} = \mu \gamma_k x \dots \dots \dots (e)$$

en:
$$\ddot{x} - s^2 x = \mu \sum_k \gamma_k q_k \dots \dots \dots (f)$$

$\mu \gamma_k x$ is dus gekomen in de plaats van F_k . Daar μ zeer klein is en x groot (zoodat $\lim. \mu x$ een eindige, doch kleine grootheid

is), zal men in vergelijking (f) het tweede lid, als zijnde klein van de tweede orde t.o.v. het eerste, mogen verwaarloozen; men heeft dus:

$$x = C_0 \cos(st + \varepsilon_0) \dots \dots \dots (g)$$

De vergelijking (e) gaat dus over in (b), zoo men $\mu C_0 = A$ neemt.

Stel dat men nu de vergelijkingen (e) geheel heeft opgelost, dan zal men voor iedere coördinaat q_k een uitdrukking vinden van den vorm:

$$q_k = \mu \beta_k C_0 \cos(st + \varepsilon_0) + \sum_i \beta_{ki} C_i \cos(\omega_i t + \varepsilon_i) \dots (h)$$

De eerste term in het tweede lid stelt voor de gedwongen trilling; de termen van de som zijn de vrije trillingen van het beschouwde systeem (I). *Vat men echter het resulterende systeem in het oog, waarvan (g) en (h) tezamen de oplossing vormen, dan zijn natuurlijk alle trillingen als vrije op te vatten.* — De konstanten $C_0, C_1, C_2, \dots C_f$ zijn de amplituden der trillingen. Voert men als hoekvariabelen in:

$$\begin{aligned} Q_0 &= st + \varepsilon_0 \\ Q_i &= \omega_i t + \varepsilon_i \end{aligned} \dots \dots \dots (i)$$

dan kan men de quantenvoorwaarden opstellen volgens de formule:

$$\int_0^{2\pi} dQ \left[\dot{x} \frac{\partial x}{\partial Q} + \sum_k p_k \frac{\partial q_k}{\partial Q} \right] = n h \dots \dots \dots (k)$$

Voor de Q_i heeft men:

$$\int_0^{2\pi} dQ_i \sum_k p_k \frac{\partial q_k}{\partial Q_i} = n_i h \dots \dots \dots (l)$$

voor Q_0 bij verwaarloozing van $(\mu C_0)^2$:

$$\int_0^{2\pi} dQ_0 \cdot \dot{x} \frac{\partial x}{\partial Q} = \pi s C_0^2 = n_0 h \dots \dots \dots (m)$$

Bij verwaarloozing van μ^2 blijken dus de beide groepen van quantenvoorwaarden geheel onafhankelijk van elkaar te zijn.

De formules (l) bepalen $C_1, C_2 \dots$; uit (m) volgt voor C_0 :

$$C_0 = \sqrt{\frac{n_0 h}{\pi s}}$$

Stelt men $\lim. \mu C_0 = \lim. \mu \sqrt{\frac{n_0 h}{\pi s}} = A$, dan gaat (h) over in:

$$q_k = \beta_k A \cos(st + \varepsilon_0) + \sum_i \beta_{ki} C_i(n_i) \cos Q_i \dots \dots (n)$$

Men komt dan tot hetzelfde resultaat als hetgeen door de klassieke theorie wordt geleverd. Praktisch kan men A als kontinu veranderlijk beschouwen.

Hierin ligt dus een rechtvaardiging van de rekenmethode gebezigd door DEBYE en SOMMERFELD ¹⁾. Om het dispersieprobleem geheel in overeenstemming te brengen met het hier behandelde zou men de elektrische trillingen welke op de gasmolekulen werken, moeten opvatten als de eigentrillingen van een mechanisch systeem. Dit zou b.v. kunnen geschieden door het stralingsveld te beschouwen in een holle ruimte met volkomen geleidende wanden, waarin het gas is opgesloten. De bewegingen van de elektronen in de molekulen en de eigentrillingen van het elektromagnetische veld zullen elkaar dan wederkeerig beïnvloeden; kan men al deze bewegingen berekenen, dan is het mogelijk quantenformules op te stellen, welke zoowel de elektronenbewegingen in de molekulen als de elektrische trillingen van het veld vastleggen. De dispersieformule komt hier dan te voorschijn als een betrekking tusschen de frequentie van de elektromagnetische hoofdtrillingen van de ruimte en hun golflengte ²⁾.

¹⁾ Zie over de kwestie der *instabiele* trillingen beneden onder 5).

²⁾ Is de dichtheid van het gas eindig, dan zal men hier niet de verwaarloozingen kunnen toepassen, welke boven gemaakt zijn (schrappen van termen met μ^2). Het aantal termen b.v. in het tweede lid van vergelijking (f) is dan gelijk aan of een veelvoud van het aantal molekulen, welk aantal toeneemt naarmate men de afmetingen der ruimte vergroot om μ kleiner te maken. Dit heeft ten gevolge dat men het tweede lid niet willekeurig klein kan maken, hetgeen ook te verwachten is, daar anders de aanwezigheid van het gas geen invloed zou hebben op de frequentie der eigentrillingen van de ruimte, en er dus geen dispersie zou zijn. — Bij de quantenformules kan zich iets dergelijks voordoen. De

Bij deze berekeningen diene men wel in het oog te houden, dat ondersteld is dat *geen resonantie* optreedt tusschen het systeem (I) en het systeem (II), resp. het systeem van uitwendige krachten. Het is mogelijk dat indien dit laatste wel het geval is, men volgens andere methoden te werk moet gaan; in ieder geval zijn dan de benaderingen waarvan boven gebruik is gemaakt niet meer geldig.

Op de dispersietheorie van DEBYE en SOMMERFELD heeft dit echter geen direkten invloed, daar deze slechts opgesteld is voor een gebied dat ver van de resonantie-frequenties afligt. (Zie in verband hiermee beneden, 3) en 4).]

2) Moeilijkheden leveren verder op:

a) de onzekerheid omtrent de aard van het licht zelve;

b) het probleem: mag men uit de gemiddelde waarde van het elektrisch moment der molekulen op de klassieke wijze de polarisatie en de dielektricieitskonstante berekenen? Volgens de theorie van BOHR mag het stralingsveld van een systeem niet volgens de formules der elektrodynamika berekend worden, en als ik me niet vergis, heeft men hier toch met een eenigermate verwant probleem te doen. Men heeft wel het vermoeden geuit, dat de hypothese van BOHR omtrent de afwezigheid van uitstraling van energie slechts zou gelden voor de bewegingen die aan de quantenvoorwaarden voldoen (dus voor de ongestoorde bewe-

berekening verloopt dus minder eenvoudig dan boven is aangegeven; de principes blijven echter geheel dezelfde.

Ook wanneer men bij dergelijke berekeningen termen van de tweede orde, enz., in aanmerking wil nemen, worden de formules ingewikkelder, vooral wanneer de „uitwendige krachten” (resp. de koppeling met het systeem (II)) de perioden der bewegingen van het systeem (I) beïnvloeden.

Algemeen kan men echter tot het resultaat komen: *een mechanisch systeem, waarvan de bewegingen door quantenvoorwaarden zijn gebonden, kan meetrillen met uitwendige krachten; de juiste vorm der bewegingen en der quantenvoorwaarden zal men in elk speciaal geval moeten nagaan door een hulpsysteem in te voeren dat met het eerste gekoppeld wordt, en dan een grensproces toe te passen.*

(In § 4 van het artikel in de Versl. Akad. Amst. is hier eenigszins luchtig overheen gegaan, doordat aangenomen is dat men alle voorkomende grootheden naar opklimmende machten van μ kan ontwikkelen. Indien evenwel μ of μ^2 , enz., voorkomt in de periode van een goniometrische funktie zou dit moeilijkheden kunnen opleveren. Het begrip superpositie is daar misschien in te ruimen zin gebezigd.)

ging in het bovenstaande geval); bewegingen die echter niet aan de quantenvoorwaarden voldoen, zooals de gestoorde beweging (de gedwongen trillingen om de periodieke solutie), zouden energie kunnen uitstralen in overeenstemming met de formules der klassieke theorie ¹⁾.

Speciaal zij verwezen naar een kritiek welke C. W. OSEEN ²⁾ geeft op de theorie van DEBYE en SOMMERFELD, vooral in verband met het niet geldig zijn der vergelijkingen van MAXWELL. (Zie ook boven bl. 193).

OSEEN zegt dat de voornaamste opgave der dispersietheorie door het werk van DEBYE en SOMMERFELD nog onopgelost is gebleven: nl. te bewijzen dat de voortplanting van het licht in een gas beheerscht wordt door een differentiaalvergelijking van het bekende type, en dat de verschijnselen aan het oppervlak gehoorzamen aan de bekende, experimenteel bevestigde wetten.

3) De formules geven *niet* de absorbtie en de anomale dispersie.

Om deze te verklaren zou men ergens een demping der elektronenbeweging moeten invoeren; hoe dit echter geschieden kan zonder in strijd te komen met de eigenschappen van het molekuul, is niet bekend ³⁾.

4) De „resonantie-frequenties”, waarbij de brekingsindex een singulariteit vertoont, zijn volgens formule (26) — indien men deze zoover extrapoleert — de frequenties ω_{kl} der oplossingen in de buurt van de beschouwde stationnaire beweging. Deze frequenties zijn in het algemeen niet dezelfde als de frequenties der spektraallijnen welke het systeem kan uitzenden.

Bij *elektrisch lichtgevende waterstof (H-atomen)* heeft men echter anomale dispersie waargenomen in de buurt der spektraallijnen

¹⁾ Cf. een opmerking van A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. **51**, p. 13, 1916. Verder N. BOHR, Phil. Mag. **26**, p. 23/24, 1913.

[Men zal deze kwestie moeten herzien in verband met hetgeen op bl. 218 is opgemerkt.]

²⁾ C. W. OSEEN, Phys. Zeitschr. **16**, p. 396, 405, 1915.

³⁾ A. SOMMERFELD (l. c. p. 577) maakt de opmerking dat de afgeleide dispersieformule slechts op grooten afstand van de emissie- en absorbtielijnen en voor normale dispersie geldig is.

die de waterstof zelf kan uitzenden ¹⁾; hier vindt ook absorbtie plaats ²⁾.

De dispersie kan in de omgeving van de lijn H_{α} voorgesteld worden door de formule:

$$\mu = \mu_0 + \frac{D}{\lambda - \lambda_{\alpha}} \text{ } ^3) \dots \dots \dots (27)$$

Deze formule heeft dus een singulariteit voor:

frequentie van het invallende licht (ω_{ν}) = frequentie van de lijn H_{α} (28)

Volgens de theorie van BOHR wordt de frequentie van de lijn H_{α} bepaald door het verschil in energie tusschen twee quantenbewegingen van het waterstof-atoom; in de eene is de intensiteitskonstante $P_1 = 3 \cdot h/2\pi$; in de andere is $P_1 = 2 \cdot h/2\pi$. De formule voor de frequentie van H_{α} luidt:

$$\omega_{\alpha} = 2\pi\nu_{\alpha} = \frac{4\pi^3 m e^4}{h^3} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) \text{ } ^4) \dots \dots \dots (29)$$

Aan den anderen kant vindt men voor de frequenties ω_k van de kleine trillingen om een stationnaire elliptische beweging, waarvoor $P_1 = n \cdot h/2\pi$ is:

$$\omega_k = k \cdot \frac{8\pi^3 m e^4}{n^3 h^3} \dots \dots \dots (30)$$

Voor geen enkele waarde van k of n is een frequentie ω_k gelijk aan ω_{α} .

De anomale dispersie in de omgeving der lijn H_{α} kan dus niet door de theorie van DEBYE en SOMMERFELD verklaard worden.

¹⁾ Zie voor literatuur over anomale dispersie in de nabijheid van spektraallijnen: H. M. KONEN, Das Leuchten der Gase und Dämpfe (Braunschweig 1913), p. 306. Speciaal voor *Waterstof*: R. LADENBURG, Phys. Zeitschr. **12**, p. 10, 1911.

Over anomale dispersie in Natriumdamp in de buurt der D -lijnen: o. a. D. ROSCHDESTWENSKY, Ann. d. Phys. **39**, p. 307, 1912; verder vele onderzoeken van R. W. WOOD (Physical Optics).

²⁾ Cf. boven bl. 86, 2), waar ook citaten opgegeven zijn.

³⁾ Voor de lijn H_{β} geldt een dergelijke formule; de konstante D is bij H_{β} ca. 10 maal kleiner dan bij H_{α} (R. LADENBURG, l. c.).

⁴⁾ Zie § 17, bl. 82, 83.

5) Door Mej. H. J. VAN LEEUWEN is er op gewezen dat één der kleine trillingen welke voorkomt in de berekening van DEBYE over de dispersie van waterstof, *instabiel* is ¹⁾.

Men komt hier dus voor een nieuw probleem te staan: mogen de instabiele trillingen op dezelfde wijze behandeld worden als de stabiele? Men zou verwachten dat na een tijdelijke werking van een uitwendige kracht op het systeem de instabiele bewegingen niet zullen ophouden, en dat het systeem uiteen zal vallen ²⁾.

Door Mej. VAN LEEUWEN zijn verschillende methoden onderzocht om deze instabiele trilling te doen verdwijnen; voor de aldus stabiel gemaakte systemen zijn dispersieformules berekend, welke echter veel minder goed met de experimenteel gevondene blijken overeen te stemmen dan de formule van DEBYE.

Een speciale methode is nog nagegaan door C. DAVISSON en door J. M. BURGERS ³⁾. Hierbij is het model stabiel gemaakt door als kinematische relatie in te voeren dat het moment van hoeveelheid van beweging van elk elektron steeds gelijk moet blijven aan $h/2\pi$. De afgeleide dispersieformule stemt echter evenmin goed overeen met de experimenteele formule.

Zie in verband hiermee hetgeen op bl. 145 en 146 is opgemerkt omtrent de invoering dezer kinematische voorwaarde.

De oorspronkelijke berekening van DEBYE, waarin de instabiele trillingen op dezelfde wijze behandeld zijn als de stabiele, heeft bij het model van het waterstof-molekuul de beste resultaten gegeven. Evenzoo is er goede overeenstemming voor de rotatie-dispersie, welke door SCHERRER berekend is ⁴⁾.

[In verband met hetgeen boven is opgemerkt omtrent de behandeling van de gedwongen trillingen (zie bij opmerking 1), en met de in § 26, Noot II, ontwikkelde beschouwingen over instabiele systemen, krijgt echter ook deze kwestie een geheel ander karakter. Het komt mij voor dat men ook hier de door

¹⁾ Mej. H. J. VAN LEEUWEN, Versl. Akad. Amsterdam XXIV, p. 1047, 1915/16.

Zie ook: A. SOMMERFELD, l. c. p. 577 en: A. RUHNOWICZ, Phys. Zeitschr. 18, p. 187, 1917.

²⁾ Mej. H. J. VAN LEEUWEN, l. c. p. 1053.

³⁾ C. DAVISSON, Phys. Rev. 8, p. 20, 1916.

J. M. BURGERS, Versl. Akad. Amsterdam XXV, p. 404, 1916. (Zie ook een opmerking in de Engelsche vertaling hiervan — Proc. Acad. Amst. XIX, p. 488 — over het artikel van DAVISSON.)

⁴⁾ [Zie noot ²⁾, bl. 213.]

DEBYE gevolgde methode van berekening als juist moet aannemen. Om dit toe te lichten zou ik het volgende voorbeeld willen geven, waarin de beïnvloeding van een eenvoudig instabiel systeem door een periodieke uitwendige kracht wordt nagegaan.

Zij de LAGRANGE-functie van het instabiele systeem:

$$L_I = \frac{1}{2} (\dot{x}^2 + k^2 x^2),$$

waarvoor de algemeene oplossing is:

$$x = C_1 \cosh(kt + \varepsilon_1).$$

De coördinaat x neemt onbegrensd toe; de beweging is instabiel. De vorm der quantenvoorwaarde voor een dergelijke beweging is niet bekend; men zal echter kunnen aannemen dat voor een bepaalde waarde van het quantengetal (b.v. de waarde nul) de amplitude C_1 gelijk nul is, zoodat er geen beweging plaats heeft.

Wordt dit systeem nu beïnvloed door een periodieke uitwendige kracht (b.v. door elektrische trillingen), dan moet men zooals in de toevoeging aan opmerking 1) is uiteengezet, onderstellen dat deze uitwendige kracht uitgeoefend wordt door een tweede systeem dat met het eerste gekoppeld is, en dan de bewegingen van het resulterende systeem onderzoeken. Voor de LAGRANGE-functie van het tweede systeem kan men nemen: $L_{II} = \frac{1}{2} (\dot{y}^2 - s^2 y^2)$, en voor de koppelingsfunctie: $\lambda = \mu x y$, zoodat men voor het resulterende systeem heeft:

$$L = \frac{1}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2) + \frac{1}{2} (k^2 x^2 - s^2 y^2 + 2\mu x y).$$

Verwaarloost men kwadraten, enz., van de kleine parameter μ , dan vindt men voor dit probleem als algemeene oplossing:

$$\begin{cases} x = C_1 \cosh(kt + \varepsilon_1) - \frac{\mu C_2}{s^2 + k^2} \cos(st + \varepsilon_2) \\ y = \frac{\mu C_1}{s^2 + k^2} \cosh(kt + \varepsilon_1) + C_2 \cos(st + \varepsilon_2) \end{cases}$$

Daar er twee graden van vrijheid zijn moet men twee quantenvoorwaarden invoeren om de konstanten C_1 en C_2 te bepalen. De tweede luidt, zooals steeds voor harmonische trillingen:

$$\pi C_2^2 s (= 2 \pi P_2) = n_2 h.$$

De vorm van de eerste is onbekend; men zal deze echter zoo kunnen kiezen dat $C_1 = 0$ is, zoodat men een stabiele beweging heeft. Om nu over te gaan tot het grensgeval van gedwongen trillingen moet men het quantengetal n_2 grooter en grooter nemen, en tegelijk de koppelingscoëfficiënt μ kleiner en kleiner; stelt men:

$$\lim. \mu \sqrt{\frac{n_2 h}{\pi s}} = F$$

dan heeft men tenslotte de oplossing in den gewonen vorm:

$$x = -\frac{F}{s^2 + k^2} \cos(st + \varepsilon_2)$$

Neemt men nog bovendien de hypothese aan dat de beide ingevoerde quantengetallen onafhankelijk van elkaar kunnen veranderen (wat zeer waarschijnlijk is), dan komt men tot het resultaat dat het beschouwde systeem van uit een toestand van rust kan overgaan in een toestand van meetrillen en omgekeerd, zonder dat er gevaar is voor het optreden der instabiele beweging, daar hierbij slechts het quantengetal n_2 verandert, zoodat C_1 steeds gelijk nul blijft.]

6) Voor andere molekulen (Helium — DEBYE, SOMMERFELD; Zuurstof en Stikstof — SOMMERFELD, l. c.) is het niet gelukt goede dispersieformules af te leiden. Dit zou echter aan onze onbekendheid met den bouw dezer molekulen kunnen worden toegeschreven.

[Men vergelijkte hiervoor echter het laatste artikel van SOMMERFELD, Ann. d. Phys. **53**, p. 497, 1917, speciaal Kap. III. De modellen welke SOMMERFELD aanneemt voor O_2 en N_2 hebben eenige gelijkenis met het model voor H_2 ; in de onmiddellijke nabijheid van elke kern bevinden zich nu echter 4 elektronen; de overige loopden in een ring tusschen beide kernen. Bij Waterstof heeft dus de ring 2 elektronen, bij Zuurstof 4, bij Stikstof 6.

Wat de quantenformules betreft komt SOMMERFELD tot het eigenaardige resultaat, dat in een ring van $2n$ elektronen het moment van hoeveelheid van beweging van ieder elektron de waarde:

$$p = \frac{h}{2\pi} \sqrt{n}$$

moet hebben. In verband met de algemeene gedachten die ik hier heb uiteengezet, lijkt mij dit zeer vreemd; veel meer zou ik voelen voor de onderstelling dat alleen het totale moment van de geheele ring een geheel aantal malen $\frac{h}{2\pi}$ behoeft te zijn, doch dat het moment van een afzonderlijk elektron wel een gebroken aantal malen dit bedrag mag wezen. Dit kan bij SOMMERFELD'S resultaten vrijwel even goed aansluiten, zooals uit bijgaand tabelletje blijkt (zie het gecit. art. p. 546):

$\frac{p \text{ disp.}}{h/2\pi}$	(exper.):	H_2 1,10	O_2 1,47	N_2 1,74
	(SOMMERFELD):	$\sqrt{1} = 1,00$	$\sqrt{2} = 1,41$	$\sqrt{3} = 1,73$
	(gebroken quantengetallen voor de afzonderlijke elektronen):	$\frac{2}{2} = 1,00$	$\frac{6}{4} = 1,50$	$\frac{10}{6} = 1,67$ ¹⁾

Met betrekking tot de hier opgeworpen onderstelling zou ik nog willen opmerken dat volgens de heerschende opvattingen de quantenformules steeds moeten worden toegepast op het geheele mechanische systeem, en niet op de afzonderlijke deelen. Dit blijkt b.v. zeer duidelijk uit de invloed die de beweging van de atoomkern bij waterstof op het spektrum heeft (zie § 18). Zie ook noot ¹⁾ op bl. 138.]

7) In verband met de dispersieproblemen zij hier nog even gewezen op de theorie van J. J. THOMSON over de verstrooiing van Röntgenstralen (zie: Conduction of Electricity through Gases, p. 255).

THOMSON onderstelt dat de elektronen meetrillen met de in-

¹⁾ Hierbij is aangenomen dat het totale moment van de elektronenring bedraagt bij H_2 : 2, bij O_2 : 6 en bij N_2 : 10 quanta.

Op p. 549/550 geeft SOMMERFELD op voor NO (dat een ring van 5 elektronen moet hebben): moment per elektron: $p \text{ disp.} = 1,74 \cdot h/2\pi$.

Geeft men aan de geheele ring 8 quanta (als het ware 5 voor de stikstof, en 3 voor de zuurstof), dan vindt men hiervoor: $1,6 \cdot h/2\pi$; met 9 quanta voor de geheele ring: $1,8 \cdot h/2\pi$.

SOMMERFELD geeft de formule: $\frac{1}{5} (3\sqrt{3} + 2\sqrt{2}) \cdot h/2\pi = 1,61 \cdot h/2\pi$.

vallende Röntgenstralen — (hierbij worden de krachten die het elektron aan het atoom binden verwaarloosd, daar de frequentie der invallende trillingen zeer hoog is, en dus de traagheidsreacties veel grooter zijn dan deze krachten) — en dat ze daarbij energie uitstralen volgens formule (6) van § 31, welke energie onttrokken wordt aan de invallende straling.

Deze theorie is door C. G. BARKLA met goed gevolg toegepast ter berekening van het aantal elektronen in een atoom; zie bl. 17, noot ³).

Verder is hiermee nauw verwant de theorie van de diffractie en reflectie der Röntgenstralen door kristallen (LAUE, BRAGG.)

Bij een herziening van de dispersietheorie zal men ook op deze kwestie moeten letten.

§ 37. OPMERKINGEN OVER DE MAGNETISCHE EIGENSCHAPPEN VAN HET ATOOMMODEL.

Volgens de algemeen geldende opvattingen doet een rondlopend elektron, evenals een gesloten elektrische stroom, een magnetisch veld om zich heen ontstaan. In eerste benadering — voor groote afstanden tot de baan van het elektron — is het veld hetzelfde als dat van een magneetje met moment:

$$\mu = -\frac{eS}{c\tau} \dots \dots \dots (31)$$

(S = oppervlak van de baan; τ = omlooptijd ¹). De as van het magneetje staat loodrecht op het baanvlak.

Is p_φ het moment van hoeveelheid van beweging van het elektron, dan is: $S/\tau = p_\varphi/2m$, en dus:

$$\mu = -\frac{ep_\varphi}{2mc} \dots \dots \dots (31a)$$

Neemt men $p_\varphi = n \cdot h/2\pi$, zooals bij de behandelde atoommodellen steeds werd aangenomen, dan vindt men:

$$\mu = \text{ca. } 5n \text{ magnetonen } ^2) \dots \dots \dots (32)$$

Men zou dus verwachten dat alle atomen — of tenminste de eenvoudige modellen: H , He , Li , en het H_2 -molekuul ³) — *sterk magnetisch* zijn, terwijl hiervan experimenteel niets gebleken is: H_2 , He en Li zijn *diamagnetisch* ⁴).

¹) Deze formule geldt voor een exakt periodieke beweging. Zie voor de afleiding noot I bij deze paragraaf.

²) Cf. H. STANLEY ALLEN, Proc. Roy. Soc. A 90, Meeting 19 March 1914, p. 17/18. Verder twee artikelen van Th. v. WEREIDE, Ann. d. Phys. 52, p. 283, 289, 1917.

³) Bij meer gekompliceerde atomen is het misschien mogelijk dat de elektronen gedeeltelijk in tegengestelde richtingen loopen, en elkaars werking opheffen.

⁴) Het waterstof-molekuul zou 10 magnetonen moeten bezitten (Cf. W. H. KEESOM, Versl. Akad. Amst. XXIV, p. 625, 1915); men vergelijk hiermee de

Nu hangt de vraag naar het magnetisch gedrag van een stof (b.v. van een gas) samen met de vraag: welke invloed oefenen de verschillende molekulen of atomen op elkaars bewegingen uit, en met statistische problemen.

VOIGT heeft de volgende beschouwingen ontwikkeld ¹⁾:

Indien men de molekulen als gyroskopen opvat van onveranderlijken vorm, welke gyroskopen elektrische ladingen dragen, en door hun rotatie een magnetisch veld veroorzaken, kan men drie gevallen onderscheiden:

a) De molekulen beïnvloeden elkaars rotatie-beweging in geen enkel opzicht. Dan treedt alleen een diamagnetisch effect op.

b) Door de botsingen der molekulen wordt wel de richting van de rotatie-as beïnvloed, doch niet de rotatie-snelheid. In dit geval gedraagt het gas zich paramagnetisch.

c) Indien bij de botsingen ook de snelheid der rotatie-beweging voortdurend gestoord wordt, treedt in het geheel geen magnetisch effect op.

In hoeverre de bewegingen van de elektronen in de atoommodellen van RUTHERFORD en BOHR beschouwd mogen worden analoog te zijn aan de rotaties van gyroskopische molekulen verlangt nog een nader onderzoek ²⁾.

Neemt men echter voorloopig aan dat er een volkomen analogie bestaat, dan komt het er nog op aan uit te maken met welke der drie bovengenoemde gevallen men te doen heeft. Vermoedelijk zal het antwoord hierop luiden: met geval b). Wat men ook aanneemt omtrent de wijze waarop de verschillende molekulen elkaars inwendige beweging beïnvloeden, het is toch zeer waarschijnlijk dat de ligging van het baanvlak der elektronen voortdurend veranderd wordt ³⁾. Aan den anderen kant

waarde gevonden voor het zuurstof-molekuul: 7 magnetonen, voor het ijzer-atoom: 11 magnetonen, enz.

¹⁾ Geciteerd naar: H. A. LORENTZ, Encykl. Math. Wiss. V, 14, p. 231 (1903).

²⁾ Volgens VOIGT (Ann. d. Phys. 9, p. 115, 1902 — cf. H. A. LORENTZ, l.c.) schijnt dit niet steeds het geval te zijn.

³⁾ Bij het waterstof-molekuul ligt dit zeer voor de hand: men denke slechts aan de afstooting tusschen de kernen der verschillende molekulen. — Bij *H*- en *He*-atomen kan men zich voorstellen dat wanneer twee atomen langs elkaar vliegen het magnetisch veld van het eene atoom een precessie-beweging van het baanvlak der elektronen van het andere doet ontstaan, en omgekeerd. — (Dit effect is echter naar ruwe schatting zeer gering. Een atoom met μ^* magnetonen

loopen in den tijd waarin twee molekulen elkaar voorbij vliegen de elektronen zoovele malen rond, dat men wel mag aannemen dat de rotatie-snelheid der elektronen gemiddeld niet wordt beïnvloed ¹⁾.

Indien dit juist is zouden dus *H*₂, *He*, enz., paramagnetisch moeten zijn, in tegenspraak met hetgeen wordt waargenomen.

Er doen zich derhalve de volgende problemen voor:

1) waardoor zijn *H*₂, *He*, enz. niet paramagnetisch?

2) hoe komt het dat bij die elementen welke wel paramagnetisch zijn, de eenheid van het magnetisch moment van het atoom — het magneton — vijf maal zoo klein is als het magnetisch moment van een elektron dat met een moment van hoeveelheid van beweging van 1 quantum — $h/2\pi$ — rondloopt? Bestaat er werkelijk verband tusschen het magneton en dit magnetisch moment, of is dit slechts een toevallige uitkomst?

Sommige onderzoekers hebben de hypothese uitgesproken dat de kern van het atoom een magnetisch moment bezit, en dat dit de magnetische werking der elektronen geheel of gedeeltelijk opheft ²⁾.

In ieder geval blijkt dat het probleem van het magnetisch gedrag der atoommodellen nog verre van opgelost is ³⁾.

heeft op een afstand van 2 \AA. E. een magnetisch veld van de orde van grootte: $\mu^* \cdot 10^3$ Gauss. De hierdoor teweeggebrachte precessiesnelheid is van de orde van grootte: 10^{10} (zie noot II bij deze paragraaf). Neemt men nu in aanmerking dat Helium-atomen de afstand 2 \AA. E. gemiddeld in ca. $2 \cdot 10^{-13}$ sek. afleggen, dan blijkt dat de totale draaiing van het baanvlak van de orde 0,1 à 1 graad is).

¹⁾ Bij waterstof-molekulen is het aantal malen dat de elektronen rondloopen gedurende den tijd waarin twee molekulen elkaar voorbij vliegen naar een ruwe schatting van de orde van grootte: 100 à 1000.

De rotatie-snelheid der elektronen is bovendien door quantenvoorwaarden gebonden; men zal dus moeten aannemen dat zoodra de molekulen elkaar gepasseerd zijn deze snelheid precies dezelfde waarde heeft als te voren. (Vermoedelijk mag men aannemen dat een overspringen van uit de eene quantenbeweging in een andere bij een „botsing” van twee molekulen praktisch niet voorkomt).

²⁾ Zie: H. G. STANLEY ALLEN, Proc. Roy. Soc. A 90, l.c. p. 17/18;

Phil. Mag. 29, p. 40, 140, 1915.

TH. v. WEREIDE, Ann. d. Phys. 52, p. 283, 1917.

³⁾ E. RUTHERFORD (Proc. Roy. Soc. A 90, l.c. p. 19) maakt de opmerking dat het sterke magnetisch gedrag van *Fe* en *Ni* vermoedelijk samenhangt met de rangschikking der elektronen aan het oppervlak van het atoom, daar het in hooge mate afhankelijk is van de physische en chemische toestand der atomen (allotropie, verbinding met andere elementen, enz.).

Diamagnetisme van Waterstof, Helium en Lithium.

Men kan onderstellen dat door nog onbekende oorzaken de paramagnetische werkingen niet tot uiting komen, doch dat wèl alle atomen waarin elektronen rondloopen een *diamagnetisch* effect vertoonen, volgens de theorie van LANGEVIN (1904). De grootte van de diamagnetische susceptibiliteit is evenredig met het totale oppervlak S_t der elektronenbanen in het atoom, en is gegeven door de formule:

$$\chi_A = -N_{Av} \cdot \frac{e^2 S_t}{8 \pi m c^2} \dots \dots \dots (33)$$

Voor de afleiding dezer formule zie men noot II bij deze paragraaf.

Neemt men voor e en e/m de op bl. 83 gegeven waarden, dan is:

$$-\chi_A = 6,8 \cdot 10^9 \cdot S_t \dots \dots \dots (33a)$$

Nu is gevonden:

voor Waterstof (H_2):	$-\chi_A = 2,7 \cdot 10^{-6}$ à $2,9 \cdot 10^{-6}$	1)
„ Helium (He):	$39,2 \cdot 10^{-6}$	2)
„ Lithium (Li):	$4,2 \cdot 10^{-6}$	3)

Hieruit volgt voor het totale oppervlak der elektronenbanen:

Waterstof:	$S_t = \text{ca. } 4,1 \text{ A. E.}^2$
Helium :	58 A. E.^2
Lithium :	$6,2 \text{ A. E.}^2$

Uit het model van DEBYE berekent men voor het waterstofmolekuul:

$$S_t = \text{ca. } 1,6 \text{ A. E.}^2$$

Dit stemt dus niet overeen. Ook de voor Helium gevonden

1) H. KAMERLINGH ONNES & A. PERRIER, Comm. Leiden, N^o. 122a, p. 10, 1911; P. PASCAL, Comptes Rendus **158**, p. 1895, 1914. — Over het hier besproken probleem is ook iets opgemerkt door JUN ISHIWARA, Proc. Tôkyô Math.-Phys. Soc. (2) **8**, p. 181, 1915.

2) PAUL TÄNZLER, Ann. d. Phys. **24**, p. 931, 1911.

3) PASCAL, l.c.

Opmerking. Volgens PASCAL is de diamagnetische susceptibiliteit der elementen in hun verbindingen een periodieke funktie van het atoomgewicht (of atoomnummer); ze wordt dus vermoedelijk bepaald door de buitenste elektronen van het atoom (evenals de chemische eigenschappen, e.d.).

waarde lijkt veel te groot om met het atoommodel in overeenstemming te kunnen zijn.

Noot I.

Magnetisch veld van een elektron dat in een periodieke baan rondloopt.

Breng een rechthoekig koordinatensysteem aan, waarvan de oorsprong in of zeer dicht bij de baan ligt. De coördinaten van het elektron zijn $\xi \eta \zeta$; deze worden als zeer klein beschouwd tegenover de coördinaten $x y z$ van het punt waar men het magnetisch veld wil kennen.

Neemt men aan dat de snelheid van het elektron klein is t.o. van de lichtsnelheid, dan vindt men voor de gemiddelde waarde der x -komponente van de vektor-potential in het punt $x y z$:

$$\bar{a}_x = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \cdot \frac{-e \cdot \dot{\xi}}{c} \{ (x - \xi)^2 + (y - \eta)^2 + (z - \zeta)^2 \}^{-1/2} \dots (I)$$

$$= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \cdot \frac{-e}{c} \left[\frac{\dot{\xi}}{r} + \frac{1}{r^3} (x \xi \dot{\xi} + y \eta \dot{\xi} + z \zeta \dot{\xi}) \right] \dots (II)$$

Nu is:

$$\left. \begin{aligned} \lim \left| \frac{1}{T} \int_0^T dt \cdot \dot{\xi} \right| &\leq \lim \frac{|\dot{\xi}_{max}|}{T} = 0 \\ \lim \left| \frac{1}{T} \int_0^T dt \cdot \dot{\xi} \dot{\xi} \right| &\leq \lim \frac{\dot{\xi}_{max}^2}{2T} = 0 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (III)$$

$$\left. \begin{aligned} \lim \frac{1}{T} \int_0^T dt \cdot \eta \dot{\xi} &= -\frac{S_z}{\tau} \\ \lim \frac{1}{T} \int_0^T dt \cdot \zeta \dot{\xi} &= +\frac{S_y}{\tau} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (IV)$$

waar $S_x S_y S_z$ de projecties van het oppervlak van de baan

(van het juiste teeken voorzien) op de drie coördinaat-vlakken voorstellen. Hieruit volgt tenslotte voor a_x :

$$a_x = \frac{-e(-y S_z + z S_y)}{r c r^3} \dots \dots \dots (V)$$

Analoog voor a_y en a_z .

Het magnetisch veld is dus hetzelfde als dat van een elementair-magneetje, waarvan de as loodrecht op het baanvlak staat, en dat het moment heeft:

$$\mu = -\frac{e S}{c r} \dots \dots \dots (VI)$$

Noot II.

Invloed van een uitwendig magnetisch veld op de beweging van een elektron om een atoomkern (verg. hoofdstuk III, § 20).

Volgens bl. 104, formule (46) kan de funktie van HAMILTON voor de beweging van een elektron om een atoomkern bij aanwezigheid van een magnetisch veld steeds tot den vorm herleid worden:

$$H = \mathbf{K}(\mathbf{P}) = -\frac{m c^2 E^2}{2 \mathbf{P}_1^2} + \gamma \mathbf{P}_3 \dots \dots \dots (VII)$$

Deze formule is ook geldig wanneer de sterkte van het magnetisch veld, en dus de grootte γ , een funktie is van den tijd.

Hieruit volgt dat de twee elementen van de baan \mathbf{P}_1 en \mathbf{P}_3 steeds konstant zijn, ook als het magnetisch veld verandert ¹⁾.

¹⁾ *Bewijs.* Uit de formules der elektronentheorie volgt dat de beweging van een elektron in een willekeurig elektromagnetisch veld steeds beheerscht wordt door de in § 6 gegeven LAGRANGE-funktie (ook als het veld veranderlijk is). Hetzelfde geldt dus van de LAGRANGE-funktie (44) in § 20 welke slechts een bijzondere vorm is van de eerste. De transformatie van HAMILTON om van de LAGRANGE-funktie op de funktie van HAMILTON over te gaan is steeds mogelijk, ook wanneer t expliciet in deze funkties voorkomt (zie b.v. WHITTAKER, Modern Analysis, Cambr. 1917, p. 263.) Dus geldt de funktie van HAMILTON (45), § 20, ook in het geval van een veranderlijk veld. Daar tenslotte de kontakt-transformaties welke gebruikt zijn om van (45) op (46) te komen, de grootte γ niet bevatten en dus niet expliciet van t afhankelijk zijn, is ook (46) steeds geldig wanneer γ veranderlijk is (verg. WHITTAKER, l.c. p. 309).

\mathbf{P}_1 en \mathbf{P}_3 zijn hier adiabatische invarianten. Vergelijk § 38.

De middelbare beweging der variable \mathbf{O}_1 , de grootte van de baan, en de helling van het baanvlak ten opzichte van het xy -vlak veranderen derhalve niet indien men een magnetisch veld aanzet.

De eenige invloed van het magnetisch veld is dat het baanvlak een precessie-beweging krijgt om de z -as (voortuitgaan der knoopenlijn):

$$\dot{\mathbf{O}}_3 = \frac{\partial \mathbf{K}}{\partial \mathbf{P}_3} = \gamma \mathbf{1} \dots \dots \dots (VIII)$$

Berekent men nu de gemiddelde waarde van de vektor-potentiaal over een tijd T , zoo groot dat de knoopenlijn zeer vele malen rondgedraaid is ²⁾, dan vindt men:

$$\text{Lim} \frac{1}{T} \int_0^T dt \cdot \zeta \dot{\zeta} = \frac{\overline{S_y}}{r} = 0, \text{ enz.} \dots \dots \dots (IX)$$

$$\text{Lim} \frac{1}{T} \int_0^T dt \cdot \eta \dot{\eta} = -\frac{S_z}{r} - \frac{\gamma}{2\pi} |S_z| \dots \dots \dots (X)$$

Het atoom gedraagt zich dus als een magneetje met moment:

$$\mu = -\frac{e}{c} \left(\frac{S_z}{r} + \frac{\gamma}{2\pi} |S_z| \right) \dots \dots \dots (XI)$$

waarvan de as gericht is langs de z -as van het coördinaten-systeem (dus volgens de richting van het uitwendig magnetisch veld).

Heeft men te doen met een gas, bestaande uit atomen wier baanvlakken alle dezelfde grootte hebben, doch gelijkmatig over alle mogelijke standen verdeeld voorkomen, dan is:

$$\overline{S_z} = 0 \quad \overline{|S_z|} = \frac{1}{2} |S| \dots \dots \dots (XII)$$

Men vindt dus voor de totale magnetisatie per grammolekuul (event. per gramatoom)

$$-N_{Av} \cdot \frac{\gamma}{4 \pi c} e |S| \dots \dots \dots (XIII)$$

¹⁾ Deze beweging van de knoopenlijn is identiek met hetgeen men gewoonlijk aanduidt als de versnelling of vertraging van de elektronenbeweging door de inductie-werkingen bij het aanzetten van het magnetisch veld.]

²⁾ Voor een magnetische veldsterkte $\mathbf{M} = 1000$ Gauss is γ ongeveer 9.10^9 ; de tijd T kan dus b.v. 0,0001 sek. zijn.

en voor de diamagnetische susceptibiliteit:

$$\chi_A = -N_{Av} \frac{e^2 |S|}{8\pi m c^2} \dots \dots \dots (XIV)$$

Indien men te doen heeft met atomen of molekulen die meerdere elektronen bevatten, waarvan de baanvlakken parallel zijn, mag men met groote waarschijnlijkheid aannemen dat de diamagnetische werkingen der verschillende elektronen geadderd worden. Men komt dus voor de susceptibiliteit tot de formule:

$$\chi_A = -N_{Av} \frac{e^2 S_t}{8\pi m c^2} \dots \dots \dots (XV)$$

waarin S_t de som der absolute waarden der oppervlakken van alle elektronenbanen in het systeem voorstelt.

HOOFDSTUK VI.

ADIABATISCHE BEÏNVLOEDING VAN EEN MECHANISCH SYSTEEM. OPMERKINGEN OVER STATISTISCHE PROBLEMEN.

§ 38. BEÏNVLOEDING VAN EEN MECHANISCH SYSTEEM DOOR UITWENDIGE KRACHTEN. ADIABATISCHE BEÏNVLOEDING.

De aanleiding tot de volgende opmerkingen is een hypothese opgesteld door EHRENFEST over de z.g. omkeerbaar-adiabatische veranderingen van een mechanisch systeem ¹⁾.

Indien een mechanisch systeem onderworpen is aan de werking van uitwendige krachten blijven in het algemeen de bewegingsvergelijkingen van HAMILTON niet meer geldig. De berekeningen van hoofdstuk II kunnen dan niet worden toegepast, en men kan — tenminste volgens de tegenwoordige stand der theorie — geen quantenvoorwaarden invoeren. Er is nog geen methode bekend om deze problemen aan te passen aan de quantentheorie ²⁾.

Er bestaat evenwel een bijzondere wijze van beïnvloeden waarbij de vergelijkingen van HAMILTON hun geldigheid wel behouden; dit geschiedt in vele gevallen waarin de beïnvloeding bestaat in een langzame verandering van bepaalde parameters die in de funktie van HAMILTON voorkomen.

¹⁾ P. EHRENFEST, Versl. Akad. Amsterdam XXV, p. 412 vgl., 1916.
(= Ann. d. Phys. 51, p. 327, 1916).

²⁾ De beïnvloeding door periodieke krachten, waarmede men te doen heeft bij het probleem der dispersie, is besproken in § 36, bl. 215—218.]

Als voorbeeld kan o.a. het volgende genoemd worden:

De beweging van een elektron in een elektromagnetisch veld wordt beheerscht door de LAGRANGE-functie:

$$L = -m c^2 \left(\sqrt{1 - v^2/c^2} - 1 \right) + e \left(\varphi - \frac{a_x \dot{x} + a_y \dot{y} + a_z \dot{z}}{c} \right) \quad (1)$$

(zie § 6). Deze functie geldt — op grond van de vergelijkingen der elektronentheorie — ook indien de vier potentialen: φ , a_x , a_y , a_z functies van den tijd t zijn ¹⁾.

Uit L leidt men met behulp der bekende transformatie van HAMILTON de functie van HAMILTON af:

$$H = -e \varphi + m c^2 \left(\sqrt{1 + \frac{1}{m^2 c^2} \sum \left(p_x + \frac{e a_x}{c} \right)^2} - 1 \right) \dots \quad (2)$$

De transformatie van HAMILTON mag ook toegepast worden in het geval dat in L (en dus in H) t expliciet voorkomt ²⁾.

Dus is de functie van HAMILTON (2) ook geldig zoo het elektromagnetische veld veranderlijk is ³⁾.

Men stelle zich nu voor dat een elektron in een gegeven konstant elektromagnetisch veld een bepaalde beweging B_0 uitvoert. Dan kan men door de parameters a_1, a_2, \dots die het veld bepalen oneindig langzaam te veranderen van de oorspronkelijke waarden a_{10}, a_{20}, \dots naar waarden a_{11}, a_{21}, \dots , de gegeven beweging B_0 van het elektron in een nieuwe B_1 doen overgaan. De konstanten die de beweging B_1 bepalen kan men met behulp van de vergelijkingen der mechanika berekenen uit de konstanten der beweging B_0 , zoo de variaties der parameters a_1, a_2, \dots bekend zijn ⁴⁾. De variaties dezer konstanten zijn onafhankelijk van de wijze waarop de variatie der parameters plaats vindt, mits de laatste slechts oneindig langzaam geschiedt.

Deze wijze een mechanisch systeem te beïnvloeden definieert EHRENFEST als: *reversibel-adiabatisch* ⁵⁾.

EHRENFEST heeft nu de hypothese uitgesproken: indien de oorspronkelijke beweging B_0 voldoet aan de quantenvoorwaarden, zal dit ook het geval zijn met elke beweging B_1 die door een adiabatisch-reversibele transformatie er uit is afgeleid.

Geeft men de quantenvoorwaarden in den vorm (zie hoofdstuk II, § 10):

$$P_i = n_i \cdot h/2\pi \dots \dots \dots (3)$$

waar $P_1 \dots P_k$ de z.g. intensiteitskonstanten der beweging zijn, dan kan de hypothese aldus uitgedrukt worden:

De grootheden: P_1, P_2, \dots, P_k zijn invariant tegenover een adiabatische beïnvloeding van het systeem $\dots \dots \dots$ (4)

Indien deze hypothese juist is zou men er uit mogen afleiden dat de reversibele adiabatische processen geheel volgens de klassieke mechanika behandeld mogen worden. Dit zou een middel aan de hand doen om weer een belangrijke schrede verder door te dringen in de „quanten-mechanika”.

Een groote steun voor deze onderstelling is de *verschuivingswet* van W. WIEN, welke betrekking heeft op de adiabatische compressie van straling. Ofschoon deze te midden van de quantentheorie der straling staat, is ze geheel langs klassieken weg afgeleid ¹⁾.

EHRENFEST heeft bewezen dat in bepaalde gevallen de quantenvoorwaarden *niet* verbroken worden bij een adiabatische beïnvloeding ²⁾; naderhand is door BURGERS een algemeen bewijs gegeven van stelling (4), dat echter in sommige opzichten niet mathematisch streng is, en daardoor niet volkomen zeker ³⁾. Bovendien doen zich nog groote moeilijkheden voor bij de z.g. semi-periodieke of ontaarde systemen (zie hoofdstuk II, § 13); deze zullen beneden besproken worden.

Voorloopig zal worden aangenomen dat de hypothese juist is, en dat van de moeilijkheden die bij ontaarde systemen optreden mag worden afgezien.

¹⁾ Zie P. EHRENFEST, l.c.

²⁾ L.c. — EHRENFEST noemt de grootheden welke niet veranderen bij een adiab. proces: *adiabatische invarianten*; men moet dus aantoonen dat de quantenvoorwaarden betrekking hebben op dergelijke adiabatische invarianten.

³⁾ Zie: J. M. BURGERS, Versl. Akad. Amsterdam XXV, bl. 849, 918, en speciaal 1055, 1916/17.

¹⁾ K. SCHWARZSCHILD, Gött. Nachr. Math. Phys. Kl. 1903, bl. 127;

G. A. SCHOTT, Electromagnetic Radiation (Cambr. 1912), p. 284, verg. (456).

²⁾ Zie b.v. E. T. WHITTAKER, Anal. Dynamics, Cambr. 1917, p. 263.

³⁾ Ditzelfde bewijs is voor een meer speciaal geval reeds boven gegeven (in noot ¹⁾ op bl. 232).

⁴⁾ Cf. J. M. BURGERS, Versl. Akad. Amsterdam XXV, p. 851, 1916.

⁵⁾ P. EHRENFEST, l.c.

Men kan de hypothese plaatsen naast de reeds vroeger genoemde hypothesen der quantentheorie. Men krijgt dan de volgende (voorloopige) grondstellingen der „quantenmechanika“:

A) de hypothesen over de stationnaire of quantenbewegingen (geen uitstraling van energie; formuleering der quantenvoorwaarden); zie hoofdstuk II, § 6, 7 en 10.

B) hypothesen over de beïnvloeding van een mechanisch systeem door uitwendige oorzaken:

I) Bij een *adiabatisch proces* blijven de intensiteitskonstanten P_i onveranderd; de beweging blijft voldoen aan de quantenvoorwaarden, en de quantengetallen veranderen *niet*.

II) Bij *stralingsprocessen* veranderen de quantengetallen direkt; voor deze processen gelden de hypothesen van BOHR en EINSTEIN (hoofdstuk II, § 8; V, § 33).

Door middel van beide processen kan energie aan het systeem geleverd worden:

bij een adiabatisch proces is:

$$\delta \alpha = \sum_i \frac{\partial K(P, a)}{\partial a_i} \delta a_i \dots \dots \dots (5)$$

(waar $K(P, a)$ de funktie van HAMILTON is, uitgedrukt in de P 's en de parameters);

bij een stralingsproces is:

$$\Delta \alpha = \alpha(n'_1 \dots n'_k) - \alpha(n_1 \dots n_k) \dots \dots \dots (6)$$

Men kan zich nu ook eenigszins een denkbeeld vormen van de wijze waarop verschillende mechanische systemen elkaar beïnvloeden (zooals b.v. de molekulen van een gas). Men kan hierbij evenzoo twee typen van werkingen onderscheiden:

I) *adiabatische*: het eene molekule wijzigt door zijn eigen krachtveld het veld van een ander molekule, waar het langs vliegt. Gedurende dit proces blijven voortdurend de bewegingen in elk molekule quantenbewegingen.

II) Beide systemen kunnen door *straling* energie afstaan en opnemen; in het algemeen zijn beide in wisselwerking met het stralingsveld. Hierdoor kan indirekt energie (en hoeveelheid van beweging — hypothese van EINSTEIN, zie boven bl. 36) van het eene systeem aan het andere worden meegedeeld.

Deze voorstelling moet echter met de grootst mogelijke reserve worden beschouwd. Er zijn groote moeilijkheden aan verbonden, welke nog bijna volkomen onopgelost zijn:

A) Bij het bovenstaande is niet gesproken over het geval dat op een mechanisch systeem krachten werken, welke niet oneindig langzaam veranderen, zooals b.v. *periodieke krachten* (elektrische trillingen, e. d.). Deze kwestie, welke ook de groote moeilijkheid vormde bij de dispersieproblemen, blijft nog onopgelost. [Zie echter § 36, bl. 215—218.]

(Wanneer twee molekulen langs elkaar vliegen zal men verwachten dat ze ook periodiek wisselende krachten op elkaar uitoefenen, tengevolge van de periodieke bewegingen der elektronen, enz. in elk molekule. Het zou echter mogelijk zijn dat deze periodieke krachten niet werkzaam zijn, door een of andere oorzaak welke verband houdt met de afwezigheid van een uitstraling van energie door deze bewegingen.)

B) Een tweede kwestie (vermoedelijk van minder gewicht) is: hoe moet men de gewone botsingen opvatten? Dit hangt samen met het probleem van de translatie-bewegingen (zie hoofdstuk II, § 15, a). Men kan zich hier (1^e) op het standpunt plaatsen dat translatie-bewegingen *niet* gequantiseerd moeten worden, en de botsingen op de klassieke wijze behandelen (zooals b.v. door RUTHERFORD gedaan is in de theorie van de verstrooiing der alpha-deeltjes; zie hoofdstuk I, § 3).

(2^e) kan men de translatie-bewegingen wel aan quantenvoorwaarden onderwerpen, volgens de methode waarop dit geschiedt in de gastheorie van PLANCK¹⁾. De wetten van de botsing zullen dan geheel gewijzigd moeten worden, vooral indien men de tweede quantentheorie van PLANCK gebruikt.

(3^e) kan men de translatie-bewegingen der molekulen tot periodieke herleiden, zooals in sommige gastheorieën geschiedt (LENZ, KEESOM, e. a.). Dan zullen de botsingen op een geheel andere wijze moeten worden opgevat.

C) De grootste moeilijkheid hangt evenwel samen met het probleem der *ontaarde* systemen.

Volgens de formuleering der quantenvoorwaarden in hoofdstuk II, § 10, 11, wordt bij ontaarde systemen (d. z. systemen waar rationale betrekkingen bestaan tusschen de middelbare bewegingen) slechts een gedeelte der P 's (eventueel der P 's) gequantiseerd. Omtrent de waarden der overige intensiteitskon-

¹⁾ M. PLANCK, Sitz. Ber. Berl. Akad. 1916, p. 653 vgl. (zie boven § 15, a).

stanten kan in het algemeen niets worden vastgesteld, daar *deze niet eenduidig bepaald zijn* (zie hierover § 13).

Men kan bij deze systemen twee typen van adiabatische beïnvloeding onderscheiden:

(1) Een beïnvloeding waarbij de eenmaal bestaande rationale betrekkingen onveranderd geldig blijven. Dan zijn de gequantiseerde P 's adiabatische invarianten; over de andere kan in het algemeen niets gezegd worden. Dit geval geeft niet tot bijzondere moeilijkheden aanleiding ¹⁾.

2) In de meeste gevallen zullen bij een verandering der parameters de rationale betrekkingen tusschen de middelbare bewegingen geheel of ten deele verdwijnen. Men gaat dan van een systeem met beperkte quantiseering over op een volledig (of althans minder beperkt) gequantiseerd systeem, en de vraag doet zich voor: hoe komen de oorspronkelijk niet gequantiseerde P 's op hun juiste waarden?

(Men houde hierbij vooral in het oog dat indien men van een ontaard systeem naar verschillende niet-ontaarde overgaat, men op geheel uiteenlopende quantenvoorwaarden kan komen ²⁾).

Ter oplossing dezer moeilijkheid kan men twee wegen inslaan:

(a) Men kan als een bijzondere hypothese invoeren dat bij den overgang van een ontaard systeem op een niet-ontaard, de oorspronkelijk niet gequantiseerde P 's a. h. w. „automatisch” (door nog onbekende werkingen) de juiste waarden krijgen. Deze hypothese lijkt evenwel zeer gekunsteld; bovendien strijdt ze ook tegen de oorspronkelijke hypothese van EHRENFEST dat de adiabatische processen geheel volgens klassieke methoden berekend kunnen worden.

(b) Men kan met EPSTEIN ³⁾ aannemen *dat ontaardingsgevallen*

¹⁾ Voorbeeld: Een periodiek systeem, waar de exakte periodiciteit gedurende het variatie-proces steeds behouden blijft. Hier is de adiabatische invariante:

$$\int_0^x dt \cdot 2T = \frac{2T}{\nu} \quad (x = \frac{1}{\nu} = \text{periode}) \quad \dots \dots \dots (7)$$

Zie EHRENFEST, l. c. en BURGERS l. c. p. 918.

²⁾ Zie hoofdstuk II, § 13. Het in § 13 beschouwde grensproces waarbij een systeem ontaardt, kan in vele gevallen een adiabatisch proces zijn.

Op deze kwesties is reeds gewezen door P. EHRENFEST in het geciteerde artikel. Daar is ook een voorbeeld behandeld.

³⁾ P. S. EPSTEIN, Ann. d. Phys. 51, p. 182, 1916.

in strengen zin niet voorkomen. De beweging van een elektron om een atoomkern zal b.v. steeds gestoord worden door de elektrische en magnetische krachten der naburige atomen, welke een anisotropie van het veld veroorzaken, enz.

Alle systemen zijn dan steeds volledig gequantiseerd; wat ons als ontaard systeem voorkomt is een soort overgangsgebied, waar een bepaald type van quantenvoorwaarden in een ander overgaat.

Het schijnt dat men op deze wijze de moeilijkheden geheel kan ontgaan. Een voorbeeld van een dergelijk overgangsproces zal beneden (§ 40) vermeld worden ¹⁾.

Afgezien van het bovenstaande blijft de kwestie der rationale betrekkingen tusschen de middelbare bewegingen bij de theorie der adiabatische invarianten nog een andere moeilijkheid opleveren; men zie hiervoor bl. 244, opmerking 1).

[¹⁾ Neemt men deze onderstelling van EPSTEIN aan, dan zal in het algemeen een door een beperkt aantal quantengetallen gekarakteriseerde bewegingstoestand van een systeem dat ons als ontaard voorkomt, inderdaad zijn een bepaalde groep van bewegingstoestanden van een volledig gequantiseerd systeem. De vorm van de quantenformules die men moet toevoegen aan het beperkte stel van $f - \lambda$ voorwaarden dat voor het „ontaarde” systeem is opgesteld, hangt, zooals in § 13 besproken is, af van de aard der storingen welke maken dat het systeem inderdaad niet ontaard is. Heeft men een bepaalde storing en gaat men langs adiabatischen weg naar een andere over, zonder dat een oogenblik exakte ontaarding optreedt, dan gaan deze „aanvullings”-quantenvoorwaarden van het eene type over in het andere; het beperkte stel dat men aan het ontaarde systeem had toegekend blijft daarbij in eerste benadering onveranderd. (N.B. Het veranderen van den vorm der quantenvoorwaarden is niet in strijd met de adiabaten-hypothese; deze eischt dat de *quantengetallen* onveranderd blijven).

De energie van het systeem is daarbij gegeven door een formule van de gedaante:

$$a = K_0(P_1, P_2, \dots, P_{f-\lambda}) + K_1(P_1, P_2, \dots, P_{f-\lambda}, P_{f-\lambda+1}, \dots, P_f; b_1, b_2, \dots)$$

waarin b_1, b_2, \dots de parameters voorstellen die de storingen bepalen; deze komen niet voor in de hoofdterm K_0 . De functie K_1 is zeer klein ten opzichte van K_0 , daar aangenomen is dat de storingen zeer gering zijn.

In de meeste gevallen zal men de bewegingen slechts behoeven te kennen voor zoover ze bepaald zijn door $P_1 \dots P_{f-\lambda}$ (b.v. wanneer men de energie moet berekenen); bewegingen waarvoor $P_{f-\lambda+1} \dots P_f$ verschillend zijn onderscheiden zich dan niet.

Men vergelijkte in verband hiermee ook de opmerkingen over de gewichtsfunctie voor ontaarde systemen, bl. 256, vgl.]

§ 39. OPMERKINGEN OVER HET BEWIJS VOOR DE INVARIANTIE DER P's.

Een bewijs voor de invariantie der P's (eventueel der P's) bij een adiabatische beïnvloeding van het systeem is gegeven door BURGERS¹⁾.

Dit bewijs zal hier niet herhaald worden; slechts wil ik er enkele punten van vermelden.

Ondersteld wordt dat gedurende de variatie van een parameter *a* de vergelijkingen van HAMILTON, uitgedrukt in de oorspronkelijke coördinaten en momenten *q* en *p*, blijven gelden (definitie van „adiabatisch”); verder wordt aangenomen dat *da/dt* konstant is²⁾.

Omtrent het mechanische systeem zelf is aangenomen dat de beschouwde groep van oplossingen stabiel is in den zin van definitie (1) op bl. 135, en dat deze oplossingen kunnen worden uitgedrukt met behulp van reeksontwikkelingen naar de sinussen en cosinussen van *n* hoekvariabelen.

Is de parameter *a* konstant, dan wordt de beweging der grootheden *Q* en *P* beheerscht door de funktie van HAMILTON:

$$H = K(P, a) \dots \dots \dots (8)$$

welke de *Q*'s niet bevat (zie bl. 43). De middelbare bewegingen der *Q*'s zijn gegeven door:

$$\frac{dQ_k}{dt} = \omega_k = \frac{\partial K}{\partial P_k} \dots \dots \dots (9)$$

Ondersteld wordt dat er geen rationale betrekkingen tusschen de *ω*'s bestaan³⁾.

¹⁾ J. M. BURGERS, Versl. Akad. Amsterdam XXV, p. 1055, 1917.

²⁾ Dat de wijze waarop *a* met den tijd verandert zonder invloed is op het resultaat der adiabatische beïnvloeding, is nog niet bewezen. Vermoedelijk is dit juist, indien slechts niet *da/dt* „resoneert” op een der frequenties van het systeem, en oneindig klein is t. o. v. de snelheden in het systeem.

³⁾ Indien er een aantal rationale betrekkingen tusschen de middelbare bewegingen bestaan, en men zich beperkt tot die beïnvloedingen welke deze betrek-

Indien *a* niet konstant is, blijft voor de beweging der *Q*'s en *P*'s de funktie van HAMILTON (8) in het algemeen niet geldig, daar de parameter in de transformatie-vergelijkingen kan voorkomen. In de plaats van (8) komt dan de funktie:

$$H^* = K(P, a) - F(Q, P, a) \cdot da/dt \dots \dots \dots (10)$$

waar *F* te schrijven is als een meervoudige FOURIER-reeks naar de *Q*'s¹⁾.

Uit (10) volgt dat de bewegingsvergelijking voor *P_k* is:

$$\frac{dP_k}{dt} = - \frac{\partial H^*}{\partial Q_k} = \dot{a} \left[\sum \pm m_k \cdot C_{m_1 \dots m_f} \left\{ \begin{matrix} \sin \\ \cos \end{matrix} \right\} (m_1 Q_1 + \dots m_f Q_f) \right] \dots \dots \dots (11)$$

Bestaan er nu geen rationale betrekkingen tusschen de middelbare bewegingen der *Q*'s, dan is het tijdgemiddelde van deze

kingen onveranderd laten, zal op een analoge wijze aangetoond kunnen worden dat die *P*'s welke volgens § 10 en 11 gequantiseerd moeten worden, adiabatische invarianten zijn. (Vergelijk voor het geval dat de bewegingsvergelijkingen met behulp der methode v/d separatie der variabelen behandeld kunnen worden: J. M. BURGERS, l. c. p. 918.)

¹⁾ [De vorm der funktie *H** is af te leiden met behulp van de theorie der kontaktransformaties; zie WHITTAKER, Analytical Dynamics (Cambr. 1917), p. 288 en vgl. Volgens deze theorie moet men in den differentiaalvorm:

$$\sum p dq - H(q, p, a) dt \dots \dots \dots (I)$$

voor de *q*'s en *p*'s hun uitdrukkingen in de *Q*'s, de *P*'s en *a* substitueeren, waarbij *a* als gegeven funktie van *t* beschouwd moet worden. Hierdoor gaat (I) over in:

$$\sum P dQ - H^*(Q, P, a) dt + DW(Q, P, a) \dots \dots \dots (II)$$

waar *DW* de volledige differentiaal van een funktie *W* van de *Q*'s, de *P*'s en *t* is:

$$DW = \sum \frac{\partial W}{\partial Q} dQ + \sum \frac{\partial W}{\partial P} dP + \frac{\partial W}{\partial a} \frac{da}{dt} dt \dots \dots (III)$$

De koëfficient *H** van *dt* in (II) is dan de funktie van HAMILTON voor de *Q*'s en *P*'s gedurende het variatieproces, en men kan aantoonen dat deze van de boven aangegeven gedaante is, m.a.w. dat de *Q*'s hierin slechts in den vorm van trigonometrische funkties voorkomen. Op dit laatste berust de afwezigheid van sekulaire termen in de vergelijking (11) voor $\frac{dP_k}{dt}$, zoodat de totale verandering van *P_k* willekeurig klein gemaakt kan worden t.o.v. de verandering van de parameter *a*.]

Zie J. M. BURGERS, l. c. p. 1057, 1059.

uitdrukking nul, en dus is:

$$\text{Lim. } \frac{\delta P_k}{\delta a} = 0 \text{ } ^1) \dots \dots \dots (12)$$

Opmerkingen.

1) In het bovenstaande is steeds aangenomen dat er geen rationale betrekkingen bestaan tusschen de middelbare bewegingen. Deze middelbare bewegingen zijn echter in het algemeen functies van de parameters *a*, zoodat hun waarden veranderen bij de variatie der *a*'s. *Dan loopen hun verhoudingen voortdurend door rationale waarden heen* ²⁾.

In hoeverre dit tot moeilijkheden aanleiding kan geven is nog niet nader onderzocht.

In verband hiermee moet het volgende opgemerkt worden:

Steeds is omtrent de gebruikte reeksontwikkelingen aangenomen dat ze gelijkmatig en voldoende sterk voor *alle* waarden van *t* konvergeeren. Dit schijnt bij vele problemen niet het geval te zijn; de meeste reeksen die in de astronomische mechanika gebruikt worden zijn z.g. asymptotische reeksen ³⁾.

Hierbij schijnt ook de kwestie van het al of niet aanwezig zijn van rationale betrekkingen tusschen de middelbare bewegingen van belang te zijn: het kan voorkomen, dat men zoodra er rationale betrekkingen tusschen de *ω*'s bestaan, reeksontwikkelingen moet gebruiken welke niet aansluiten bij die voor naburige problemen, waar deze rationale betrekkingen niet bestaan ⁴⁾.

Al deze problemen moeten grondig onderzocht zijn, voordat de theorie der adiabatische invarianten op vasten grondslag gesteld kan worden. De laatstgenoemde (over de konvergentie der reeksen) zijn trouwens ook voor de geheele theorie der hoekvariabelen van groot belang.

Het is mogelijk dat alle theorema's over de ontwikkeling naar hoekvariabelen en wat hiermee samenhangt, slechts uitgesproken mogen worden voor een begrens'd tijdsverloop *T*,

¹⁾ Cf. J. M. BURGERS, l.c. p. 1058.

²⁾ Idem, p. 1061.

³⁾ Zie b.v. een interessant artikel van K. SCHWARZSCHILD, Phys. Zeitschr. 4, p. 765, 1903: Über Himmelsmechanik.

⁴⁾ Vergelijk in verband hiermee: E. T. WHITTAKER, On the Adelpic Integral of the Equations of Dynamics, Proc. Roy. Soc. Edinburgh 37, p. 95, 1917.

dat in het algemeen wel zeer groot is, doch niet oneindig ¹⁾.

In vele gevallen schijnt het me toe dat de moeilijkheid verminderd, of soms geheel weggenomen wordt, doordat men zich kan beperken tot een *eindig* aantal termen in de reeksontwikkelingen en ook in de funktie *F* (*Q*, *P*, *a*) in verg. (10). Dan zijn er in het algemeen slechts bepaalde rationale betrekkingen welke gevaar kunnen opleveren, terwijl de overige niet hinderen.

Met het volgende voorbeeld kan dit toegelicht worden:

Beschouw een anisotrope oscillator van twee graden van vrijheid; de beide elasticiteitskonstanten *ω*₁² en *ω*₂² zijn de parameters. De funktie van HAMILTON luidt:

$$H = \frac{1}{2} (p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2} (\omega_1^2 x^2 + \omega_2^2 y^2) \dots \dots \dots (13)$$

Transformatie-vergelijkingen ter invoering der hoekvariabelen:

$$\left. \begin{aligned} x &= \sqrt{2 P_1 / \omega_1} \cos Q_1 \\ p_x &= -\sqrt{2 P_1 \omega_1} \sin Q_1 \end{aligned} \right\} \text{ enz. } \dots \dots \dots (14)$$

Vergelijking (10) wordt in dit geval:

$$H^* = \omega_1 P_1 + \omega_2 P_2 - \omega_1 \frac{P_1 \sin 2 Q_1}{2 \omega_1} - \omega_2 \frac{P_2 \sin 2 Q_2}{2 \omega_2} \dots (15)$$

Zoodat:

$$\frac{d P_1}{d t} = + \omega_1 \frac{P_1 \cos 2 Q_1}{\omega_1} \dots \dots \dots (16)$$

Uit vergelijking (16) blijkt dat bij dit eenvoudige probleem rationale betrekkingen tusschen *ω*₁ en *ω*₂ niet storen; de eenige waarden van *ω*₁ en *ω*₂ waarvoor een singulariteit kan optreden zijn:

$$\omega_1 = 0 \quad \text{en:} \quad \omega_2 = 0 \dots \dots \dots (17)$$

Een nader onderzoek omtrent deze problemen is echter zeer gewenscht.

2) Een algemeen criterium om te beslissen wanneer een verandering der parameters als een adiabatische beschouwd mag worden, en wanneer niet, is nog niet gegeven ²⁾.

¹⁾ In de astronomie kan men slechts bewijzen dat ons planetenstelsel gedurende een eindige, zeer groote tijd stabiel is (cf. K. SCHWARZSCHILD, l.c.).

²⁾ Eenige voorbeelden zijn door BURGERS genoemd, l.c. p. 851; zie ook boven bl. 236.

Ook moet nog onderzocht worden of het voldoende is dat de vergelijkingen van HAMILTON voor de oorspronkelijke coördinaten en momenten q en p slechts tot op termen van de 2^o en hogere orde in \dot{a} onveranderd blijven ¹⁾.

3) De theorie der adiabatische invarianten kan — in den boven gegeven vorm — niet worden toegepast op bewegingen die het karakter van periodiciteit of quasi-periodiciteit geheel missen, zooals b.v. hyperbolische bewegingen ²⁾.

Of het mogelijk zal zijn een zoodanige uitbreiding te vinden dat dergelijke bewegingen er ook onder vallen, is nog niet onderzocht ³⁾.

¹⁾ BURGERS, l.c. p. 1060.

²⁾ Vergelijk P. EHRENFEST, Versl. Akad. Amsterdam XXV, p. 427 of 428, 1916; Ann. d. Phys. 51, p. 345, 1916.

[Evenmin is een oplossing gevonden voor de moeilijkheid die zich voordoeft bij het passeeren van een singuliere beweging met *oneindig groote periode* (asymptotische bewegingen). Vergelijk P. EHRENFEST, l.c. ongeveer p. 420, en ook Versl. Akad. Amst. XXII, p. 586, 1913.]

³⁾ Misschien kunnen voor deze problemen van nut zijn de opmerkingen van POINCARÉ over de analytische voortzetting van banen die naar het oneindige loopen (H. POINCARÉ, Mécanique Céleste III, p. 168).

§ 40. VOORBEELD VAN EEN ADIABATISCH PROCES, DAT OM EEN ONTAARDINGSGEVAL HEENGAAT. ¹⁾

In het volgende zal worden afgezien van de in § 39 genoemde moeilijkheden; aangenomen wordt dat de adiabaten-hypothese juist is.

Beschouwd wordt de beweging van een elektron in een gegeven elektromagnetisch veld; ter vereenvoudiging wordt het probleem tot twee afmetingen beperkt.

Men kan uitgaan van een *anisotroop, quasi-elastisch* krachtveld, en dit door een adiabatische transformatie omzetten in een *isotroop, niet quasi-elastisch* (m.a.w. in een willekeurig centraal) krachtveld ²⁾. In het eerste geval moeten de beide hoofdtrillingen gequantiseerd worden; in het tweede het moment van hoeveelheid van beweging, en de faze-integraal:

$$\int p_r dr.$$

↔

Voert men nu den overgang aldus uit: men laat eerst het krachtveld:

$$V = \frac{1}{2} (\kappa x^2 + \lambda y^2)$$

in een *isotroop* overgaan, door de beide elasticiteitskonstanten κ en λ aan elkaar gelijk te maken, en men maakt daarna het veld *niet quasi-elastisch* door termen van den vorm: $A_i r^i$ aan de potentieele energie toe te voegen, dan gaan deze quantenwaarden *niet* in elkaar over zooals door EHRENFEST is aangetoond.

¹⁾ Dit voorbeeld is gekozen naar aanleiding van een opmerking van P. EHRENFEST, Versl. Akad. Amsterdam XXV, p. 426 of 427, 1916; Ann. d. Phys. 51, p. 343, 1916.

²⁾ Deze overgang geeft een verband tusschen de oorspronkelijke quantenonderstellingen van PLANCK, en die van SOMMERFELD.

Cf. P. EHRENFEST, l.c.

Wil men dat het eene stel quantenvoorwaarden *kontinu* in het andere overgaat, dan moet worden zorg gedragen dat het singuliere geval van een isotroop quasi-elastisch veld *niet optreedt*. Men kan dit bereiken door reeds voordat $\alpha = \lambda$ geworden is termen van den vorm: $A_i r^i$ aan V toe te voegen.

Een andere methode — welke voor de berekening gemakkelijker is — bestaat hierin dat men een magnetisch veld aanbrengt, loodrecht op het vlak der beweging; de oorspronkelijk *rechtlijnige* hoofdtrillingen in het anisotrope veld gaan dan over in *elliptische*, die bij het verdwijnen der anisotropie *cirkulair* worden. Daarna kan men aan V de extra termen $A_i r^i$ toevoegen, en het magnetisch veld laten verdwijnen.

Het eerste gedeelte van dit proces — tot aan de beweging in een isotroop veld, onder invloed van een magnetische kracht — is in een eenigszins ander verband boven (§ 23, I) behandeld; daar is aangetoond dat de quantenformules voor het anisotrope, quasi-elastische veld kontinu overgaan in die voor een centraal veld:

$$\int_{\leftrightarrow} p_r dr = n_1 h; \quad 2 \pi p_\varphi = n_2 h.$$

De overgang van hier naar een niet quasi-elastisch centraal veld, zonder magnetisme, is zeer gemakkelijk ¹⁾.

¹⁾ Het probleem is gekarakteriseerd door de funktie van HAMILTON:

$$H = \frac{1}{2} \left(p_r^2 + \frac{p_\varphi^2}{r^2} \right) + \gamma p_\varphi + \sum A_i r^i + \frac{1}{2} \gamma^2 r^2$$

In het geval van een quasi-elastisch krachtveld zijn alle coëfficiënten $A_i = 0$, met uitzondering van A_2 ; in het andere grensgeval hebben deze coëfficiënten willekeurige waarden, doch is $\gamma = 0$.

De quantenvoorwaarden zijn:

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_{\leftrightarrow} dr \sqrt{2\alpha - 2\gamma p_\varphi - \frac{p_\varphi^2}{r^2} - 2 \sum A_i r^i - \gamma^2 r^2} = n_1 h \\ 2 \pi p_\varphi = n_2 h. \end{array} \right.$$

§ 41. OPMERKINGEN OVER STATISTISCHE PROBLEMEN.

Over de statistika van een ensemble van systemen wier bewegingen door quantenvoorwaarden zijn gebonden, zullen hier slechts enkele punten vermeld worden.

Voor eenige algemeene onderzoekingen die op dit gebied betrekking hebben wordt verwezen naar artikelen van P. EHRENFEST, speciaal: Phys. Zeitschr. **15**, p. 657, 1914 en Akad. Amsterd. XXV, p. 423, 1916 (= Ann. d. Phys. **51**, p. 340, 1916). De verschillende problemen die door EHRENFEST opgeworpen en onderzocht zijn zullen in het volgende niet worden behandeld: ik wil me beperken tot het aangeven van een bepaalde toestandsverdeling en aantoonen dat deze voldoet aan de door EHRENFEST gestelde eischen.

A. Ondersteld wordt dat men een ensemble heeft van N *niet-ontaarde* (dus *volledig gequantiseerde*) systemen ¹⁾.

De bewegingstoestand van elk systeem kan gekarakteriseerd worden door de waarden der $2f$ integratiekonstanten: $P_1 \dots P_f$ $\varepsilon_1 \dots \varepsilon_f$ (cf. boven, § 10), zoodat de systemen afgebeeld kunnen worden door punten in een $2f$ -dimensionale ε - P -ruimte. — De P 's kunnen slechts de diskrete waarden: $P_i = n_i \cdot h/2\pi$ hebben; de ε 's daarentegen kunnen alle waarden van 0 tot 2π kontinu doorloopen.

Nu wordt aangenomen dat de stationnaire toestandsverdeling in de ε - P -ruimte beschreven kan worden als de *waarschijnlijkste verdeling* der systemen bij gegeven totale energie, wanneer men elke bewegingstoestand:

¹⁾ Voor ontaarde systemen zie men beneden **C, II**.

$$\left. \begin{aligned} P_i &= n_i \cdot h/2\pi \\ \varepsilon_i &= \text{willekeurig} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

als *a priori* even waarschijnlijk beschouwt ¹⁾.

Het aantal systemen waarvoor: $P_i = n_i h/2\pi$ is, terwijl de faze-konstanten tusschen ε_i en $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$ liggen, zij voorgesteld door:

$$\frac{N}{(2\pi)^f} \cdot \Phi(n_1 \dots n_f \varepsilon_1 \dots \varepsilon_f a_1 a_2 \dots) d\varepsilon_1 \dots d\varepsilon_f \quad (2)$$

Volgens bl. 43 is de energie van een bepaald systeem slechts een functie der P 's (dus der quantengetallen $n_1 \dots n_f$) en der parameters $a_1 a_2 \dots$ van het systeem; ze is onafhankelijk van de ε 's:

$$\alpha = \alpha(n_1 \dots n_f a_1 a_2 \dots) \quad (3)$$

Hieruit volgt dat ook de verdeelingsfunctie Φ onafhankelijk moet zijn van de faze-konstanten, zoodat het totale aantal systemen waarvoor $P_i = n_i h/2\pi$ is bedraagt:

$$N \cdot \Phi(n_1 \dots n_f a_1 a_2 \dots) \quad (4)$$

De functie Φ moet nu voldoen aan de volgende voorwaarden:

$$\sum_{n_1} \dots \sum_{n_f} \Phi(n, a) = 1 \quad (5)$$

$$\sum_{n_1} \dots \sum_{n_f} N \cdot \Phi(n, a) \cdot \alpha(n, a) = E = \text{totale energie} \quad (6)$$

$$W = \frac{N!}{\prod_{n_1} \dots \prod_{n_f} (N \cdot \Phi)!} = \text{maximum} \quad (7)$$

De laatste voorwaarde kan ook geschreven worden:

$$\lg W = \text{konst.} - \sum_{n_1} \dots \sum_{n_f} N \cdot \Phi \cdot \lg \Phi = \text{maximum} \quad (7a)$$

¹⁾ In de terminologie van EHRENFEST uitgedrukt: in de ε - P -ruimte wordt ingevoerd de *gewichtsfunctie*:

$$G(\varepsilon_1 \dots \varepsilon_f P_1 \dots P_f) = G(P_1 \dots P_f) = \begin{cases} 1 & (P_i = n_i \frac{h}{2\pi}) \\ 0 & (P_i > n_i \frac{h}{2\pi}) \end{cases}$$

²⁾ $a_1, a_2 \dots$ zijn de parameters van het systeem.
³⁾ Men kan dit ook gemakkelijk uit de formules afleiden indien men eerst $\varepsilon_1 \dots \varepsilon_f$ in de functie Φ laat staan, en dan op de gewone wijze doorrekent.

Uit deze drie voorwaarden vindt men volgens bekende methoden:

$$\Phi = \frac{1}{Z} e^{-\mu \alpha} \quad (8)$$

waar $\mu = \mu(E, a_1, a_2, \dots)$ een ingevoerde multiplikator is (onafhankelijk van de n 's); terwijl:

$$Z = Z(E, a_1 \dots) = \sum_{n_1} \dots \sum_{n_f} e^{-\mu \alpha} \quad (9)$$

B. De gevonden verdeelingsfunctie Φ bezit de volgende eigenschappen:

I) Ze voldoet aan de door EHRENFEST gestelde eischen, welke noodig zijn opdat het ensemble aan de tweede hoofdwet kan voldoen ²⁾.

Bewijs.

a) Beschouw een kleine verandering van den toestand van het ensemble, waarbij de parameters a_i toenemen met δa_i , en de totale energie met δE wordt vermeerderd ³⁾.

Bij dit proces wordt door het ensemble een *uitwendige arbeid* verricht, gegeven door de formule:

$$\delta A = - \sum_{n_1} \dots \sum_{n_f} N \Phi \left(\sum_i \frac{\partial \alpha}{\partial a_i} \delta a_i \right) = - \sum_{n_1} \dots \sum_{n_f} N \Phi \delta \alpha \quad (10)$$

¹⁾ [Hierbij is ondersteld dat de reeks $\sum \dots \sum e^{-\mu \alpha}$ convergeert. Vergelijk voor een geval waarbij dit niet zoo is: § 42.]

²⁾ P. EHRENFEST, Phys. Zeitschr. l.c.

³⁾ De verandering geschiedt oneindig langzaam ten opzichte van de bewegingen en de energie-uitwisseling in het ensemble, zoodat men mag onderstellen dat op elk oogenblik de toestandsverdeling een stationnaire is.

⁴⁾ Indien men — adiabatisch — de parameters a_1, a_2, \dots van het systeem varieert, neemt de energie toe met:

$$\delta \alpha = \sum_i \frac{\partial K(P, a)}{\partial a_i} \delta a_i = \sum_i \frac{\partial \alpha(n, a)}{\partial a_i} \delta a_i \quad (I)$$

daar bij het proces de grootheden $P_1 \dots P_f$, en dus de quantengetallen $n_1 \dots n_f$, niet veranderen (vergelijk ook § 38, formule 5).

Als „aan het ensemble toegevoerde warmte” wordt gedefiniëerd de grootheid:

$$\delta Q = \delta E + \delta A = \delta E - N \sum \Phi \delta \alpha \dots\dots (11)$$

Nu is $\mu \delta Q$ een volledige differentiaal:

$$\begin{aligned} \mu \delta Q &= \delta(\mu E) - E \delta \mu - N \sum \mu \Phi \delta \alpha = \\ &= \delta(\mu E) - \frac{N}{Z} \sum (\alpha \delta \mu + \mu \delta \alpha) e^{-\mu \alpha} = \\ &= \delta(\mu E + N \lg Z) \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

Uit formule (7a) volgt dat voor deze toestandsverdeling:

$$\lg W = konst. + (\mu E + N \lg Z) \dots\dots\dots (13)$$

zoodat:

$$\underline{\mu \delta Q = \delta(\mu E + N \lg Z) = \delta \lg W} \dots\dots\dots (14)$$

Deze vermeerdering van energie is daaraan te danken dat bij de verandering der parameters door uitwendige krachten arbeid aan het systeem is geleverd. Het tijdgemiddelde van deze uitwendige krachten is dus gelijk aan:

$$f_i^* = \frac{\partial \alpha(n, a)}{\partial a_i} \dots\dots\dots (II)$$

en de gemiddelde kracht door het systeem „in de richting van de parameter a_i ” uitgeoefend:

$$f_i = - \frac{\partial \alpha(n, a)}{\partial a_i} \dots\dots\dots (III)$$

(Cf. J. M. BURGERS, Versl. Akad. Amst. XXV, p. 1058, noot ¹.)

Heeft men een *ensemble*, dan volgt uit de gelijkmatige verdeling der systemen over de ϵ -ruimte, in verband met de periodiciteitseigenschappen der systemen, dat men het tijdgemiddelde voor een bepaald systeem mag vervangen door het getalgemiddelde voor alle systemen waarvoor de quantengetallen dezelfde waarden hebben.

De kracht door het ensemble „in de richting van de parameter a_i ” uitgeoefend is dus:

$$F_i = - \sum_{n_1} \dots \sum_{n_f} N \Phi \frac{\partial \alpha}{\partial a_i} \dots\dots\dots (IV)$$

terwijl bij een verandering der parameters door het ensemble een arbeid wordt geleverd:

$$\delta A = \sum_i F_i \delta a_i = - \sum_{n_1} \dots \sum_{n_f} N \Phi \left(\sum_i \frac{\partial \alpha}{\partial a_i} \delta a_i \right) \dots\dots (V)$$

b) Koppelt men twee ensembles van systemen, en bepaalt men de waarschijnlijkste toestandsverdeling bij gegeven totale energie, dan treedt bij beide ensembles dezelfde parameter μ in de verdeelingsfunctie op ¹). Neemt men voor het eene ensemble een klassiek ideaal gas, dan is μ de parameter van de snelheidsverdeling van MAXWELL, en is dus gelijk aan:

$$\mu = \frac{1}{k T} \dots\dots\dots (15)$$

waar T de absolute temperatuur is.

c) Op grond van het bovenstaande kan men nu

$$S = k \cdot \lg W \dots\dots\dots (16)$$

definieren als de *entropie* van het ensemble, en verder:

$$F = E - T \cdot S = - N \cdot k \cdot T \cdot \lg Z \dots\dots\dots (17)$$

als de *vrije energie* ²).

Men heeft dan de volgende relaties:

uit (14), (15), (16): $\frac{\delta Q}{T} = \delta S \dots\dots\dots (18)$

verder: $\frac{\partial S(E, a_1, a_2 \dots)}{\partial E} = \frac{1}{T}$ ³) $\dots\dots\dots (19)$

en uit (17): $-\frac{\partial F(T, a_1, a_2 \dots)}{\partial a_i} = F_i \dots\dots\dots (20)$

Hierin stelt F_i de kracht voor, door het ensemble in de richting van de parameter a_i uitgeoefend ⁴).

¹) Zie P. EHRENFEST, Phys. Zeitschr. 15, p. 661 (§ 4, (II)), 1914.

²) S moet beschouwd worden als functie der totale energie E en der parameters a_1, a_2, \dots : $S = S(E, a_1, a_2, \dots)$.

F moet opgevat worden als functie van de absolute temperatuur T en van de parameters: $F = F(T, a_1, a_2, \dots)$.

³) Bewijs: Uit (13) volgt: — (N.B.: W is evenals S functie van E, a_1 , enz.) — $\frac{\partial \lg W}{\partial E} = \mu + E \frac{\partial \mu}{\partial E} + \frac{N}{Z} \frac{\partial Z}{\partial E} = \mu + E \frac{\partial \mu}{\partial E} - \frac{N}{Z} \sum \alpha \frac{\partial \mu}{\partial E} e^{-\mu \alpha} = \mu$.

⁴) Dit volgt onmiddellijk uit verg. (17) door differentiatie naar een der parameters. (Zie noot ¹), bl. 251/252).

Uit de bovenstaande formules blijkt dat een ensemble met de door vergelijkingen (8) en (9) gegeven toestandsverdeling voldoet aan de verschillende formules der thermodynamika.

Opmerkingen.

1) Over de thermodynamische funktie Ψ van PLANCK zie noot 1).

2) Op de kwestie van de absolute waarde der entropie zal hier niet worden ingegaan.

II) De beschouwde gewichtsfunktie G sluit zoo nauw mogelijk aan bij die welke in de klassieke statistische mechanika door BOLTZMANN is ingevoerd: nl. dat aan gelijke volumina der faze-ruimte (q - p -ruimte) gelijke gewichten worden toegekend. (Zie P. EHRENFEST 2).

Men heeft nl. 3):

$$\frac{\partial (q_1 \dots q_f p_1 \dots p_f)}{\partial (\varepsilon_1 \dots \varepsilon_f P_1 \dots P_f)} = \frac{\partial (q_1 \dots q_f p_1 \dots p_f)}{\partial (Q_1 \dots Q_f P_1 \dots P_f)} = 1 \dots (21)$$

Met gelijke volumina in de q - p -ruimte korrespondeeren dus gelijke volumina in de ε - P -ruimte.

Volgens BOLTZMANN zou men derhalve aan gelijke volumina van de ε - P -ruimte gelijke gewichten moeten toekennen. Bij de boven gebruikte gewichtsfunktie hebben gelijke volumina in de ε -ruimte hetzelfde gewicht, terwijl in de P -ruimte een net van equidistante punten genomen is („hyperkubisch net”), aan elk waarvan hetzelfde gewicht is gegeven.

1) Zie M. PLANCK, Verh. Deutsch. Phys. Ges. 17, p. 444, 1915.

$$\Psi = \Psi(T, a_1, a_2 \dots) = N k \lg Z = N k \lg \sum e^{-\frac{\alpha}{kT}}$$

Uit Ψ volgt omgekeerd voor de energie:

$$E = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T}$$

Hieruit de soortelijke warmte:

$$c = \frac{\partial E}{\partial T} (= c_{a_1 a_2 \dots})$$

2) P. EHRENFEST, Phys. Zeitschr. 15, p. 657, 1914;

Versl. Akad. Amsterdam XXV, p. 423/424, 1916.

3) Zie b.v. E. T. WHITTAKER, Analytical Dynamics, Cambr. 1917, p. 312, Ex. 3.

III) Voor zeer hooge temperaturen levert de beschouwde toestandsverdeling het *equipartitie-theorema*.

Volgens formule (I) in § 16, b) kan men als *gemiddelde kinetische energie per vrijheidsgraad van een bepaald systeem* beschouwen:

$$\bar{T}_i = \frac{1}{2} P_i \dot{Q}_i = \frac{1}{2} P_i \omega_i = \frac{1}{2} P_i \frac{\partial K}{\partial P_i} = \frac{1}{2} n_i \frac{\partial \alpha}{\partial n_i} \dots (22)$$

De gemiddelde waarde voor alle systemen van het ensemble is dus:

$$\bar{T}_i = \frac{1}{2} \frac{\sum \dots \sum n_i \frac{\partial \alpha}{\partial n_i} e^{-\mu \alpha}}{\sum \dots \sum e^{-\mu \alpha}} \dots (23)$$

Bij zeer hooge temperaturen mag men approximatief de sommaties door integraties vervangen; men krijgt dan op de bekende wijze:

$$\bar{T}_i = \frac{1}{2} \frac{\int \dots \int dn_1 \dots dn_f n_i \frac{\partial \alpha}{\partial n_i} e^{-\mu \alpha}}{\int \dots \int dn_1 \dots dn_f e^{-\mu \alpha}} = \frac{1}{2 \mu} = \frac{k T}{2} \dots (24)$$

Opmerking.

Hierbij is aangenomen dat:

a) over de n 's hetzij van 0 tot ∞ , hetzij van $-\infty$ tot $+\infty$ geïntegreerd wordt;

b) dat voor $n_i = 0$ de funktie α geen singulariteiten vertoont;

c) dat voor $n_i = \pm \infty$:

$$\lim_{n_i = \pm \infty} \alpha(n_1 \dots n_f) = \infty$$

Aan deze voorwaarden is niet steeds voldaan; zie b.v. beneden, § 42 (statistika van het atoommodel van Waterstof — K. F. HERZFELD).

C. Verdere opmerkingen.

I) De besproken toestandsverdeling is axiomatisch afgeleid

als een waarschijnlijkste verdeling onder bepaalde voorwaarden. Men moet echter ook aantoonen:

a) dat ze werkelijk stationnair is;

b) dat een willekeurig gegeven toestandsverdeling vanzelf in deze overgaat.

Voor zoover ik weet zijn in deze richting nog geen onderzoeken gedaan. — Het zal hiervoor noodig zijn nader in te gaan op de werkingen tusschen de systemen onderling, en op de wisselwerking der systemen met het stralingsveld. Dit laatste zal vermoedelijk een belangrijke rol spelen, daar de quantengetallen in de eerste plaats, zoo niet uitsluitend, veranderen tengevolge van emissie of absorbtie van lichtstraling ¹⁾.

II) „Ontaarde systemen”.

Indien een systeem niet volledig gequantiseerd is kan men de boven aangenomen gewichtsfunctie G niet meer gebruiken.

Door het ontaarde systeem op te vatten als een grensgeval van een niet-ontaard (volledig gequantiseerd) systeem, wordt men er toe gebracht te onderstellen dat de quantenbewegingen:

$$P_i = n_i h/2\pi \quad (i = 1 \dots f - \lambda)^2)$$

niet alle hetzelfde gewicht hebben, doch dat aan elk een zoo groot gewicht moet worden toegekend, als het aantal der niet-ontaarde bewegingen bedraagt, waaruit de beschouwde ontstaan is. ³⁾

Voorbeelden.

(1) *Isotrope oscillator van twee graden van vrijheid.*

Bij een anisotrope oscillator wordt aan elke beweging:

$$P_1 = n_1 h/2\pi \quad ; \quad P_2 = n_2 h/2\pi$$

hetzelfde gewicht toegekend.

Gaat de oscillator over in een isotrope, dan worden de mid-

¹⁾ Men zou het probleem kunnen vereenvoudigen door zich te beperken tot systemen die niet onmiddellijk op elkaar inwerken, doch slechts energie uitwisselen met het stralingsveld, terwijl de parameters alleen door uitwendige krachten kunnen worden beïnvloed.

²⁾ λ is het aantal der rationale betrekkingen tusschen de middelbare bewegingen (zie § 10).

[³⁾ Vergelijk noot ¹⁾ op bl. 241.]

delbare bewegingen van Q_1 en Q_2 aan elkaar gelijk. Pas de transformatie toe:

$$\begin{aligned} P_1 + P_2 &= P_1 & Q_1 &= Q_1 \\ P_2 &= P_2 & -Q_1 + Q_2 &= Q_2 \end{aligned}$$

Bij een anisotrope oscillator zijn de quantenbewegingen dan voor te stellen door:

$$P_1 = n_1^* h/2\pi \quad ; \quad P_2 = n_2^* h/2\pi.$$

Elke combinatie: n_1^*, n_2^* heeft hetzelfde gewicht ¹⁾; echter is steeds:

$$0 \leq n_2^* \leq n_1^*$$

zoodat er bij één waarde van n_1^* : ($n_1^* + 1$) waarden van n_2 zijn.

Ontaardt nu de oscillator in een isotrope, dan wordt de middelbare beweging van Q_2 nul; alleen P_1 wordt gequantiseerd. Aan elke beweging:

$$P_1 = n_1^* h/2\pi$$

zal men nu een gewicht:

$$\Gamma = n_1^* + 1$$

moeten toekennen.

(Men kan de isotrope oscillator ook laten ontstaan uit een beweging in een niet quasi-elastisch, centraal-kraftveld. Dit moet hetzelfde resultaat geven.

In een niet quasi-elastisch, centraal kraftveld zijn de quantenformules:

$$P_1 = \frac{1}{2\pi} \int p_r dr = n_1 \frac{h}{2\pi}; \quad P_2 = p_\varphi = n_2 \frac{h}{2\pi}.$$

Gaat het veld over in een quasi-elastisch kraftveld, dan wordt de middelbare beweging van Q_1 gelijk aan tweemaal die van Q_2 ²⁾. Men voere nu de substitutie uit:

¹⁾ Men denke hierbij aan de betrekking:

$$\frac{\partial (P_1 P_2)}{\partial (P_1 P_2)} = 1.$$

²⁾ Voor de energie, uitgedrukt in de P 's, vindt men:

$$\alpha = K(P) = \omega (2P_1 + |P_2|) \quad (\omega = \text{frequentie}).$$

$$\begin{aligned} 2P_1 + |P_2| &= \mathbf{P}_1 & \pm Q_2 &= \mathbf{Q}_1 \\ P_1 &= \mathbf{P}_2 & Q_1 \mp 2Q_2 &= \mathbf{Q}_2 \quad (1)^2). \end{aligned}$$

In het niet-ontaarde geval zijn de bewegingen gekarakteriseerd door:

$$\mathbf{P}_1 = n_1^* h/2\pi \quad ; \quad \mathbf{P}_2 = n_2^* h/2\pi$$

waarbij het teeken van P_2 positief of negatief kan zijn.

Bij de aftelling van het aantal quantenbewegingen waarvoor $\mathbf{P}_1 = n_1^* h/2\pi$ is, moet onderscheiden worden tusschen $n_1^* =$ even of $=$ oneven:

a) $n_1^* =$ even.

Dan kan n_1 de waarden hebben: $0, 1, \dots, n_1^*/2;$
en n_2 : $\pm n_1^*, \pm (n_1^* - 2), \dots, 0.$

Totaal: $n_1^* + 1$ bewegingen.

b) $n_1^* =$ oneven.

Waarden van n_1 : $0, 1, \dots, (n_1^* - 1)/2;$
van n_2 : $\pm n_1^*, \pm (n_1^* - 2), \dots, \pm 1.$

Totaal: $n_1^* + 1$ bewegingen.

In beide gevallen vindt men dus $n_1^* + 1$ bewegingen, zoodat in het geval van een quasi-elastisch, isotroop veld aan de beweging waarvoor:

$$\mathbf{P}_1 = n_1^* h/2\pi \text{ is,}$$

het gewicht:

$$\Gamma = n_1^* + 1$$

moet worden toegekend.

Dit stemt overeen met het boven gevonden resultaat, daar in beide gevallen \mathbf{P}_1 dezelfde grootte voorstelt ³⁾.)

(2) KEPLER-bewegingen.

Op analoge wijze als boven vindt men bij de elliptische beweging met inachtnaam der relativistische termen, dat aan de beweging, bepaald door de quantenvoorwaarden:

$$\mathbf{P}_1 = n_1 h/2\pi \quad ; \quad \mathbf{P}_2 = n_2 h/2\pi$$

¹⁾ Men moet de bovenste, resp. de onderste teekens nemen al naar dat P_2 positief of negatief is.

²⁾ Funktionaaldeterminant: $\frac{\partial(\mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2)}{\partial(P_1 P_2)} = \frac{\partial(Q_1 Q_2)}{\partial(\mathbf{Q}_1 \mathbf{Q}_2)} = \mp 1.$

³⁾ Dit blijkt het eenvoudigste uit de formule voor de energie, welke in beide gevallen luidt: $\alpha = \omega \mathbf{P}_1.$

waar $n_2 \leq n_1$ is, het gewicht moet worden toegekend:

$$\Gamma = 2n_2 + 1. \quad 1)$$

Houdt men geen rekening met de relativistische korrekties, zoodat de beweging zuiver periodiek is, en alleen \mathbf{P}_1 gequantiseerd wordt, dan heeft de beweging waarvoor:

$$\mathbf{P}_1 = n_1 h/2\pi$$

het gewicht:

$$\Gamma = \sum_{n_2=1}^{n_2=n_1} (2n_2 + 1) = \frac{(n_1 + 1)^2 - 1}{2}.$$

Een algemeene formule voor deze gewichtsfunctie Γ^* heb ik niet kunnen vinden.

¹⁾ Zie hoofdstuk III, § 17 en 19.

Is een magnetisch veld aanwezig met krachtlijnen // de z -as — zie hoofdstuk III, § 20 — dan zijn er bij gegeven waarden van n_1 en n_2 : $2n_2 + 1$ verschillende standen van het baanvlak mogelijk, daar n_2 alle waarden van $-n_2$ tot $+n_2$ kan doorloopen.

²⁾ In aansluiting aan SOMMERFELD wordt aangenomen dat een ellips met excentriciteit 1 niet kan voorkomen: de waarde $n_2 = 0$ wordt uitgesloten (zie boven, bl. 82 noot ⁵⁾). In de uitdrukking voor Γ moet de sommatie dus loopen van $n_2 = 1$ tot $n_2 = n_1$.

N.B. n_2 kan geen negatieve waarden hebben.

[Sluit men $n_2 = 0$ niet uit, dan is $\Gamma = (n_1 + 1)^2.$]

§ 42. OPMERKINGEN OVER DE STATISTIKA VAN HET ATOOMMODEL VAN WATERSTOF.

De toepassing der besproken statistische formules op verschillende systemen zal hier voorbijgegaan worden ¹⁾.

Slechts zou ik een paar opmerkingen willen maken naar aanleiding van een onderzoek van K. F. HERZFELD over de statistika van het model van het Waterstof-atoom volgens BOHR ²⁾.

Wanneer men afziet van de relativistische korrekties is de beweging van het elektron om de atoomkern exakt periodiek; de intensiteitskonstanten („elementen”) der elliptische baan zijn:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{P}_1 &= \sqrt{m e^2 a} & ; & & \mathbf{P}_2 &= \sqrt{m e^2 a (1 - \varepsilon^2)} \\ \mathbf{P}_3 &= \sqrt{m e^2 a (1 - \varepsilon^2)} \cdot \cos i & \} & & \dots & \end{aligned} \right\} \dots \text{(I)}$$

(Zie hoofdstuk III, § 17.) — Van de drie grootheden $\mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2 \mathbf{P}_3$ wordt slechts de eerste, \mathbf{P}_1 , gequantiseerd.

Voor de energie, uitgedrukt als funktie der \mathbf{P} 's, wordt gevonden:

$$\alpha = -\frac{m e^4}{2 \mathbf{P}_1^2} = -\frac{2 \pi^2 m e^4}{n^2 h^2} \dots \dots \dots \text{(II)}$$

Het probleem vertoont de volgende bijzonderheden:

- 1) er is ontarding;
- 2) het quantengetal n kan slechts positieve waarden vanaf 1 tot oneindig doorloopen;
- 3) wanneer n oneindig wordt, nadert α tot een eindige grenswaarde (in casu: 0).

¹⁾ Statistische problemen in verband met de quantentheorie zijn behandeld door PLANCK, EHRENFEST, EPSTEIN en vele anderen. — Met betrekking tot de roterende systemen, speciaal het model van het H_2 -molekuul, zij hier slechts vermeld: P. EHRENFEST, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **15**, p. 451, 1913 en P. S. EPSTEIN, idem, **18**, p. 398, 1916.

(Vergelijk over het laatste ook noot ¹⁾ aan het slot van § 29).

²⁾ K. F. HERZFELD, Ann. d. Phys. **51**, p. 261, 1916.

I) Ter vereenvoudiging zal vooreerst worden afgezien van de ontarding en zal worden gerekend alsof het probleem slechts 1 graad van vrijheid bezit (gerepresenteerd door \mathbf{P}_1 en \mathbf{Q}_1).

Dan volgt uit 3) dat:

$$Z = \sum_{n=1}^{n=\infty} e^{-\alpha/kT} \quad \text{divergeert.}$$

Men kan hier dus niet de statistische formules van § 41 toepassen.

Om een konvergente funktie Z te verkrijgen zou men een gewichtsfunktie $\Gamma(n)$ kunnen invoeren, zoodat:

$$Z^* = \sum_1^{\infty} \Gamma(n) \cdot e^{-\frac{\alpha(n)}{kT}} \dots \dots \dots \text{(III)}$$

eindig is ¹⁾.

In aansluiting aan het artikel van HERZFELD zal hier genomen worden:

$$\Gamma(n) = \begin{cases} 1 & (1 \leq n \leq s) \\ 0 & (n > s) \end{cases} \dots \dots \dots \text{(IV)}$$

waar s een gegeven getal is.

Dan is:

$$Z^* = \sum_1^s e^{-\frac{\alpha(n)}{kT}} = \sum_1^s 10^{\frac{64000}{n^2 T} - 2} \dots \dots \dots \text{(V)}$$

De waarschijnlijkheid „a posteriori” of verdeelingsfunktie Φ (cf. bl. 251, form. 8) is:

$$\Phi = \frac{1}{Z^*} 10^{\frac{64000}{n^2 T}} \quad (n \leq s) \dots \dots \dots \text{(VI)}$$

De zoo verkregen toestandsverdeling bezit o.a. de volgende eigenaardigheden:

$$a) \quad \frac{\sum_1^s \Phi(n)}{\Phi(1)} < (s-1) e^{-\frac{\alpha_2 - \alpha_1}{kT}}, \text{ dus: } < (s-1) 10^{-\frac{48000}{T}}.$$

¹⁾ Bij invoering van een gewichtsfunktie Γ kan men met de hier gedefinieerde funktie Z^* evenzoo rekenen als vroeger met de funktie Z (zie boven § 41, B, en: M. PLANCK, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **17**, p. 444, 1915). — Zal het ensemble voldoen aan de tweede hoofdwet, dan moet de gewichtsfunktie aan bepaalde eischen gehoorzamen, welke door EHRENFEST geformuleerd zijn (Phys. Zeitschr. **15**, p. 657, 1914).

Zie hierover het slot van deze §.

²⁾ De getallenwaarde is overgenomen van HERZFELD, l.c. p. 269.

Voor niet te groote waarden van s en T is deze verhouding zeer klein, zoodat praktisch alle elektronen zich op de binnenste baan ($n = 1$) bewegen ¹⁾.

b) De soortelijke warmte is bij lage temperaturen nul, neemt dan toe tot een maximumwaarde, en *neemt voor hoogere temperaturen weer tot nul af* ²⁾.

II) Wil men in aanmerking nemen dat de beweging 3 graden van vrijheid heeft doch ontaard is, dan kan men in aansluiting aan bl. 259 als gewichtsfunctie invoeren b.v.

$$\Gamma(n) = \begin{cases} (n+1)^2 - 1 & \{ 1 \leq n \leq s \} \\ 0 & \{ n > s \} \end{cases} \dots \text{(VII)}$$

Het algemeene karakter van de toestandsverdeeling bij niet te hooge temperaturen verandert hierdoor niet.

III) HERZFELD zelf voert niet in een bovenste grens voor n — wat neer zou komen op een maximumwaarde voor de groote as van de baan — maar een grenswaarde R_0 voor den afstand elektron-kern ³⁾.

De aphelium-afstand elektron-kern is:

$$a(1 + \epsilon) = \frac{P_1^2}{m e^2} \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{P_2^2}{P_1^2}} \right\} \leq R_0 \dots \text{(VIII)}$$

Men kan 3 groepen van banen onderscheiden:
(Ter bekorting der notatie wordt geschreven:

$$R_0 = \frac{s^2 h^2}{4 \pi^2 m e^2}; \quad P_2 = \frac{n_2 h}{2 \pi}; \quad P_3 = \frac{n_3 h}{2 \pi} \dots \text{(IX)}$$

waarin s, n_2, n_3 niet geheel behoeven te zijn).

A) $n^2 \leq s^2/2$.

Deze banen liggen alle binnen een bol met straal R_0 , onafhankelijk van de grootte der excentriciteit.

B) $s^2/2 < n^2 \leq s^2$.

De banen liggen slechts dan binnen den bol, zoo de excentriciteit niet te groot is: m.a.w. zoo:

$$n_2^2 \geq 2 s^2 - s^4/n^2 \dots \text{(X)}$$

¹⁾ Zie HERZFELD, l.c. p. 269—271.

²⁾ HERZFELD, l.c. p. 272—275.

³⁾ HERZFELD, l.c. p. 261, vgl.

C) $n^2 > s^2$.

Alle banen snijden den bol.

De vraag is nu: hoe moet in dit geval de gewichtsfunctie Γ gekozen worden?

In aansluiting aan het voorgaande (bl. 256—259) zou men kunnen nagaan hoeveel verschillende *geheele* waarden van n_2 en n_3 mogelijk zijn bij een gegeven waarde van n , en daarnaar de gewichten kunnen verdeelen.

Men komt dan tot:

A) $\Gamma(n) = (n+1)^2 - 1 \dots \dots \dots \text{(XIa)}$

B) $\Gamma(n) = (n+1)^2 - (n^*)^2 \dots \dots \dots \text{(XIb)}$

waar: $n^* = n^*(n)$ de kleinste geheele waarde van n_2 is, die aan vergelijking (X) voldoet ¹⁾.

C) $\Gamma(n) = 0$ ²⁾ $\dots \dots \dots \text{(XIc)}$

HERZFELD zelf kiest een andere gewichtsfunctie ³⁾.

Aan welke gewichtsfunctie men bij dit probleem de voorkeur moet geven, valt moeilijk te zeggen; hoogst waarschijnlijk zal men later de middelen vinden, noodig om deze problemen op te lossen.

Op de statistika der *hyperbolische* banen, en de theorie van de dissociatie van waterstof-atomen welke HERZFELD geeft ⁴⁾, zal hier niet worden ingegaan.

Echter moeten nog eenige woorden gezegd worden over de vraag of de besproken toestandsverdeelingen voldoen aan de tweede hoofdwet.

¹⁾ Steeds is: $n^* \geq 1$ (cf. bl. 259, noot ²⁾.)

²⁾ Voorbeeld.

Zij: $s = 10$. Dan heeft men:

n	=	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11, enz.
n^*	=	1	1	1	1	1	1	1	7	9	10	—
Γ	=	3	8	15	24	35	48	63	32	19	21	0, enz.

³⁾ HERZFELD, l.c. p. 268.

Men vergelijk ook: A. SOMMERFELD, Sitz. Ber. Münch. Akad. 1917, p. 183, vgl. (SOMMERFELD bespreekt verschillende methoden om tot een gewichtsfunctie te komen).

⁴⁾ HERZFELD, l.c.

Ter vereenvoudiging wil ik me beperken tot het boven onder **I**) (bl. 261) besproken probleem.

In de gebruikte gewichtsfunctie (IV), en dus ook in de verkregen verdeelingsfunctie Φ , komt een parameter s voor, de bovenste grens voor het quantengetal n . In plaats van s kan men, zooals reeds gezegd is, een bovenste grens R invoeren voor de *grote as* van de elliptische baan.

Zal de verkregen toestandsverdeling voldoen aan de tweede hoofdwet, dan moet volgens EHRENFEST ¹⁾ de gewichtsfunctie gehoorzamen aan de betrekking:

$$\sum_n e^{-\frac{\alpha(n)}{kT}} \cdot \frac{\partial \Gamma(n)}{\partial s} \delta s = 0 \dots \dots \dots \text{(XII)}$$

of — wat op hetzelfde neerkomt — aan:

$$\sum_{n=A}^{n=B} \frac{\partial \Gamma(n)}{\partial s} \delta s = 0 \text{)} \dots \dots \dots \text{(XII*)}$$

Hieraan is niet voldaan; dus schijnt de verkregen toestandsverdeling *niet* in overeenstemming te wezen met de tweede hoofdwet.

Men zou dit op twee verschillende wijzen in orde kunnen brengen:

a) Men zou kunnen aannemen dat bij geen enkel proces dat met een verzameling van waterstof-atomen wordt uitgevoerd, de grootheid s (of R) verandert. s verliest dan het karakter van een parameter, en (XII) en (XII*) vervallen.

Dit lijkt me echter in strijd te zijn met de opvatting van HERZFELD: HERZFELD denkt zich de maximumwaarde voor de grootte der banen een gevolg te zijn van de botsingen der atomen; volgens hem moet R (of R_0) van de orde van grootte van de middelbare vrije weglengte zijn ³⁾. Dan zou R en dus s veranderen met de dichtheid van het gas.

b) Men zou de funktie voor de energie zoo kunnen wijzigen, dat voor $n > s$ de energie *oneindig groot* wordt, zoodat reeds

¹⁾ P. EHRENFEST, Phys. Zeitschr. 15, p. 657, vgl., 1914.

²⁾ P. EHRENFEST, l.c. p. 660.

³⁾ K. F. HERZFELD, l.c. p. 271.

zonder dat men een extra gewichtsfunctie invoert:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} e^{-\alpha/kT} = 0 \text{ is,}$$

en

$$Z = \sum_1^{\infty} e^{-\frac{\alpha(n)}{kT}} \text{ konvergeert.}$$

Men is dan nog volkomen vrij in de manier waarop men deze wijziging wil aanbrengen en hoe men s b.v. van het volume van het gas zal laten afhangen; steeds zal voldaan zijn aan de tweede hoofdwet daar er nu geen van s afhankelijke gewichtsfunctie meer is.

Zoodra men de parameter s in de energie-formule brengt, zal het ensemble een „kracht” in de richting van deze parameter uitoefenen (zie bl. 252, formule (IV)). Indien s een funktie is van het volume van het gas zou dit een bijdrage geven in de *druk* ¹⁾.

¹⁾ Het probleem vertoont groote analogie met het probleem van de druk in de klassieke kinetische gastheorie. Schrijft men bij de berekening van de toestandsverdeling aan de molekulen eenvoudig voor dat ze alle binnen een volume V moeten liggen — voert men dit dus in als een „gewichtsfunctie” — dan geeft de aan (IV), bl. 252, analoge formule *niet* de druk van het gas tegen de wanden van het volume, en de afleiding van formule (14) voor de tweede hoofdwet geldt niet meer (in de klassieke theorie verloopt de afleiding hiervan op dezelfde wijze als in § 41, B, I). Voert men evenwel een potentieele energie van de molekulen in welke oneindig groot wordt, zoodra de molekulen buiten V zouden komen, dan hoeft men geen extra gewichtsfunctie in te voeren: de op de gewone wijze verkregen toestandsverdeling levert vanzelf dat alle molekulen binnen V liggen, terwijl men de druk van het gas volgens formule (IV) van bl. 252 kan berekenen.



STELLINGEN.

I.

Indien een mechanisch systeem, waarvan de bewegingsvergelijkingen t niet expliciet bevatten, oplossingen heeft van zoodanigen vorm dat de coördinaten kunnen worden uitgedrukt als periodieke functies van m hoekvariabelen $Q_i = \omega_i t + \varepsilon_i$, dan kan het aantal der grondfrequenties (d.z. de frequenties tusschen welke geen rationale betrekkingen bestaan) niet grooter zijn dan het aantal der vrijheidsgraden van het systeem.

II.

Men kan voor een mechanisch systeem, waarvan de oplossing uitgedrukt kan worden met behulp van periodieke functies van m hoekvariabelen, steeds op eenduidige wijze zooveel quantenvoorwaarden aangeven als er grondfrequenties bestaan.

Door deze quantenvoorwaarden is de grootte van de energie van het systeem bepaald.

Zie in verband hiermee: Dissertatie, § 11 en 12.

III.

Voor een vrij mechanisch systeem (d.w.z. een systeem waarop geen uitwendige krachten werken) is het aantal der grondfrequenties minstens vier kleiner dan het aantal der vrijheidsgraden.

Zie: Dissertatie, § 16, a).

IV.

De onderstelling van EPSTEIN dat ontaardingsgevallen in strengen zin niet voorkomen, heeft groote waarschijnlijkheid; ze neemt vrijwel alle moeilijkheden weg die anders aan de behandeling der ontaarde systemen verbonden zijn.

P. S. EPSTEIN, Ann. d. Phys. **51**, p. 182, 1916.

Zie: Dissertatie, bl. 241, noot ¹).

V.

Bij de statistische behandeling van een verzameling van systemen S wier bewegingen door quantenvoorwaarden zijn gebonden, moet men zoo de systemen zich als ontaard voordoen, aan elken door de quantengetallen bepaalden bewegingstoestand van een systeem S een gewicht F toekennen, waar F gelijk is aan het aantal verschillende quantenbewegingen van een niet-ontaaard systeem S^* , welke samenvallen in den beschouwd en bewegingstoestand van S , wanneer S^* continu in S ontaardt.

Dit aantal F is *onafhankelijk van de aard van het systeem S^** , waarmee men S vergelijkt, zoo slechts S als ontaarding van S^* beschouwd kan worden.

Zie in verband met het eerste deel van deze stelling: Dissertatie, bl. 256—259; N. BOHR, On the Quantum Theory of Line-Spectra I, p. 26.

VI.

Het is waarschijnlijk dat de oplossing van de kwestie omtrent de instabiliteit van de bewegingen in de atoommodellen van BOHR daarin gezocht moet worden, dat willekeurig kleine storingen van een beweging welke bij gegeven omstandigheden aan de quantenvoorwaarden voldoet, *niet* mogelijk zijn.

Zie in verband hiermee: Dissertatie, § 26, Noot II, en § 36, opmerking 5).

VII.

Bij de berekeningen over modellen van atomen en molekulen levert het veel gemak op een stelsel van eenheden te gebruiken

dat als volgt gedefinieerd wordt:

eenheid van lengte: $h^2/4\pi^2 m e^2$;

eenheid van massa: m ;

eenheid van tijd: $h^3/8\pi^3 m e^4$.

(m = massa van het elektron;

e = lading van het elektron in E.S.E.;

h = konstante van PLANCK.)

Deze eenheden zijn ontleend aan de afmetingen van het waterstof-atoom in den normalen toestand (volgens het model van BOHR).

Zie: Dissertatie, bl. 167.

VIII.

De quantengetallen welke SOMMERFELD met behulp van zijn dispersietheorie afleidt voor de elektronen in de hoofdring bij O_2 , N_2 , en NO , kunnen verklaard worden door aan te nemen dat alleen het moment van de geheele ring gequantiseerd moet worden, en niet dat van elk elektron afzonderlijk.

Zie: Dissertatie, bl. 225.

IX.

De hooge frequenties van de spektraallijnen der J -reeks, welke door BARKLA gevonden zijn, kunnen niet verklaard worden met het atoommodel van BOHR, tenzij men aanneemt dat er bewegingstoestanden mogelijk zijn waarbij een ring van s elektronen *minder dan s quanta* bezit.

Zie: C. G. BARKLA & MARG. P. WHITE, Phil. Mag. **34**, p. 270, 1917.

X.

Bij zeer lage temperaturen is de energie-inhoud van de straling in een leege ruimte van gegeven grootte niet meer evenredig met de vierde macht van de absolute temperatuur; ze nadert

dan exponentieel tot nul volgens een formule van den vorm:

$$A e^{-\frac{B}{T}}.$$

Hetzelfde geldt voor de energie van een vast lichaam op grond der theorie van DEBIJE.

XI.

De formule welke door CLAY is gegeven voor de herleiding der weerstanden van platina-draden op elkaar:

$$\Delta w = C(0,0039164 t - 0,0000009427 t^2)$$

kan niet steeds worden toegepast.

J. CLAY, Jahrb. Rad. u. Elektr. XII, p. 261, 1915.

Zie: P. G. CATH, H. KAMERLINGH ONNES en J. M. BURGERS, Versl. Akad. Amst. XXVI, p. 696, 1917.

XII.

Het mechanisme dat J. J. THOMSON voorstelt ter verklaring van het geleidingsvermogen van metalen voor elektriciteit en in 't bijzonder ter verklaring van den suprageleidenden toestand, maakt niet duidelijk hoe de elektrische weerstand een verlies van energie teweegbrengt, en is moeilijk te vereenigen met het beeld dat men zich vormt van de structuur der vaste lichamen op grond van het atoommodel van RUTHERFORD-BOHR.

Zie: J. J. THOMSON, Phil. Mag. 30, p. 192, 1915.

XIII.

De formule $\varrho = C - \frac{K'}{K} \varphi$ welke JEAN DUBIEF in een artikel:

„Action d'un corps électrisé sur une nébuleuse” opgeeft voor de krachtlijnen van het door dit lichaam opgewekte veld, is onjuist.

De loop der krachtlijnen op een bepaald oogenblik is gegeven door de vergelijkingen:

$$z = Z + C_1 e^{-\varphi/k} ; \quad \varrho = C_2 e^{-\varphi/k} ;$$

beschouwt men (zooals de schrijver schijnt te willen doen) de impuls van de krachten, in de onderstelling dat het lichaam met zeer groote snelheid in een rechte lijn door de nevel heen vliegt, dan zijn de vergelijkingen:

$$z = \text{willekeurig} ; \quad \varrho = C_2 e^{-\varphi/k}.$$

(Gebruikt zijn cilindercoördinaten, met de as langs de baan van het lichaam; Z is de plaats van het lichaam op de as; k is een bepaald verhoudingsgetal, afhankelijk van massa, elektrische lading en snelheid van het lichaam).

Zie: JEAN DUBIEF, Bull. de la Soc. Astron. de France 31, p. 289, 1917.

XIV.

Het theorema van MINKOWSKI dat de omtrek der orthogonale projectie (de „omvang”) van een lichaam van konstante dikte onafhankelijk is van den stand van het lichaam, kan zeer gemakkelijk meetkundig bewezen worden met behulp van de eigenschappen der krommen van konstante breedte.

Zie: H. MINKOWSKI, Gesammelte Abhandlungen II.

F. SCHILLING, Zeitschr. f. Math. u. Phys. 63, p. 67, 1914.

XV.

Men kan de naderende breuken van de kettingbreuk-ontwikkeling der wortels van de vergelijking:

$$ax^2 + 2bx + c = 0$$

waar a , b , c rationale getallen zijn, vinden door een meetkundige konstruktie, met passer en lineaal uitvoerbaar.

Zie in verband hiermee: G. HUMBERT, Sur les fractions continues ordinaires, Journ. d. Math. Pures et Appliquées (VII) 2, p. 104, 1916.

XVI.

Het heeft geen zin te spreken van een meerdere of mindere

mate van „geordendheid” of van een grootere of kleinere „waarschijnlijkheid” van den toestand waarin de wereld verkeert.

Zie voor de invoering van dit begrip: Prof. Ph. KOHNSTAMM, Warmteleer, p. 225, en Ontwikkeling en onttroning van het begrip natuurwet, p. 50.

XVII.

Het is niet goed in zijn meeningen toegeeflijkheid te betuigen jegens andersdenkenden.

