

# Über die Absorptionsbanden fester Körper

Von

Franz Urbach

(Mit 8 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1929)

Bei der auffallenden Schärfe der Emissions- und Absorptionslinien in den Spektren der Gase mußte die Frage nach der Intensitätsverteilung innerhalb einer Linie gegenüber der Frage nach der Lage dieser Linien weit zurücktreten. Bei den festen Körpern hingegen fällt die Verwaschenheit der Absorptionsgebiete so sehr ins Auge und spielt bei allen, die Umsetzung von Lichtenergie betreffenden Messungen und theoretischen Überlegungen eine so große Rolle, daß es gerechtfertigt erscheinen mag, wenn hier eine quantitative Theorie der Bandenform versucht wird, noch ehe eine solche für die Bandenlage vorhanden ist.

## I.

### Einleitung. Ansatz zu einer Theorie.

#### § 1.

Es wird zu erörtern sein, um welche Beträge die für die Absorption, beziehungsweise Emission maßgebenden Energiestufen beim einzelnen Emissions- oder Absorptionsprozeß von einem Normalwert abweichen. Hierbei wird für diese Abweichungen die Einwirkung benachbarter Atome verantwortlich gemacht (was zuerst wohl Lenard getan hat).

Nun kennen wir von den Gasen her mehrere Arten von Prozessen, die für diese Einwirkung in Betracht kommen:

*a)* Die quasistationären (adiabatischen) Prozesse: Starkeffekt, Zeemanneffekt.

*b)* Die Stoßprozesse. Es wird hier unter Stoß zweierlei verstanden: Die unelastischen Stöße (erster und zweiter Art) und die störenden Stöße der Lorenz'schen Stoßdämpfung, deren Existenz, bei aller Schwierigkeit der Interpretation, wohl als gesichert gelten muß.<sup>1</sup>

*c)* Die Kopplungs- oder Resonanzphänomene, die gleichfalls der Theorie beträchtliche Schwierigkeiten bereiten, aber experimentell völlig sichergestellt sind.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Literatur siehe z. B. Handbuch der Experimentalphysik, XXI, Beitrag von Joos, III. Kap. Neuere Arbeiten vgl. Anm. 1, p. 391 dieser Arbeit.

Mit Ausnahme der unelastischen Stöße können die genannten Prozesse alle auch zur Linienverbreiterung in Gasen beitragen. Außer ihnen können bei Gasen noch der Dopplereffekt sowie die natürliche Linienbreite (Strahlungsdämpfung im Sinne Planck's) eine merkliche Rolle spielen. Eine einfache Überschlagsrechnung zeigt, daß man diese Einflüsse im Festkörper wohl immer vernachlässigen dürfen.

## § 2. Resonanzphänomene, Stoßprozesse.

Die Einflüsse der Gruppe *c* können jedoch auch im festen Zustand eine sehr große Rolle spielen. Da die Theorie dieser Erscheinungen noch nicht ausreichend geklärt ist, wollen wir sie umgehen, indem wir die Erscheinungen im festen Körper unmittelbar mit analogen Verhältnissen in Gasen vergleichen. Hier zeigt sich eine weit stärkere Linienverbreiterung bei einer Druckerhöhung durch Zusatz des untersuchten Gases, als durch einen entsprechenden Fremddruck. Analog wäre zu erwarten, daß ein Atom oder eine Atomgruppe eines festen Stoffes hochdispers in einen andern Stoff eingelagert weit schmalere Banden zeigt, als in dem ursprünglichen, aus denselben Bausteinen bestehenden Stoff.

Dies trifft nun, wie eine schöne Untersuchung von Pohl und Hilsch<sup>1</sup> erweist, tatsächlich zu. Die sehr verwaschenen Absorptionsbanden  $\text{TlCl}$  z. B. treten in ihrer Lage fast unverändert, jedoch unvergleichlich viel schärfer wieder auf, wenn das  $\text{TlCl}$  in sehr kleinen Mengen in einen Alkalihalogenidkristall eingebettet wird. Die Deutung dieser Erscheinungen als Resonanzphänomen in Analogie mit den beschriebenen Erscheinungen in Gasen scheint dem Verfasser wenigstens sehr plausibel.

Um von dem Einfluß dieser Art absehen zu können, werden wir im folgenden immer nur Fälle betrachten, in denen das absorbierende Atom (eventuell Atomgruppe) in eine fremde Umgebung eingebettet ist, wie dies etwa bei Phosphoreszenzzentren im Sinne Lenard's der Fall ist, und überhaupt bei fast allen Färbungen durch Pigmente.

Die Stoßprozesse (§ 2, Gruppe *b*) sollen hier völlig außer Acht gelassen werden;<sup>2</sup> wir werden also vorläufig die Prozesse der Gruppe *a* als allein maßgebend betrachten und einmal die Folgerungen ermitteln, die sich aus dieser Annahme ergeben (vgl. auch § 16). Im übrigen scheint es auch nicht so ohne weiteres möglich, im Gefüge des Festkörpers die »Feldwirkungen« der Gruppe *a* von den »mechanischen« Wirkungen der Gruppe *b* zu trennen. Man gewinnt vielmehr

<sup>1</sup> R. Pohl und R. Hilsch, Zeitschr. f. Physik, 48, 384, 1928.

<sup>2</sup> Obgleich der Verfasser anfänglich geneigt war, sie als entscheidend für das Bandenbreitenproblem anzusehen. Ihre Erörterung stößt auf erhebliche prinzipielle Schwierigkeiten. Sie führt zwar zu recht interessanten Beziehungen zu einer ganzen Reihe anderer Fragen (Stokes'sche Regel, Ramaneffekt, Ausbeutefragen, Verweilzeiten, Wärmeleitung) und der Verfasser hofft noch in anderem Zusammenhang darauf zurückkommen zu können; für die Bandenbreitenfrage waren jedoch bisher keine Resultate von praktischer Bedeutung zu erlangen.

den Eindruck, daß eine künftige, vollständigere Theorie beide Fälle als Grenzfälle eines allgemeineren Verhaltens bei Wechselwirkung der Atome wird beschreiben müssen. Es scheint, daß die quantenmechanische Theorie, insbesondere vielleicht mit Hilfe der Heitler-London'schen Austauschkräfte, hier weiterzuführen berufen sein wird; von ihr kann man eben auch eine rationelle Deutung der Stoßprozesse sowie der Kopplungsphänomene erhoffen,<sup>1</sup> und damit die Möglichkeit, deren Einflüsse im festen Körper abzuschätzen. Einer künftigen Theorie muß es also auch vorbehalten bleiben, den Starkeffekt in solchen Feldern zu beschreiben, welche schon in atomaren Dimensionen beträchtliche Inhomogenitäten aufweisen, wie es sein muß, wenn die Felder von Nachbaratomen oder Ionen herrühren.

Vorläufig können wir nur entweder den Einfluß dieser Inhomogenitäten vernachlässigen oder wir können uns der Erfahrung bedienen, daß der Einfluß der Nachbaratome auf die Elektronenhüllen recht gut als Deformation dieser beschreibbar ist. — Wenn unsere Auffassung richtig ist, so wird jede künftige exakte Theorie der Deformation implizite auch unsere Bandenbreitentheorie enthalten.

### § 3. Voraussetzungen; provisorische Theorie.

Wir gehen von dem folgenden Modell aus:

Die Energieniveaus des absorbierenden Atoms (oder Komplexes) erfahren bei den harmonischen Schwingungen, welche es im Festkörper ausführt, gewisse Veränderungen gegenüber der Ruhelage, welche in eine Reihe nach der Elongation entwickelt werden können.

Herzfeld hat schon vor längerer Zeit die Wirkung des vom elektrischen Feld des Gitters herrührenden Starkeffekts auf ein im Gitter schwingendes Atom untersucht.<sup>2</sup> Er bediente sich dabei sehr stark vereinfachender Annahmen und kam zu brauchbaren Absolutwerten der Bandenbreite bei den seltenen Erden und zu der von J. Becquerel<sup>3</sup> beobachteten Temperaturabhängigkeit. Auf ähnliche Weise hat anfänglich auch der Verfasser — noch ohne die Herzfeld'sche Arbeit zu kennen — die mittlere Abweichung eines Terms von seinem Normalwert abgeschätzt, und war zu ähnlichen Resultaten gelangt. Jedoch scheinen diese Rechnungen doch wohl über ein zulässiges Maß hinaus spezialisiert und vereinfacht.<sup>4</sup>

Vor allem ergab sich aber gegen die Grundlage der Rechnung ein merkwürdiger Einwand. Der Betrag der Feldstärke, der das schwingende Atom unterliegt, wurde als wachsend mit der Elongation

<sup>1</sup> Vgl. G. Joos, Phys. Zeitschr., 30, 168, 1929. H. Kallmann und F. London, Naturw., 17, 226, 1929.

<sup>2</sup> K. F. Herzfeld, Phys. Zeitschr., 22, 544, 1921.

Phys. Zeitschr., 8, 929, 1907.

<sup>4</sup> Hier ist zu erwähnen, daß in dem für uns wichtigen Fall der »eingelagerten Fremdatome« nicht das Feld des regelmäßigen Gitters in Betracht gezogen werden darf. Hingegen kann man vielleicht umgekehrt aus den Bandenbreiten etwas über das Feld in jenen »Lockerstellen« (im Sinne Smekal's) erfahren.

Mit Ausnahme der unelastischen Stöße können die genannten Prozesse alle auch zur Linienverbreiterung in Gasen beitragen. Außer ihnen können bei Gasen noch der Dopplereffekt sowie die natürliche Linienbreite (Strahlungsdämpfung im Sinne Planck's) eine merkliche Rolle spielen. Eine einfache Überschlagsrechnung zeigt, daß man diese Einflüsse im Festkörper wohl immer vernachlässigen dürfen.

## § 2. Resonanzphänomene, Stoßprozesse.

Die Einflüsse der Gruppe *c* können jedoch auch im festen Zustand eine sehr große Rolle spielen. Da die Theorie dieser Erscheinungen noch nicht ausreichend geklärt ist, wollen wir sie umgehen, indem wir die Erscheinungen im festen Körper unmittelbar mit analogen Verhältnissen in Gasen vergleichen. Hier zeigt sich eine weit stärkere Linienverbreiterung bei einer Druckerhöhung durch Zusatz des untersuchten Gases, als durch einen entsprechenden Fremddruck. Analog wäre zu erwarten, daß ein Atom oder eine Atomgruppe eines festen Stoffes hochdispers in einen andern Stoff eingelagert weit schmalere Banden zeigt, als in dem ursprünglichen, aus denselben Bausteinen bestehenden Stoff.

Dies trifft nun, wie eine schöne Untersuchung von Pohl und Hilsch<sup>1</sup> erweist, tatsächlich zu. Die sehr verwaschenen Absorptionsbanden  $\text{TlCl}$  z. B. treten in ihrer Lage fast unverändert, jedoch unvergleichlich viel schärfer wieder auf, wenn das  $\text{TlCl}$  in sehr kleinen Mengen in einen Alkalihalogenidkristall eingebettet wird. Die Deutung dieser Erscheinungen als Resonanzphänomen in Analogie mit den beschriebenen Erscheinungen in Gasen scheint dem Verfasser wenigstens sehr plausibel.

Um von dem Einfluß dieser Art absehen zu können, werden wir im folgenden immer nur Fälle betrachten, in denen das absorbierende Atom (eventuell Atomgruppe) in eine fremde Umgebung eingebettet ist, wie dies etwa bei Phosphoreszenzzentren im Sinne Lenard's der Fall ist, und überhaupt bei fast allen Färbungen durch Pigmente.

Die Stoßprozesse (§ 2, Gruppe *b*) sollen hier völlig außer Acht gelassen werden;<sup>2</sup> wir werden also vorläufig die Prozesse der Gruppe *a* als allein maßgebend betrachten und einmal die Folgerungen ermitteln, die sich aus dieser Annahme ergeben (vgl. auch § 16). Im übrigen scheint es auch nicht so ohne weiteres möglich, im Gefüge des Festkörpers die »Feldwirkungen« der Gruppe *a* von den »mechanischen« Wirkungen der Gruppe *b* zu trennen. Man gewinnt vielmehr

<sup>1</sup> R. Pohl und R. Hilsch, Zeitschr. f. Physik, 48, 384, 1928.

<sup>2</sup> Obgleich der Verfasser anfänglich geneigt war, sie als entscheidend für das Bandenbreitenproblem anzusehen. Ihre Erörterung stößt auf erhebliche prinzipielle Schwierigkeiten. Sie führt zwar zu recht interessanten Beziehungen zu einer ganzen Reihe anderer Fragen (Stokes'sche Regel, Ramaneeffekt, Ausbeutefragen, Verweilzeiten, Wärmeleitung) und der Verfasser hofft noch in anderem Zusammenhang darauf zurückkommen zu können; für die Bandenbreitenfrage waren jedoch bisher keine Resultate von praktischer Bedeutung zu erlangen.

den Eindruck, daß eine künftige, vollständigere Theorie beide Fälle als Grenzfälle eines allgemeineren Verhaltens bei Wechselwirkung der Atome wird beschreiben müssen. Es scheint, daß die quantenmechanische Theorie, insbesondere vielleicht mit Hilfe der Heitler-London'schen Austauschkräfte, hier weiterzuführen berufen sein wird; von ihr kann man eben auch eine rationelle Deutung der Stoßprozesse sowie der Kopplungsphänomene erhoffen,<sup>1</sup> und damit die Möglichkeit, deren Einflüsse im festen Körper abzuschätzen. Einer künftigen Theorie muß es also auch vorbehalten bleiben, den Starkeffekt in solchen Feldern zu beschreiben, welche schon in atomaren Dimensionen beträchtliche Inhomogenitäten aufweisen, wie es sein muß, wenn die Felder von Nachbaratomen oder Ionen herrühren.

Vorläufig können wir nur entweder den Einfluß dieser Inhomogenitäten vernachlässigen oder wir können uns der Erfahrung bedienen, daß der Einfluß der Nachbaratome auf die Elektronenhüllen recht gut als Deformation dieser beschreibbar ist. — Wenn unsere Auffassung richtig ist, so wird jede künftige exakte Theorie der Deformation implizite auch unsere Bandenbreitentheorie enthalten.

### § 3. Voraussetzungen; provisorische Theorie.

Wir gehen von dem folgenden Modell aus:

Die Energieniveaus des absorbierenden Atoms (oder Komplexes) erfahren bei den harmonischen Schwingungen, welche es im Festkörper ausführt, gewisse Veränderungen gegenüber der Ruhelage, welche in eine Reihe nach der Elongation entwickelt werden können.

Herzfeld hat schon vor längerer Zeit die Wirkung des vom elektrischen Feld des Gitters herrührenden Starkeffekts auf ein im Gitter schwingendes Atom untersucht.<sup>2</sup> Er bediente sich dabei sehr stark vereinfachender Annahmen und kam zu brauchbaren Absolutwerten der Bandenbreite bei den seltenen Erden und zu der von J. Becquerel<sup>3</sup> beobachteten Temperaturabhängigkeit. Auf ähnliche Weise hat anfänglich auch der Verfasser — noch ohne die Herzfeld'sche Arbeit zu kennen — die mittlere Abweichung eines Terms von seinem Normalwert abgeschätzt, und war zu ähnlichen Resultaten gelangt. Jedoch scheinen diese Rechnungen doch wohl über ein zulässiges Maß hinaus spezialisiert und vereinfacht.<sup>4</sup>

Vor allem ergab sich aber gegen die Grundlage der Rechnung ein merkwürdiger Einwand. Der Betrag der Feldstärke, der das schwingende Atom unterliegt, wurde als wachsend mit der Elongation

<sup>1</sup> Vgl. G. Joos, Phys. Zeitschr., 30, 168, 1929. H. Kallmann und F. London, Naturw., 17, 226, 1929.

<sup>2</sup> K. F. Herzfeld, Phys. Zeitschr., 22, 544, 1921.

<sup>3</sup> Phys. Zeitschr., 8, 929, 1907.

<sup>4</sup> Hier ist zu erwähnen, daß in dem für uns wichtigen Fall der »eingelagerten Fremdatome« nicht das Feld des regelmäßigen Gitters in Betracht gezogen werden darf. Hingegen kann man vielleicht umgekehrt aus den Bandenbreiten etwas über das Feld in jenen »Lockerstellen« (im Sinne Smekal's) erfahren.

aus der Ruhelage angesehen. Dann muß offenbar bei harmonischer Schwingung das Atom sich am längsten gerade in solchen Feldern befinden, welche große Aufspaltungen bewirken, am kürzesten aber in der Umgebung der Ruhelage, der die normale (unaufgespaltene) Emission entspricht. Wenn nun das Feld einen Starkeffekt hervorruft, so müßten große Beträge der Aufspaltung weit häufiger sein als geringe. Die Intensitätskurve der Emission oder Absorption müßte daher bei der Frequenz der unaufgespaltenen Linie, also etwa in der Mitte, ein Minimum haben. Nun besteht aber die Möglichkeit, daß diese der allgemeinen Erfahrung entgegengesetzte Form nur dann auftritt, wenn allen Atomen gleiche Amplitude der Schwingung zugeschrieben wird, statt daß eine Amplitudenverteilung in Rechnung gezogen wird, welche der Energieverteilung über die Oszillatoren entspricht. Der Fehler wäre also durch eine unerlaubte Mittelwertbildung entstanden, und durch eine Superposition (unendlich) vieler jener unbrauchbaren Kurven, mit entsprechenden Gewichten, könnte eine richtige Kurvenform entstehen. Diese Möglichkeit hat der Verfasser zunächst unter Heranziehung der folgenden besonderen Annahmen, die zur Vereinfachung der Rechnung nötig schienen, geprüft.<sup>1</sup>

1. Die absorbierenden<sup>2</sup> Atome sind (eindimensionale) harmonische Oszillatoren. Die Energieverteilung sei mit ausreichender Näherung »klassisch« darstellbar.

2. Die Lage der ungestörten Linie sei für alle Zentren die gleiche.

3. Das störende Feld sei homogen in atomaren Dimensionen.

4. Die Feldstärke sei proportional der Elongation.

5. Die Störung sei ein linearer Starkeffekt.

6. Einer der beiden, für die betrachtete Absorption maßgebenden Terme werde im elektrischen Feld in nur zwei Termwerte aufgespalten, der andere bleibe scharf.

7. Die Anzahl der Zentren und die Absorptionswahrscheinlichkeit (der »absorbierende Querschnitt«) seien konstant.

Unter diesen Voraussetzungen erhält man für die Intensität als Funktion der Frequenz eine Maxwell'sche Verteilung,<sup>3</sup> also eine durchaus »vernünftige« Kurvenform.<sup>4</sup> Der Beweis hiefür wird in den allgemeineren Ableitungen der folgenden Paragraphen implizit enthalten sein. Dieses Ergebnis schien also den erwähnten Einwand zu beseitigen<sup>5</sup> und ließ es aussichtsreich erscheinen, die Theorie etwas weiter zu verfolgen und auf eine allgemeinere Grundlage zu stellen.

<sup>1</sup> Wiener Anzeiger, p. 223, 1928.

<sup>2</sup> Wir sprechen weiterhin der Kürze halber immer nur von der Absorption. Es gilt überall auch entsprechendes für die Emission.

<sup>3</sup> Allerdings in Strengem nur dann, wenn man die Intensitäten durch Quantenzahlen statt in Energieeinheiten mißt, was jedoch praktisch nicht viel ausmacht.

<sup>4</sup> Die gute Übereinstimmung nicht nur mit dem rein qualitativen allgemeinen Befund zeigt sich z. B. darin, daß Lenard die Gleichung einer Maxwellkurve als allgemeine Bandengleichung bezeichnet und mit Erfolg benützt hat.

<sup>5</sup> Vergl. dagegen § 8. p. 400.

## II.

## Durchführung der Theorie.

## § 4. Programm der weiteren Untersuchung.

Zunächst wird ohne nähere Voraussetzungen über den Feld-einfluß eine allgemeine Formel für die Intensität als Funktion der Elongation abgeleitet (§ 6). Um von da aus zu konkreten Aussagen zu gelangen, werden verschiedene Hypothesen über den Einfluß des Feldes auf die Frequenz der Absorption oder Emission in Betracht gezogen (§§ 7 und 8) und in einer ersten (§ 9), sodann in einer zweiten Näherung (§§ 10, 11) durchgeführt. Es werden hiebei von den im vorigen § 3 aufgezählten Voraussetzungen nur noch die erste und zweite beibehalten. Auch wenn man diese schließlich durch allgemeinere ersetzt, lassen sich noch einige konkrete Aussagen erhalten (§§ 12, 13, 14).

Da aus unserem Modell unmittelbar eigentlich nur Aussagen über die Termwerte, nicht aber über die Frequenzen (Termdifferenzen) folgen, wird im nächsten § 5 noch eine kurze, rein formale Erörterung über die Kombination schwankender Terme durchgeführt, deren erste Voraussetzung erst nachträglich gerechtfertigt werden soll.

## § 5. Kombination schwankender Terme.

Es wird gefragt, wie die Frequenzen sich verhalten, wenn die Häufigkeit der Termwerte in bezug auf einen beliebigen Parameter  $x$  nach einer Maxwell'schen Kurve verteilt ist. Hiebei sollen zwei Möglichkeiten betrachtet werden: 1. Daß die beiden Terme gekoppelt sind, so daß einer gewissen Abweichung des einen Terms von seinem Mittelwert eine verhältnismäßig ebenso große Abweichung des andern am betrachteten Übergang beteiligten Terms entspricht. 2. Daß die Termschwankungen voneinander völlig unabhängig sind. Die Häufigkeit des Überganges aus einem bestimmten Bereich eines Termwerts oder in einen solchen sei proportional der Häufigkeit des Termwerts selbst.

Die Frequenz  $\nu$  entstehe bei einem Übergang zwischen  $T$  und  $S$ . Es ist also  $\nu = T - S$  und die Verteilung der Termwerte ist gegeben durch

$$\text{konst. } e^{-\frac{(T-T_0)^2}{\mu_1^2}} \quad \text{beziehungsweise} \quad \text{konst. } e^{-\frac{(S-S_0)^2}{\mu_2^2}}$$

wobei  $\mu_1$  und  $\mu_2$  die mittlere Schwankung der Terme angibt,  $T_0$  und  $S_0$  ihre Normalwerte.

Im ersten Fall soll  $(T-T_0):\mu_1 = (S-S_0):\mu_2$  sein. Dann ist jedem  $T$ -Wert ein bestimmter  $S$ -Wert zugeordnet und damit auch ein bestimmtes  $\nu$ . Da die Zuordnung durch eine lineare Gleichung erfolgt, gilt auch für die  $\nu$ -Werte eine Maxwell'sche Verteilung (wieder bezüglich des Parameters  $x$ ).

Der zweite Fall erfordert eine etwas ausführlichere Betrachtung. Die Übergangswahrscheinlichkeit von  $T$  nach  $S$  ist gegeben durch das Produkt

$$\text{konst. } e^{-\frac{(T-T_0)^2}{\mu_1^2}} \cdot e^{-\frac{(S-S_0)^2}{\mu_2^2}}$$

Alle möglichen Übergänge von einem beliebigen  $T$ -Wert aus, welche zu einem  $S = T - \nu$  führen, liefern einen Intensitätsbeitrag zu dieser Frequenz. Man erhält also die gesamte Intensität bei der Frequenz  $\nu$  durch Integration über alle möglichen  $T$ :

$$J_\nu = \text{konst.} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left[\frac{(T-T_0)^2}{\mu_1^2} + \frac{(T-\nu-S_0)^2}{\mu_2^2}\right]} dT$$

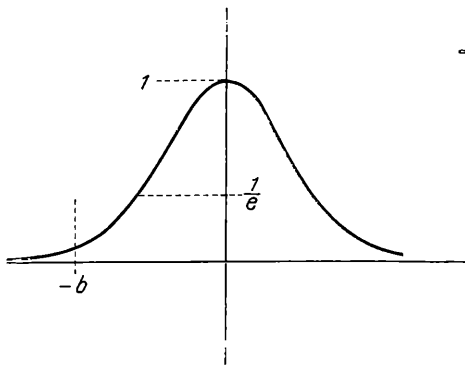


Fig. 1.

Eine entsprechende Umformung ergibt, wenn  $T_0 - S_0 = \nu_0$  gesetzt wird

$$J_\nu = \text{konst.} e^{-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{\mu_1^2 + \mu_2^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\mu_1^2 + \mu_2^2}{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2} \cdot [T-b]^2} dT, \quad (1)$$

wobei mit  $b$  der Ausdruck

$$\frac{\mu_2^2 T_0 + \mu_1^2 (S_0 + \nu)}{\mu_1^2 + \mu_2^2}$$

bezeichnet wurde. Um nun abzuschätzen, wann das Integral in (1) als unabhängig von  $\nu$  angesehen werden darf, wollen wir es graphisch darstellen. Es sei  $T - b = z$ ; das Integral wird dann

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{z^2}{\beta^2}} \cdot dz.$$



Der Integrand ist also eine Maxwellkurve, deren Breite (genauer  $\frac{1}{c}$ -Breite)

$$\beta = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{\sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2}}$$

ist, so daß  $\beta$  sicher sowohl kleiner als  $\mu_1$ , als auch kleiner als  $\mu_2$  ist. Im Schaubild ist das Integral durch die Kurvenfläche rechts von  $\nu - b$  gegeben. Wenn nun die Kurvenfläche links von  $\nu - b$  klein gegen die übrige Fläche ist, so kann man das Integral von  $\nu - b$  bis  $\infty$  durch das Integral von  $-\infty$  bis  $+\infty$  ersetzen, dessen Wert von  $\nu$  unabhängig ist. Dies ist sicher dann erlaubt, wenn  $|\nu - b| \gg \beta$  ist. Das ist, wie man durch Einsetzen der betreffenden Werte erkennt, für nicht zu große  $\nu$  praktisch gleichbedeutend mit der Bedingung, daß die Termwerte groß sind gegen ihre Schwankungen. Also: Bei geringer relativer Schwankung der Terme läßt sich auch in unserem zweiten Fall die Verteilungskurve der Übergangsquanten als eine Maxwell'sche darstellen.

### § 6. Die allgemeine Gleichung der Intensitätskurve.

Wir legen unserer Rechnung das in § 3 skizzierte Modell zu Grunde, machen jedoch über die Emissions- und Absorptionsfrequenzen vorläufig noch keinerlei Annahmen.

Die Anzahl der Oszillatoren<sup>1</sup> eines gewissen Energiebereichs  $dW$  sei durch die Verteilungsfunktion  $\varphi(W)$  gegeben. Die harmonische Schwingung sei beschrieben durch:

$$x = A \sin \omega t. \quad (2)$$

Von den Oszillatoren eines bestimmten Bereichs der Energie und somit auch der Amplitude befindet sich zu jeder Zeit ein bestimmter Bruchteil in einem Elongationsintervall zwischen  $x$  und  $x+dx$ . Dieser Bruchteil ist offenbar gegeben durch das Verhältnis der Zeit  $dt$ , während welcher der Oszillator (bei einer Schwingung) in diesem Intervall sich befindet, zur gesamten Schwingungsdauer, und zwar ist die der Bewegungsgleichung zu entnehmende Zeit doppelt zu rechnen, weil ja das betreffende Intervall bei einer ganzen Schwingung zweimal durchlaufen wird. Die Anzahl der Oszillatoren aus dem Intervall  $dW$ , welche sich im Elongationsintervall  $dx$  befinden, ist also gegeben durch den Ausdruck:

$$\varphi(W) dW \cdot \frac{dt}{\frac{\pi}{\omega}}, \quad (3)$$

in welchem  $\omega$  die Kreisfrequenz des Oszillators bedeutet.  $dt$  ist aus der Bewegungsgleichung des harmonischen Oszillators zu entnehmen:

$$dt = \frac{dx}{\omega \sqrt{A^2 - x^2}}. \quad (4)$$

<sup>1</sup> Siehe § 3.

Der zweite Fall erfordert eine etwas ausführlichere Betrachtung. Die Übergangswahrscheinlichkeit von  $T$  nach  $S$  ist gegeben durch das Produkt

$$\text{konst. } e^{-\frac{(T-T_0)^2}{\mu_1^2}} \cdot e^{-\frac{(S-S_0)^2}{\mu_2^2}}$$

Alle möglichen Übergänge von einem beliebigen  $T$ -Wert aus, welche zu einem  $S = T - \nu$  führen, liefern einen Intensitätsbeitrag zu dieser Frequenz. Man erhält also die gesamte Intensität bei der Frequenz  $\nu$  durch Integration über alle möglichen  $T$ :

$$J_\nu = \text{konst.} \int_\nu^\infty e^{-\left[\frac{(T-T_0)^2}{\mu_1^2} + \frac{(T-\nu-S_0)^2}{\mu_2^2}\right]} dT$$

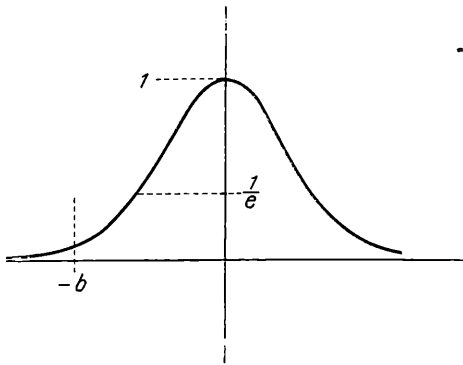


Fig. 1.

Eine entsprechende Umformung ergibt, wenn  $T_0 - S_0 = \nu_0$  gesetzt wird

$$J_\nu = \text{konst.} e^{-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{\mu_1^2 + \mu_2^2}} \int_\nu^\infty e^{-\frac{\mu_1^2 + \mu_2^2}{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2} \cdot [T-b]^2} dT, \quad (1)$$

wobei mit  $b$  der Ausdruck

$$\frac{\mu_2^2 T_0 + \mu_1^2 (S_0 + \nu)}{\mu_1^2 + \mu_2^2}$$

bezeichnet wurde. Um nun abzuschätzen, wann das Integral in (1) als unabhängig von  $\nu$  angesehen werden darf, wollen wir es graphisch darstellen. Es sei  $T - b = z$ ; das Integral wird dann

$$\int_{\nu-b}^\infty e^{-\frac{z^2}{\beta^2}} \cdot dz.$$

Der Integrand ist also eine Maxwellkurve, deren Breite (genauer<sup>1</sup> Breite)

$$\beta = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{\sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2}}$$

ist, so daß  $\beta$  sicher sowohl kleiner als  $\mu_1$ , als auch kleiner als  $\mu_2$  ist. Im Schaubild ist das Integral durch die Kurvenfläche rechts von  $\nu - b$  gegeben. Wenn nun die Kurvenfläche links von  $\nu - b$  klein gegen die übrige Fläche ist, so kann man das Integral von  $\nu - b$  bis  $\infty$  durch das Integral von  $-\infty$  bis  $+\infty$  ersetzen, dessen Wert von  $\nu$  unabhängig ist. Dies ist sicher dann erlaubt, wenn  $|\nu - b| \gg \beta$  ist. Das ist, wie man durch Einsetzen der betreffenden Werte erkennt, für nicht zu große  $\nu$  praktisch gleichbedeutend mit der Bedingung, daß die Termwerte groß sind gegen ihre Schwankungen. Also: Bei geringer relativer Schwankung der Terme läßt sich auch in unserem zweiten Fall die Verteilungskurve der Übergangsquanten als eine Maxwell'sche darstellen.

### § 6. Die allgemeine Gleichung der Intensitätskurve.

Wir legen unserer Rechnung das in § 3 skizzierte Modell zu Grunde, machen jedoch über die Emissions- und Absorptionsfrequenzen vorläufig noch keinerlei Annahmen.

Die Anzahl der Oszillatoren<sup>1</sup> eines gewissen Energiebereichs  $dW$  sei durch die Verteilungsfunktion  $\varphi(W)$  gegeben. Die harmonische Schwingung sei beschrieben durch:

$$x = A \sin \omega t. \quad (2)$$

Von den Oszillatoren eines bestimmten Bereichs der Energie und somit auch der Amplitude befindet sich zu jeder Zeit ein bestimmter Bruchteil in einem Elongationsintervall zwischen  $x$  und  $x + dx$ . Dieser Bruchteil ist offenbar gegeben durch das Verhältnis der Zeit  $dt$ , während welcher der Oszillator (bei einer Schwingung) in diesem Intervall sich befindet, zur gesamten Schwingungsdauer, und zwar ist die der Bewegungsgleichung zu entnehmende Zeit doppelt zu rechnen, weil ja das betreffende Intervall bei einer ganzen Schwingung zweimal durchlaufen wird. Die Anzahl der Oszillatoren aus dem Intervall  $dW$ , welche sich im Elongationsintervall  $dx$  befinden, ist also gegeben durch den Ausdruck:

$$\varphi(W) dW \cdot \frac{dt}{\frac{\pi}{\omega}}, \quad (3)$$

in welchem  $\omega$  die Kreisfrequenz des Oszillators bedeutet.  $dt$  ist aus der Bewegungsgleichung des harmonischen Oszillators zu entnehmen:

$$dt = \frac{dx}{\omega \sqrt{A^2 - x^2}}. \quad (4)$$

<sup>1</sup> Siehe § 3.

Nun ist für die betrachteten Oszillatoren einer bestimmten Energie:  $A = \sqrt{\gamma W}$ , wobei  $\gamma$  durch die Art der quasi elastischen Bindung bestimmt ist. Die Anzahl aller Oszillatoren (von allen Energiewerten), welche sich im betrachteten Elongationsintervall befinden, erhält man durch Integration des Ausdrucks (3) über alle  $W$ . Jedoch muß man sich offenbar auf jene  $W$ -Werte beschränken, welche in dem betreffenden  $dx$  vorkommen können, für die also (4) nicht imaginär wird.

Es bedeute  $N_x dx$  die gesuchte Oszillatorenzahl, wobei  $N_x$  die auf die »auf  $x$  bezogene Verteilungsdichte der Oszillatoren« ist. Man erhält:

$$N_x dx = \frac{1}{\pi} \cdot dx \cdot \int_{\frac{x^2}{\gamma}}^{\infty} \frac{\varphi(W)}{\sqrt{\gamma W - x^2}} \cdot dW \quad (5)$$

Wir setzen nun für  $\varphi(W)$  die klassische Verteilungsfunktion konst.  $e^{-\frac{W}{kT}}$  ein und bestimmen die Konstante durch die Forderung, daß die Gesamtzahl der Oszillatoren  $N$  betrage, zu  $\frac{N}{kT}$ . Aus dem sich ergebenden Integral läßt sich durch eine geeignete Substitution:  $\left( y = \frac{\gamma W - x^2}{\gamma kT} \right)$  ein von  $W$  unabhängiger Teil herausheben und es bleibt ein einfaches Euler'sches Integral. Man erhält so:

$$N_x = \frac{N}{\sqrt{kT \pi \gamma}} \cdot e^{-\frac{x^2}{\gamma kT}}, \quad (6)$$

also eine Maxwell'sche Kurve in  $x$ . Nun interessiert uns aber nicht eigentlich  $N_x$ , sondern die »Verteilungsdichte bezogen auf Frequenzen«  $N_\nu$ ; da wir ja  $\nu$  als Funktion von  $x$  ansehen wollen, ist

$$N_x dx = N_x \cdot \frac{dx}{d\nu} \cdot d\nu = N_\nu d\nu. \quad (7)$$

Wenn wir nun weiters jedem Oszillator in der Zeiteinheit eine Anzahl  $j$  von Emissionsakten zuschreiben, so erhalten wir die gesamte Emission bezogen auf Frequenzen (indem wir wieder die Intensität in Quantenanzahlen statt in Energieeinheiten rechnen):

$$J_\nu = \frac{Nj}{\sqrt{\pi \gamma}} \cdot \frac{dx}{d\nu} \cdot \frac{e^{-\frac{x^2}{\gamma kT}}}{\sqrt{kT}} \quad (8)$$

Diese Gleichung bildet die Grundlage der weiteren Betrachtung. In ihr ist  $x$  als Funktion von  $\nu$  aufzufassen, so daß, wenn diese Funktion bekannt ist,  $J$  wirklich als Funktion von  $\nu$  gegeben ist. Da wir über diese Abhängigkeit der Frequenz von der Elongation aus unserer sonstigen Kenntnis der atomaren Vorgänge und des Einbaues von »Zentren« nur sehr wenig entnehmen können, wie in der Einleitung ausgeführt wurde, so werden wir bemüht sein, mit möglichst wenigen und allgemeinen Annahmen auszukommen und verschiedene Möglichkeiten zu diskutieren. Wir können dann wohl jene Resultate als gut begründet ansehen, welche sich als einigermaßen unabhängig von unseren besonderen Annahmen erweisen.

### § 7. »Deformation« und »Aufspaltung«.

Wir werden zweierlei Möglichkeiten ins Auge fassen:

1. Die »Aufspaltungshypothese«, welche, dem Schema des Starkeffekts entsprechend, eine Aufspaltung der einzelnen Linie in mehrere (zunächst zwei) Linien annimmt.

2. Die »Deformationshypothese«, welche, dem empirischen Befund entsprechend, daß sich die Wirkung der Nachbaratome im Festkörper als Deformation der Elektronenhüllen beschreiben läßt, eine Verschiebung der Linie annimmt (siehe Ende des § 2). Mit der Trennung dieser beiden Möglichkeiten soll natürlich nicht gesagt sein, daß die »Ionendeformation« etwas vom »Starkeffekt« prinzipiell Verschiedenes ist. Es besteht ja für deren prinzipielle Identität die größte Wahrscheinlichkeit.

Eine Aufspaltung in zwei Linien läßt sich durch Superposition zweier entgegengesetzter Deformationen darstellen. Wir werden deshalb im wesentlichen die Deformationshypothese betrachten und an geeigneter Stelle die Aufspaltungshypothese einfügen.

### § 8. Qualitatives; eine graphische Darstellung.

#### a) Deformationshypothese.

Es sei  $\nu = f(x)$ . Aus dieser Gleichung werde  $x$  berechnet. Durch Einsetzen dieses Resultates in Gleichung (8) erhalten wir die gesuchte Funktion  $J, (\nu)$ . Wir wollen uns diesen Prozeß in einfacher Weise graphisch veranschaulichen, noch ehe wir besondere Annahmen über  $f(x)$  diskutieren.  $f(x)$  sei durch die Kurve  $c$  dargestellt, aus

welcher auch  $\frac{dx}{d\nu}$  ersichtlich ist. Die Kurve  $a$  stelle  $N_x(x)$  dar, sei

also gemäß (6) eine Maxwell'sche Kurve. Durch verhältnismäßige

Multiplikation der  $N_x$ -Werte mit den entsprechenden  $\frac{dx}{d\nu}$ -Werten

erhalte man die Punkte der Kurve  $b$ , welche nun offenbar [Gleichung (8)]  $J,$  als Funktion von  $x$  darstellt. Um den beobachtbaren Verlauf der  $J,$

Nun ist für die betrachteten Oszillatoren einer bestimmten Energie:  $A = \sqrt{\gamma W}$ , wobei  $\gamma$  durch die Art der quasi elastischen Bindung bestimmt ist. Die Anzahl aller Oszillatoren (von allen Energiewerten), welche sich im betrachteten Elongationsintervall befinden, erhält man durch Integration des Ausdrucks (3) über alle  $W$ . Jedoch muß man sich offenbar auf jene  $W$ -Werte beschränken, welche in dem betreffenden  $dx$  vorkommen können, für die also (4) nicht imaginär wird.

Es bedeute  $N_x dx$  die gesuchte Oszillatorenzahl, wobei  $N_x$  die auf die »auf  $x$  bezogene Verteilungsdichte der Oszillatoren« ist. Man erhält:

$$N_x dx = \frac{1}{\pi} \cdot dx \cdot \int_{\frac{x^2}{\gamma}}^{\infty} \frac{\varphi(W)}{\sqrt{\gamma W - x^2}} \cdot dW \quad (5)$$

Wir setzen nun für  $\varphi(W)$  die klassische Verteilungsfunktion konst.  $e^{-\frac{W}{kT}}$  ein und bestimmen die Konstante durch die Forderung, daß die Gesamtzahl der Oszillatoren  $N$  betrage, zu  $\frac{N}{kT}$ . Aus dem sich ergebenden Integral läßt sich durch eine geeignete Substitution:  $\left( y = \frac{\gamma W - x^2}{\gamma kT} \right)$  ein von  $W$  unabhängiger Teil herausheben und es bleibt ein einfaches Euler'sches Integral. Man erhält so:

$$N_x = \frac{N}{\sqrt{kT \pi \gamma}} \cdot e^{-\frac{x^2}{\gamma kT}}, \quad (6)$$

also eine Maxwell'sche Kurve in  $x$ . Nun interessiert uns aber nicht eigentlich  $N_x$ , sondern die »Verteilungsdichte bezogen auf Frequenzen«  $N_\nu$ ; da wir ja  $\nu$  als Funktion von  $x$  ansehen wollen, ist

$$N_x dx = N_x \cdot \frac{dx}{d\nu} \cdot d\nu = N_\nu d\nu. \quad (7)$$

Wenn wir nun weiters jedem Oszillator in der Zeiteinheit eine Anzahl  $j$  von Emissionsakten zuschreiben, so erhalten wir die gesamte Emission bezogen auf Frequenzen (indem wir wieder die Intensität in Quantenanzahlen statt in Energieeinheiten rechnen):

$$J_\nu = \frac{Nj}{\sqrt{\pi \gamma}} \cdot \frac{dx}{d\nu} \cdot \frac{e^{-\frac{x^2}{\gamma kT}}}{\sqrt{kT}} \quad (8)$$

Diese Gleichung bildet die Grundlage der weiteren Betrachtung. In ihr ist  $x$  als Funktion von  $\nu$  aufzufassen, so daß, wenn diese Funktion bekannt ist,  $J$  wirklich als Funktion von  $\nu$  gegeben ist. Da wir über diese Abhängigkeit der Frequenz von der Elongation aus unserer sonstigen Kenntnis der atomaren Vorgänge und des Einbaues von »Zentren« nur sehr wenig entnehmen können, wie in der Einleitung ausgeführt wurde, so werden wir bemüht sein, mit möglichst wenigen und allgemeinen Annahmen auszukommen und verschiedene Möglichkeiten zu diskutieren. Wir können dann wohl jene Resultate als gut begründet ansehen, welche sich als einigermaßen unabhängig von unseren besonderen Annahmen erweisen.

### § 7. »Deformation« und »Aufspaltung«.

Wir werden zweierlei Möglichkeiten ins Auge fassen:

1. Die »Aufspaltungshypothese«, welche, dem Schema des Starkeffekts entsprechend, eine Aufspaltung der einzelnen Linie in mehrere (zunächst zwei) Linien annimmt.

2. Die »Deformationshypothese«, welche, dem empirischen Befund entsprechend, daß sich die Wirkung der Nachbaratome im Festkörper als Deformation der Elektronenhüllen beschreiben läßt, eine Verschiebung der Linie annimmt (siehe Ende des § 2). Mit der Trennung dieser beiden Möglichkeiten soll natürlich nicht gesagt sein, daß die »Ionendeformation« etwas vom »Starkeffekt« prinzipiell Verschiedenes ist. Es besteht ja für deren prinzipielle Identität die größte Wahrscheinlichkeit.

Eine Aufspaltung in zwei Linien läßt sich durch Superposition zweier entgegengesetzter Deformationen darstellen. Wir werden deshalb im wesentlichen die Deformationshypothese betrachten und an geeigneter Stelle die Aufspaltungshypothese einfügen.

### § 8. Qualitatives; eine graphische Darstellung.

#### a) Deformationshypothese.

Es sei  $\nu = f(x)$ . Aus dieser Gleichung werde  $x$  berechnet. Durch Einsetzen dieses Resultates in Gleichung (8) erhalten wir die gesuchte Funktion  $J_\nu(\nu)$ . Wir wollen uns diesen Prozeß in einfacher Weise graphisch veranschaulichen, noch ehe wir besondere Annahmen über  $f(x)$  diskutieren.  $f(x)$  sei durch die Kurve  $c$  dargestellt, aus

welcher auch  $\frac{dx}{d\nu}$  ersichtlich ist. Die Kurve  $a$  stelle  $N_x(x)$  dar, sei

also gemäß (6) eine Maxwell'sche Kurve. Durch verhältnismäßige

Multiplikation der  $N_x$ -Werte mit den entsprechenden  $\frac{dx}{d\nu}$ -Werten

erhalte man die Punkte der Kurve  $b$ , welche nun offenbar [Gleichung (8)]  $J_\nu$  als Funktion von  $x$  darstellt. Um den beobachtbaren Verlauf der  $J_\nu$ ,

zu erhalten, übertragen wir die  $J_v$ -Werte wieder mit Hilfe der Kurve  $c$  in den oberen Teil der Figur, stellen sie also (Kurve  $d$ ) als Funktion von  $\nu$  dar.<sup>1</sup> Man sieht an dieser Darstellung sofort, ebenso wie an der Formel (8), daß  $\frac{dy}{dx}$  in dem Bereich der Amplituden, welche einen merklichen  $N_x$ -Beitrag liefern, nicht  $= 0$  werden kann. Ein Extremum würde außer dem  $\infty$  werden des  $J$ -Wertes auch ein

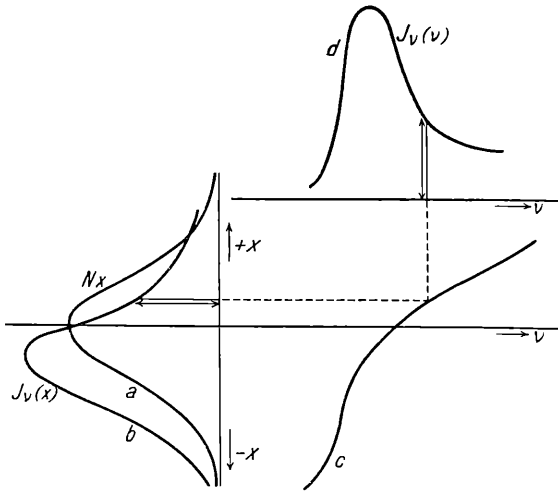


Fig. 2.

Abbrechen der Kurve  $d$  an der betreffenden Stelle bedeuten. Diese Feststellung (daß ein Extremwert von  $\nu$  in den praktisch vorkommenden Amplituden nicht erreicht wird) ist späterhin noch von Bedeutung. Man sieht nun auch, daß die Frequenz, bei welcher das Maximum von  $J$  eintritt, keineswegs mit jener übereinstimmen muß, welche der Ruhelage des Oszillators entspricht. Genaueres wird sich erst bei der näheren Diskussion von  $f(x)$  aussagen lassen.

Sehr allgemein kann man jedoch im Falle der

### b) Aufspaltungshypothese

einige Gesetzmäßigkeiten ablesen, wenn man zunächst die Aufspaltung als symmetrisch in  $\nu$  voraussetzt (wie etwa bei symmetrischem Starkeffekt).

Wir ersetzen die Aufspaltung durch zwei Deformationen, eine nach größeren, eine nach niedrigeren Frequenzen. Für diese beiden Ersatzdeformationen muß also ein gemeinsamer Wert von  $J$  bestehen. Dieser, dem die Frequenz  $\nu_0$  der unaufgespaltenen Linie zukommt,

<sup>1</sup> Diese Kurve wird im folgenden meist kurz als  $J$ -Kurve bezeichnet.



tritt bei einer bestimmten Elongation  $x_0$  auf (welche nicht  $= 0$  sein muß). Betrachten wir nun die eine Ersatzdeformation, z. B. die nach kurzen Wellen gerichtete, so erhalten wir, für jedes  $x \neq x_0$ , Werte für  $\nu$ , welche immer  $> \nu_0$  sind, gleichviel ob  $x > x_0$  oder  $x < x_0$  war. Unter einfachen Stetigkeitsvoraussetzungen werden die beiden Deformationsfunktionen so aufeinandertreffen, wie es Fig. 3 veranschaulicht, in der z. B.  $a$  und  $a'$  die Ersatzdeformation nach kurzen Wellen darstellt. Diese ist also von wesentlich anderer Art als die im Abschnitt  $a$  dieses Paragraphen diskutierten Deformationsfunktionen  $f(x)$ .

Nun kann man aber, statt  $a$  und  $a'$  (beziehungsweise  $b$  und  $b'$ ) zusammenzufassen,  $a$  und  $b'$  (beziehungsweise  $b$  und  $a'$ ) zusammen-

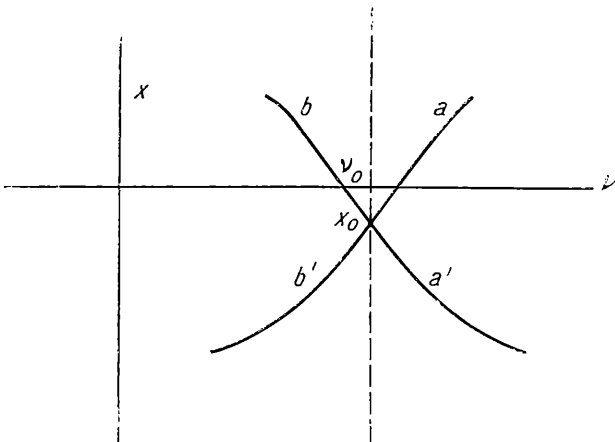


Fig. 3.

fassen und solcherart die Aufspaltung wirklich durch zwei Deformationen des schon erörterten (ein-eindeutigen) Charakters ersetzen.

Um das Resultat der Aufspaltungswirkung zu erhalten, müssen wir uns also zwei symmetrische Kurven von der Art der Kurve  $d$ , Fig. 2 superponiert denken. Dabei wird die Frequenz  $\nu_0$ , bei der sie sich schneiden, jene sein, bei der die unaufgesplante Linie liegt.<sup>1</sup> Wenn die Maxima der beiden Kurven nahe genug beieinander liegen so wird die resultierende Kurve nur ein Maximum haben, welches die Frequenz der unaufgesplante Linie hat. Andernfalls könnten aber auch zwei Maxima auftreten und bei der Normalfrequenz ein Minimum. In diesem Falle müßte also, auch bei Berücksichtigung der Energieverteilung das paradoxe Resultat der primitiven Betrachtung des § 3 wenigstens zum Teil wirklich eintreten; die dort vorgebrachten Bedenken erweisen sich also doch als nicht ganz unberechtigt.

<sup>1</sup> Die eingehendere Diskussion, die insbesondere die Stetigkeit der Kurven bei  $\nu_0$  zu erörtern hat, ist prinzipiell leicht und kann hier wohl übergangen werden.

Die Verhältnisse werden noch komplizierter, wenn die Aufspaltung keine symmetrische in  $\nu$  ist. Dann sind die »Ersatz- $J$ -Kurven« gleichfalls unsymmetrisch. Wenn nur ein Maximum vorliegt, muß es jetzt nicht mehr mit  $\nu_0$  zusammenfallen. Wir betrachten noch kurz den Sonderfall, daß die Aufspaltungsfunktion hinsichtlich der Elongation  $x$  symmetrisch sei, der Betrag der Aufspaltung also nur vom Absolutwert von  $x$  abhänge; dann kann man die Aufspaltung, auch wenn sie in  $\nu$  nicht symmetrisch ist, durch eine einzige Deformation ersetzen. Da nämlich jeder Emission in einer Elongation  $x > 0$  eine ebenso häufige bei dem  $x < 0$  vom gleichen Absolutbetrag entspricht, so kann man von den beiden Ersatzkurven die eine ohne weiteres fortlassen, wenn man die andere mit verdoppelter Intensität in Rechnung zieht.

Wenn eine Aufspaltung in mehrere Linien vorliegt, so ist die resultierende  $J$ -Kurve als Superposition der von den einzelnen Linien herrührenden Beiträge darzustellen, wobei die Höhen der einzelnen Kurven durch das Intensitätsverhältnis der Komponenten des angenommenen Aufspaltungsbildes bestimmt wären.

Nachdem wir uns ausreichend darüber orientiert haben, in welcher Weise wir die Aufspaltungshypothese durch die Deformationshypothese praktisch ersetzen können, wenden wir uns weiterhin der genaueren Erörterung dieser zu.

### § 9. Erste Näherung.

Gemäß unserer Grundvoraussetzung (§ 3) wollen wir die Deformationsfunktion  $f(x)$  in eine Reihe nach der Elongation entwickeln (in einer Umgebung von  $x = 0$ ).

Wir brechen nach dem linearen Glied ab.

$$\nu = a + bx. \quad (9)$$

Dann wird, wenn wir  $\nu - a = \Delta$  setzen, aus Gleichung (8)

$$J_\nu = \frac{Nj}{b \sqrt{\pi \gamma k T}} \cdot e^{-\frac{\Delta^2}{b^2 \gamma k T}}, \quad (10)$$

das Maximum dieser Maxwellkurve liegt also bei  $\Delta = 0$ , d. h.<sup>1</sup>

$$\nu^* = a. \quad (11)$$

Die Lage der Bande (genauer: des Maximums der  $J$ -Kurve) ist also von der Temperatur unabhängig. Die Höhe der Bande, d. h.  $J^*$  ist reziprok der  $\sqrt{T}$ , und zwar ist, da  $N \cdot j$  gleich der Fläche der Kurve sein muß:

<sup>1</sup> Alle zum Maximum von  $J$  gehörigen Größen werden wir mit \* bezeichnen.

$$J^* = \text{konst.} \frac{F}{\sqrt{T}}. \quad (12)$$

Für die Bandenbreite (welche wir statt als Halbwertsbreite bei einer Maxwellkurve zweckmäßig als  $\frac{1}{e}$ -Breite definieren) ergibt sich:

$$\beta = b \sqrt{\gamma k} \cdot \sqrt{T}, \quad (13)$$

ähnlich wie bei der Herzfeld'schen Rechnung (siehe § 3). Wir werden jedoch statt der so definierten Breite lieber die Bandenhöhe betrachten, 1. weil deren Definition von der Kurvenform unabhängig ist, 2. weil sie sich in komplizierteren Fällen leichter berechnen läßt, 3. weil sie sich experimentell meistens genauer bestimmen läßt.

Bei einer Veränderung der Gesamtintensität der Bande, d. h. bei einer Veränderung von  $N$  oder  $j$ , liefert die Gleichung (12) immer noch ein von dieser unabhängiges Gesetz.<sup>1</sup> Daher kann man praktisch

noch folgende Größen definieren: Als reduzierte Bandenhöhe  $\frac{J^*}{F}$ ,

und als reduzierte Bandenbreite jene, welche mit der Höhe multipliziert, die Fläche ergibt:

$$\beta' = \frac{F}{J^*}. \quad (14)$$

Wir können also auch schreiben:

$$\beta' = \text{konst.} \sqrt{T} \quad (12a)$$

Das  $\sqrt{T}$ -Gesetz [Gleichung (12), beziehungsweise (12a)] läßt sich auch noch unter teilweise allgemeineren Voraussetzungen gewinnen.

Die Aufspaltungshypothese liefert nämlich bei symmetrischer Aufspaltung immer (wenn nur ein Maximum vorliegt)  $\nu^* = \nu_0$ . Für dieses bestimmte (temperaturunabhängige)  $\nu$  hat nun sicher sowohl  $x$

als auch  $\frac{dx}{d\nu}$ , ganz bestimmte Werte und man erkennt aus (8) sofort,

daß für  $J^*$  eine Gleichung von der Form (12) gelten muß. Aber auch bei der im § 8,  $b$  besprochenen vielfachen Aufspaltung muß offenbar von jeder Linie des supponierten Aufspaltungsbildes ein Beitrag von der Form (12) geliefert werden, und es ergibt sich, wenn man die den verschiedenen Komponenten des Aufspaltungsbildes zugehörigen Konstanten mit  $c_i$  bezeichnet:

<sup>1</sup> Wenigstens unter gewissen Voraussetzungen (Konstanz der Bandenform).

$$J_{\max.} = \sum \frac{c_i \cdot N_j}{\sqrt{T}} = \frac{F}{\sqrt{T}} \sum c_i, \quad (15)$$

also wieder eine Gleichung von der Form (12).<sup>1</sup>

Schließlich können wir ganz allgemein, ohne etwas über die zur Konstanz von  $\nu^*$  führenden Voraussetzungen zu wissen, aus der Gleichung (8) direkt ablesen:

Wenn die Lage des Maximums temperaturunabhängig ist, so muß das  $\sqrt{T}$ -Gesetz gelten.

### § 10. Die zweite Näherung.

Wir entwickeln die Deformationsfunktion bis zum quadratischen Glied:

$$\nu = a + bx + cx^2. \quad (16)$$

Wir können die Gültigkeit auch dieses Ansatzes natürlich nur für genügend kleine  $x$  erwarten.<sup>2</sup> Wir suchen zunächst das Maximum von  $J$  auf. Es ergibt sich durch Differentiation von (8) mit Rücksicht auf (16)

$$x^* = -\frac{b}{4c} \pm \sqrt{\left(\frac{b}{4c}\right)^2 - \frac{\gamma k T}{2}}. \quad (17)$$

Durch Einsetzen dieses Wertes in (16) erhält man den (in unserer Näherung) exakten Ausdruck für  $\nu^*$ . Die Lage des Maximums ist also nicht mehr temperaturunabhängig. Von den beiden Vorzeichen der Wurzel in (17) ist jenes zu wählen, das für  $T=0$ ,  $x=0$  liefert. Wenn wir die Wurzel in eine Reihe entwickeln,<sup>3</sup> so erhalten wir für die Lage des Maximums

$$\nu^* = a - c\gamma k T. \quad (18)$$

Ebenso wie diese Formel zeigt eine exakte Differentiation des Ausdrucks für  $\nu^*$  (dabei sind die Vorzeichenfragen etwas heikel) den folgenden Sachverhalt:

Bei steigender Temperatur entspricht einem

$c > 0$  eine Rotverschiebung des Maximums, einem

$c < 0$  eine Violettverschiebung.

Wenn man im allgemeinen  $c$  positiv annimmt, so entspricht dies der bekannten Königsberger'schen Regel.

<sup>1</sup> Man kann sich das Aufspaltungsbild näherungsweise durch ein kontinuierliches Aufspaltungsspektrum ersetzt denken. Dann läßt sich auch für die  $J$ -Kurve ohne besondere Schwierigkeit ein Ausdruck ableiten. Man erhält dann selbstverständlich keine Maxwellkurve mehr.

<sup>2</sup> Wenn wir die Deutung der Deformation als quadratischen Starkeffekt zu Grunde legen wollten, so würde sich aus  $(\nu - \nu_0) = \text{konst.} (x - x_0)^2$  auch eine Gleichung von der Form (16) ergeben.

<sup>3</sup> Was sicher erlaubt ist, solange die Bandenverschiebung nicht sehr groß ist.

Wenn die Reihe (16) auch noch für jene  $x$  gilt, welche gemäß der Betrachtung in § 8a keinen merklichen Beitrag zur  $J$ -Kurve liefern können, dann müßte, wie man aus (16) sieht, für  $x = \frac{b}{2c}$  ein

Extremum von  $\nu$  auftreten, und zwar für  $c > 0$  ein Minimum, für  $c < 0$  ein Maximum. Im ersten Fall wäre also die Wirkung der Deformation auf die ursprüngliche Linie eine Violettverschiebung, im zweiten Fall eine Rotverschiebung. Es ergäbe sich so theoretisch die Regel, daß die Temperaturerhöhung die Deformation herabsetzt. Man könnte weiter aus der Temperaturverschiebung einer Linie im festen Zustand schließen, ob die ihr entsprechende ungestörte Frequenz (etwa im Gaszustand) kürzer- oder längerwellig ist. Jedoch muß betont werden, daß die Bemerkungen dieses Absatzes nur unter einer keineswegs gesicherten, ja nicht einmal allzu wahrscheinlichen Voraussetzung gewonnen wurden.

Es ist nun noch die Temperaturabhängigkeit der Bandenhöhe in unserer zweiten Näherung zu untersuchen. In Gleichung (8) sind also die dem Maximum entsprechenden Werte von  $x$  und  $\frac{dx}{d\nu}$  einzusetzen. Das  $\sqrt{T}$ -Gesetz gilt jetzt offenbar nicht mehr in Strenge. Da die exakte Bestimmung des  $J^*$  durch Differentiation und die Differentiation von  $J^*$  nach  $T$  außerordentlich verwickelt ist, begnügen wir uns wieder mit einer Näherung durch Reihenentwicklung, die praktisch vollkommen genügt. Man erhält:

$$J^* = \text{konst.} \frac{F}{\sqrt{T}} \cdot \frac{e^{-\frac{c^2 \gamma k T}{b^2}}}{(b^2 - 2c^2 \gamma k T)} \quad (19)$$

oder, indem man auch die  $e$ -Potenz durch eine Reihe approximiert:

$$\beta' = \frac{F}{J^*} = \sqrt{T} \cdot (b^2 - c^2 \gamma k T). \quad (20)$$

Die Bandenbreite wächst also etwas schwächer als mit  $\sqrt{T}$  die Kurve, welche  $\frac{F}{J^*}$  als Funktion von  $\sqrt{T}$  darstellt, ist konkav gegen die  $x$ -Achse.

### § 11. Zusammenhang zwischen Bandenverbreiterung und Bandenverschiebung.

Zwischen den verschiedenen beobachtbaren Größen läßt sich, durch Elimination der individuellen Konstanten, eine quantitative Beziehung herstellen, welche, wenn unsere Theorie richtig ist, wenigstens näherungsweise zutreffen muß.

1. Um die Konstante  $b$  in (16) zu bestimmen, betrachten wir einen Fall, in dem das lineare Glied gegenüber dem quadratischen

stark hervortritt. Bei tiefen Temperaturen wird  $\nu^*$  nahezu gleich  $a$  werden,  $x^*$  nahe 0 sein, so daß Gleichung (8) die Gestalt annimmt:

$$J_\nu = \frac{Nj}{b\sqrt{\pi\gamma kT}};$$

für eine tiefe Temperatur  $T_0$  erhält man für die »reduzierte Bandenbreite« (§ 9):

$$\beta_0'^2 = \pi b^2 \gamma k T_0. \quad (21)$$

2. Wenn man als Maß der Abweichung vom  $\sqrt{T}$ -Gesetz im Temperaturintervall  $T_1$  bis  $T_2$  das Verhältnis

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} : \frac{\sqrt{T_1}}{\sqrt{T_2}} = \varphi_{1,2}$$

definiert, so ergibt sich aus (20):

$$b^2(\varphi_{1,2} - 1)^2 = c^2 \gamma k T_1 (T_2 \varphi_{1,2} - T_1). \quad (22)$$

3. Die Verschiebung des Bandenmaximums im selben Temperaturintervall werde mit  $\Delta_{1,2}$  bezeichnet. Es folgt aus Gleichung (18):

$$c \gamma k = \frac{\Delta_{1,2}}{T_2 - T_1}. \quad (23)$$

Aus den letzten drei Gleichungen erhält man die (Größenordnungs)-Beziehung:

$$\frac{\beta_0'^2}{\pi} \cdot \frac{(\varphi_{1,2} - 1)}{T_0} = \Delta_{1,2}^2 \frac{T_2 \varphi_{1,2} - T_1}{(T_2 - T_1)}. \quad (24)$$

## § 12. »Räumliche Schwankungen«.

Wir wollen nun die Theorie durch eine Betrachtung ergänzen, welche dazu dienen soll, die Eigenschaften einer nicht scharf definierten Zentrenart in den Kreis des mit der Theorie vergleichbaren Erfahrungsmaterials einzubeziehen. (Da dieser Fall praktisch eine große Rolle spielt.) Wir beschränken uns dabei auf die erste Näherung. Die Tatsache, daß die Bandenbreite vieler Substanzen nicht gegen 0 konvergiert, wenn die Temperatur gegen den absoluten 0-Punkt geht, hat Lenard dahin interpretiert, daß die Absorptionsfrequenzen der einzelnen Zentren auch beim Fehlen aller thermischen Schwankungen nicht genau gleich sind, sondern von Zentrum zu Zentrum infolge geringer individueller Verschiedenheiten »räumlich« schwanken.<sup>1</sup> Es soll also die wirkliche  $J$ -Kurve aus einer Superposition vieler Kurven

<sup>1</sup> P. Lenard, Ann. d. Phys., 31, 657, 1910.

mit verschiedenen Maximis entstehen. Um uns einen Überblick über den Einfluß solcher Verhältnisse auf das  $\sqrt{T}$ -Gesetz zu verschaffen, betrachten wir das folgende Beispiel:

1. Die  $J$ -Kurve, die von den einzelnen Oszillatortypen herührt, sei eine Maxwell'sche (erste Näherung)

$$J_\nu = \frac{jZ}{\sqrt{\pi KT}} \cdot e^{-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{KT}}$$

2. Die Oszillatoren, deren Maximalfrequenz um einen Betrag  $\Delta_i$  von der »mittleren Maximalfrequenz« abweicht, seien nach einer Maxwellkurve um die »Normaloszillatoren« verteilt, so daß  $Z_i$  (die  $\Delta_i$  entsprechende Oszillatortypenzahl) gegeben ist durch

$$Z_i = \text{konst.} \cdot e^{-\frac{\Delta_i^2}{\xi}}$$

Die Intensität in dem Maximum der resultierenden Kurve ist dann gemäß 1 gegeben durch

$$J_{\text{max.}} = \sum_i \frac{jZ_i}{\sqrt{\pi KT}} \cdot e^{-\frac{\Delta_i^2}{KT}} \quad (25)$$

da ja bei der Frequenz jenes Maximums für  $\nu-\nu_0$  offenbar die Differenz der Maxima einzusetzen ist. Eine kontinuierliche Verteilung der Oszillatoren über die  $\Delta$ -Werte betrachtend, ersetzen wir die Summe durch ein Integral und schreiben:

$$J_{\text{max.}} = \frac{j}{\sqrt{\pi KT}} \int_{-\infty}^{+\infty} Z(\Delta) d\Delta \cdot e^{-\frac{\Delta^2}{KT}} \quad (26)$$

gemäß 2 setzen wir nun

$$Z_\Delta d\Delta = A \cdot e^{-\frac{\Delta^2}{\xi}} d\Delta.$$

Hiebei bedeutet  $\xi$  die  $\frac{1}{e}$ -Breite der »räumlichen Schwankung«, d. h.

die Bandenbreite beim absoluten Nullpunkt. Indem wir diesen Ausdruck in das Integral (26) einsetzen, erhalten wir, mit Rücksicht auf die Symmetrie unserer Kurve

$$J_{\text{max.}} = \frac{2jA}{\sqrt{\pi KT}} \int_0^{\infty} e^{-\left(\frac{1}{KT} + \frac{1}{\xi}\right)\Delta^2} d\Delta. \quad (27)$$

Hiebei muß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} Z d\Delta = N$$

sein, wenn  $N$  die Gesamtzahl der Zentren bedeutet, so daß

$$A = \frac{N}{Z\sqrt{\pi\xi}} \text{ wird.}$$

Die Ausführung der Integration (27) liefert:

$$J_{\max.} = \text{konst.} \frac{F}{\sqrt{KT + \xi}} \quad (28)$$

als eine Verallgemeinerung der Gleichung (12) und als Verallgemeinerung von Gleichung (12a)

$$\beta'^2 = \text{konst.} (\xi + KT). \quad (28a)$$

### § 13.

Wir wollen nun noch kurz eine Annahme betrachten, welche durch Versuche von Gebauer und Rausch von Traubenberg nahegelegt wurde,<sup>1</sup> nämlich daß die Deformation oder Aufspaltung nicht praktisch momentan den Lageveränderungen des Oszillators folgt, beziehungsweise allgemeiner, daß die Deformation (oder Aufspaltung) den Veränderungen des Feldes nicht momentan folgt. Ist diese »Trägheit« nur gering, dann wird sie sich wohl als eine Phasenverschiebung der Wirkung gegenüber den wirkenden Kräften beschreiben lassen und unsere Resultate bleiben praktisch aufrecht. Wenn wir jedoch annehmen, daß die Zeit, welche der Oszillator braucht, um sich einer für uns in Betracht kommenden Feldänderung anzupassen, groß ist gegen die Periode der Feldänderung, so wird sein Verhalten etwa so zu beschreiben sein, daß sich die Deformation auf einen mittleren Betrag einstellt, welcher von der Amplitude der Oszillation (also von der mittleren Größe der deformierenden Kräfte) bestimmt ist,<sup>2</sup> also eine Funktion der Energie des Oszillators ist. Es sei also  $\nu = f(W)$  oder, wenn wir mit  $\psi$  die zu  $f$  inverse Funktion bezeichnen:

$$W = \psi(\nu).$$

Es gibt nun in einem dem Frequenzintervall  $d\nu$  entsprechenden Intervall  $d\nu = \psi' d\nu$  eine Anzahl  $\varphi(\nu) d\nu$  Oszillatoren; dann ist die in dem betreffenden Intervall emittierte Intensität ähnlich wie in § 9 gegeben durch  $j\varphi(\nu) d\nu$ . Wenn wir wieder klassische Verteilung annehmen, so haben wir also:

<sup>1</sup> R. Gebauer und H. Rausch von Traubenberg, Zeitschr. f. Physik, 44, 762, 1927.

<sup>2</sup> In dieser Annahme sind noch zwei Voraussetzungen enthalten: 1. Daß die Frequenz des Oszillators, wenn sie nur groß genug ist, keine Rolle spielt; 2. daß seine Energie sich nicht in kürzerer Zeit ändere als die Einstellungszeit bei konstanter Energie beträgt.



$$J_\nu = \frac{Nj}{kT} \cdot \psi' \cdot e^{-\frac{\psi(\nu)}{kT}} \quad (29)$$

Wenn nun z. B. die Lage des Maximums von  $J$  konstant ist, so muß die Bandenhöhe proportional  $T$  sein, nicht mehr wie früher proportional  $\sqrt{T}$ . Beiläufig gesprochen: Bei »träger« Beeinflussung der Energieniveaus müßte, wenn die Bandenlage nur wenig von der Temperatur abhängt, die Bandenbreite eher mit  $T$  als mit  $\sqrt{T}$  wachsen.

#### § 14.

Wir wollen schließlich noch den Fall betrachten, daß die klassische Formel für die Energieverteilung versagt, was jedenfalls bei genügend tiefen Temperaturen eintreten muß. Auch ohne genaueres Eingehen auf diesen Fall (welches erhebliche Schwierigkeiten bereitet) können wir leicht aus Gleichung (5) ein bemerkenswertes Resultat ablesen. An Stelle des Integrals tritt offenbar eine Summe, und im Nenner der Summanden tritt unter der Wurzel der Ausdruck  $n h \nu - x^2$  auf. Die Summe setzt sich also aus Gliedern zusammen, deren jedes eine Kurve der eingangs (§ 3) erwähnten Form liefert. In der Superposition dieser, jetzt diskreten, Kurvenmenge müßten an den Stellen  $x = \sqrt{n h \nu}$  Unstetigkeiten auftreten, welche auch in der  $J$ -Kurve sichtbar werden müßten. Es wäre also bei hinreichend tiefen Temperaturen etwa ein »kanneliertes« Aussehen der Banden zu erwarten, wofern es nicht durch andere Einflüsse verdeckt wird.

#### § 15. Schlußbemerkung zum II. Teil.

Wir stellen die wichtigsten Resultate dieses Teiles nochmals kurz zusammen und verweisen wegen der genaueren Formulierung auf die betreffenden Paragraphen.

Aus den einfachsten Annahmen ergibt sich für die Kurvenform eine Maxwell'sche Kurve. Die wirklichen  $J$ -Kurven können von dieser nach Maßgabe bestimmter Umstände mehr oder weniger stark abweichen.

In erster Näherung ergibt sich die Bandenlage als temperaturunabhängig. Wenn dies zutrifft, so gilt für die reduzierte Bandenbreite Proportionalität mit  $\sqrt{T}$ .

In zweiter Näherung ergibt die Deformationshypothese eine Verschiebung des Bandenmaximums mit der Temperatur.

$$(\nu^* = \nu_0^* - c \gamma k T).$$

In diesem Fall tritt auch eine Abweichung vom  $\sqrt{T}$ -Gesetz ein, und zwar so, daß die Bandenbreite schwächer als mit  $\sqrt{T}$  wächst.

<sup>1</sup>  $\nu$  bezeichnet hier die Schwingungsfrequenz  $\left(\frac{\omega}{\pi}\right)$  des Oszillators (von der Größenordnung ultraroter Eigenschwingungen).

Diese Abweichung vom  $\sqrt{T}$ -Gesetz steht mit der Bandenverschiebung in einem bestimmten (quantitativen) Zusammenhang.

Bei einer »räumlichen« Verschiedenheit der Zentren tritt gleichfalls eine Abweichung vom  $\sqrt{T}$ -Gesetz auf, und zwar (unter vereinfachenden Annahmen) etwa so, daß die Bandenbreite proportional  $\sqrt{\xi + KT}$  wird. Diese Beziehung kann man als eine quantitative Verschärfung der Lenard'schen Aussage betrachten, daß die Verwaschenheit der Spektren in festen Körpern auf die räumlichen und zeitlichen Schwankungen der Zentreneigenschaften zurückzuführen sind.

Sollte der Deformationswirkung eine gewisse »Trägheit« zuzuschreiben sein, so wäre bei konstanter Bandenlage Proportionalität der Bandenbreite mit  $T$  statt mit  $\sqrt{T}$  zu vermuten.

Wenn man — für tiefe Temperaturen — die klassische Energieverteilung durch eine quantentheoretische ersetzt, so wäre unter plausiblen Umständen etwa eine »Kannelierung« der Banden zu erwarten.

### III.

## Vergleich mit der Erfahrung.

### § 16. Gültigkeitsbereich der Theorie.

Vor allem muß bemerkt werden, daß die hier entwickelte Theorie selbstverständlich nicht den Anspruch erheben kann, die Verwaschenheit der Absorptions- und Emissionsbanden fester Körper in allen Fällen und vollständig zu erklären. Von ihren inneren Mängeln abgesehen (zu spezielle Form der Schwingung, Mangelhaftigkeit der Näherungen), ist noch einmal zu betonen, daß einige sicher vorhandene Einflüsse wesentlich vernachlässigt worden sind (siehe § 2). Es wird sich also eigentlich darum handeln, Fälle aufzusuchen, in denen die Voraussetzungen der Theorie einigermaßen zuzutreffen scheinen, und in diesen Fällen die Ergebnisse zu prüfen. Die Sachlage ist hier eine ganz ähnliche wie sie bei der Erforschung der Linienbreiten in Gasen vorlag; auch dort mußten zuerst aus der Erfahrung die seltenen Fälle gesucht werden, in denen die wenigen, anfangs näher bekannten Einflüsse möglichst rein zur Geltung kamen.

Leider sind bisher gar nicht viele Messungen der uns interessierenden Größen ausgeführt worden<sup>1</sup> und nur sehr wenige, bei denen eine Anwendbarkeit unserer Betrachtungen erwartet werden darf. Es ist zu hoffen, daß bald weiteres Material beschafft werden kann.

Wir haben im allgemeinen (bis auf § 14) klassische Energieverteilung vorausgesetzt; dies wird gewiß bei hinreichend hohen Temperaturen genügen; bei tiefen Temperaturen wird jedoch ein

<sup>1</sup> Trotz der zahlreichen Untersuchungen über Absorptionsbanden und deren Temperaturabhängigkeit. Oft sind nur Absorptionsminima untersucht worden, manchmal nur die Temperaturabhängigkeit bestimmter Wellenlängen.

Versagen der Theorie etwa dort zu erwarten sein, wo auch sonst die klassische Energieverteilung zu falschen Resultaten führt, also dort, wo die Molekularwärmen nicht mehr der Neumann-Kopp'schen Regel gehorchen.<sup>1</sup> Eine Temperaturgrenze nach oben ergibt sich jedenfalls in solchen Gegenden, in denen die Gitterschwingungen nicht mehr als harmonische angesehen werden können; sicher aber auch schon dort, wo unsere Absorptionszentren nicht mehr »haltbar« sind. Die genannten Grenzen werden natürlich von Substanz zu Substanz verschieden sein.

Wie schon im theoretischen Teil ausgeführt (§ 2), können wir eine Gültigkeit unserer Betrachtungen nur dann erwarten, wenn die Zentren in genügend kleiner Konzentration vorliegen. Selbstverständlich bezieht sich die Theorie nur auf einheitliche, isolierte Banden (siehe aber § 12).

### § 17. Qualitatives.

Wir haben Aussagen über die Bandenform, über die Bandenbreite und über deren Temperaturabhängigkeit erhalten. Die vorkommenden Konstanten können wir aus Atom und gittertheoretischen Daten nicht berechnen, da wir ja (siehe § 2, 3) weder die Feldgestaltung (in der Umgebung von »Zentren«) noch den Feldeinfluß quantitativ anzugeben vermögen. Wir wollen also vorläufig auf jede Abschätzung der Absolutwerte der Konstanten verzichten und nur die Form der Gleichung (18) und deren Konsequenzen einer Prüfung unterziehen (vgl. dagegen Herzfeld, l. c.).

Die erste Näherung unserer Theorie lieferte als Form der Absorptionskurven eine Maxwell'sche Verteilung.<sup>2</sup> Diese ist aber nur in jenen Fällen zu erwarten, in denen auch sonst die erste Näherung praktisch ausreicht. Es hat uns wohl unsere statistische Betrachtung brauchbare Kurvenformen geliefert, welche aber von der Maxwell'schen erheblich abweichen können. Wenngleich sich also der Kurvencharakter als Ergebnis von Schwankungserscheinungen darstellt, darf doch aus diesem Umstand keineswegs auch nur eine Symmetrie der Kurve und erst recht nicht eine Maxwell'sche Form gefolgert werden (siehe § 8). Selbst Kurven mit zwei Maximis sind als Folge jener Schwankungserscheinungen denkbar und bei tiefen Temperaturen könnte sich vielleicht sogar etwa das Bild einer Aufspaltung ergeben, obgleich es sich immer nur um eine bestimmte Termkombination handelt.

Im übrigen gibt in einer sehr großen Anzahl von Fällen eine *M*-Kurve die Erfahrung recht gut wieder (so z. B. bei den verfärbten Alkalihalogeniden nach Messungen verschiedener Beobachter).

<sup>1</sup> Daß dieses Kriterium nicht streng gültig sein kann folgt daraus, daß wir es meist mit gitterfremden Atomen zu tun haben werden, auf die wir nicht so ohne weiteres aus den Eigenschaften der Grundsubstanz schließen dürfen.

<sup>2</sup> Es ist im Auge zu behalten, daß wir *J* auf Frequenzen bezogen und in Quantenanzahlen gemessen haben. Dies fällt in der Praxis doch hin und wieder merklich ins Gewicht.

Die charakteristischen Ergebnisse der Theorie sind aber vor allem die Temperaturabhängigkeiten: Erste Näherung Gleichung (12), beziehungsweise (12*a*), deren Verallgemeinerung Gleichung (28, 28*a*); zweite Näherung Gleichung (20) und Gleichung (18) (Bandenverschiebungssatz) und schließlich der Zusammenhang zwischen den letzten beiden Gleichungen in Gleichung (24).

Diese Formeln enthalten vor allem die beiden Königsberger'schen Regeln: Verbreiterung der Banden mit wachsender Temperatur und Verschiebung der Bande (mit steigender Temperatur meist nach längeren Wellen). Ebenso folgt auch die oft schon in älterer Literatur angegebene Zunahme der maximalen Intensität mit sinkender Temperatur auch bei konstanter Gesamtemission. Für die erste Regel liefert die Theorie das  $\sqrt{T}$ -Gesetz als erste Näherung. Darüber hinaus liefert die zweite Näherung bestimmte Anhaltspunkte für die zweifellos vorhandenen Abweichungen und in Gleichung (24) eine Beziehung zwischen den Aussagen der beiden Königsberger'schen Regeln.

Aus den beiden Gleichungen (20) und (28*a*) liest man vor allem ab, daß die Bandenbreiten niemals stärker als mit  $\sqrt{T}$  sollen wachsen können, so daß die in § 11, 2 definierte Größe  $\varphi \geq 1$  sein muß und niemals kleiner als Eins sein darf. Das  $\sqrt{T}$ -Gesetz erscheint somit als ein Grenzfall, der umso eher erreicht werden kann, je besser die Voraussetzungen der ersten Näherung erfüllt sind. Also: Je einheitlicher die Zentren ausgebildet sind, beziehungsweise je weniger räumliche Schwankung vorliegt (Konvergenz der Breite gegen 0 bei tiefsten Temperaturen), je genauer die Kurvenform einer Maxwell'schen entspricht (was allerdings praktisch nur sehr schlecht prüfbar ist) und schließlich je weniger sich die Banden bei Temperaturänderung verschieben.

Das Zutreffen dieser Regeln werde durch einige Beispiele in Tabelle 1 veranschaulicht. Sie sind einer Arbeit von Lorenz<sup>1</sup> entnommen, die sich mit der Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbanden von Alkalihalogenidphosphoren befaßt. Am Ende der Tabelle sind einige Beispiele aus Becquerel's Arbeit (l. c.) zitiert.

Die Tabelle bedarf wohl nicht vieler Erläuterung. Daß bei Tl in KBr und bei Pb in KCl wirklich aller Grund vorliegt, weitgehend einheitliche Banden anzunehmen, wird noch näher gezeigt werden. Recht gut zeigt die langwellige Bande im Mischkristall KBr+KCl, wie sich die hier zweifellos vorhandene Uneinheitlichkeit der Zentren in der Temperaturabhängigkeit ausdrückt [vgl. Gleichung (28*a*)].

Zur Ergänzung der Tabelle hätten wir auch die Messungen von Mac Mahon<sup>2</sup> an Alkalihalogenidphosphoren mit Cu-Zusatz heranziehen können, obgleich sie auf den ersten Blick ganz aus dem Rahmen unserer Betrachtung zu fallen scheinen, da ihre Bandenhöhe mit sinkender Temperatur erheblich abnimmt. Hier erweist sich

<sup>1</sup> H. Lorenz, Zeitschr. f. Phys., 46, 558, 1927.

<sup>2</sup> Andrew M. Mac Mahon, Zeitschr. f. Phys., 52, 336, 1928.

Tabelle 1.

Autor	Substanz	Bandenlage	$\beta_2 : \beta_1$	$\sqrt{T_2} : \sqrt{T_1}$	$\varphi$	Bemerkungen
Lorenz	Pb in KBr	kurzwellig	1·15	1·92	1·66	wahrscheinlich zwei Banden wenig scharf
	Pb in KCl	kurzwellig	1·30		1·47	vielleicht zwei Banden etwas schärfer
	Tl in KBr	kurzwellig	1·47		1·30	schärfer; gestört durch Grundmaterial
	Pb in KBrKCl	langwellig	1·30		1·47	viele Zentrensorten
	Tl in KBr	langwellig	1·62	1·98	1·22	ziemlich scharf, wohldefinierte Zentren, große Verschiebung des Maximums
	Tl in KCl	langwellig	1·65		1·20	
Becquerel	Tysonit		1·94	1·97	1·02	sehr scharf, sehr kleine Verschiebung des Maximums
			1·97	1·98	1·00	
			2·12	2·01	0·95	

nun die Zweckmäßigkeit der Definition der reduzierten Bandenhöhe durch Gleichung (14). Wenn man nämlich gemäß jener Definition die Veränderung der Bandenfläche in Rechnung zieht, so zeigt sich, wie aus Fig. 7 ersichtlich, daß sich (wenigstens in den von Mac Mahon gemessenen Temperaturen) seine Phosphore sich ganz ebenso verhalten wie die von Lorenz untersuchten.

### § 18. Quantitatives.

Zu ausführlicherem quantitativem Vergleich kommen, von allen dem Verfasser bekannten, nur vier Untersuchungen überhaupt in Betracht. Eine von Borissow,<sup>1</sup> der unter Lenard's Leitung die Temperaturabhängigkeit der Emissionsbanden von Phosphoren untersucht; eine Arbeit von Flechsig,<sup>2</sup> der an ein früheres Resultat von Gudden und Pohl anschließend den Temperatureinfluß auf die Absorptionsbanden verfärbter Alkalihalogenide untersucht; die schon benützte Untersuchung von Lorenz (gleichfalls aus dem Pohl'schen Institut) und endlich die klassische Arbeit von Becquerel.

<sup>1</sup> P. Borissow, Ann. Phys., 42, 1321, 1913.

<sup>2</sup> W. Flechsig, Zeitschr. f. Phys., 36, 605, 1926; B. Gudden und R. Pohl, Ebenda, 34, 249, 1925.

Eine sonst sehr wertvolle Untersuchung über die Absorption der Chromalaune, welche unter der Leitung Joos' von H. Sauer<sup>1</sup> ausgeführt wurde, ist leider vorläufig nicht brauchbar. Einerseits zeigen die nach Angabe des Autors allein verlässlichen Resultate ein  $\varphi > 1$ , wie es sein soll<sup>2</sup>; anderseits aber ist es unerfindlich, wie der Autor auf Grund der Tabelle 5 seiner Arbeit zu der Behauptung kommt, daß das  $\sqrt{T}$ -Gesetz genau erfüllt sei. Sollte diese Behauptung richtig sein, so wäre dies wohl ein Grund mehr, als die Träger der scharfen Absorption die Lockerionen anzusehen.

Borissow zerlegt das Emissionsspektrum eines CaSb-Phosphors und eines SrSb-Phosphors in Teilbanden, unter der Annahme, daß sie die Form Maxwell'scher Kurven haben müssen, was er in

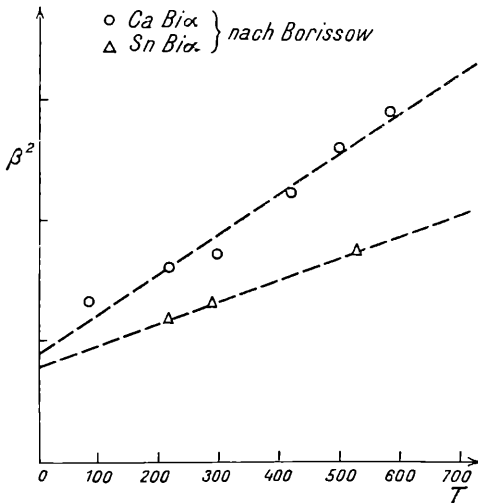


Fig. 4.

der oben (§ 17) als unzulässig angeführten Weise begründet. Die nachträgliche Rechtfertigung dieses Verfahrens durch den Umstand, daß er durch diese Zerlegung zu denselben Einzelbanden kommt wie Lenard auf einem anderen Weg der Bandentrennung, ist wohl nicht stichhältig. Auch bei erheblich abweichenden Einzelheiten in der Zerlegung bekäme man dieselben Banden. Am ehesten sind noch die stärksten, d. h. die  $\alpha$ -Banden der Phosphore brauchbar. Sie zeigen eine so beträchtliche Bandenverschiebung, daß es zweifelhaft erscheinen muß, ob man sie durch unsere zweite Näherung beschreiben kann. Man wird es vielmehr nach einer Abschätzung mittels Gleichung (24) für möglich halten müssen, daß diese Banden-

<sup>1</sup> H. Sauer, Ann. Phys., 87, 197, 1928.

<sup>2</sup> Da die sonstigen, von Sauer selbst als sehr ungenau bezeichneten Angaben zu einem  $\varphi < 1$  führen würden, wären exaktere Messungen sehr erwünscht. Leider sind deren Schwierigkeiten in diesem Fall besonders groß.

verschiebung einem anderen, in unserer Theorie nicht enthaltenen Einfluß zuzuschreiben ist.<sup>1</sup> Dann ist die starke Abweichung vom  $\sqrt{T}$ -Gesetz, d. i. die großen Breiten bei tiefer Temperatur, wohl im wesentlichen auf den andern diskutierten Einfluß — die räumlichen Schwankungen — zurückzuführen. Aus dem Studium der Phosphore ist ja Lenard selbst zu der Vorstellung von den räumlichen und zeitlichen Schwankungen gelangt. Wir werden also versuchen, die Gleichung (28a) anzuwenden. Fig. 4 zeigt die graphische Veranschaulichung der Resultate.<sup>2</sup>

Der SrBi-Phosphor fügt sich überraschend gut dem linearen Gesetz, welches gemäß Gleichung (28a) für  $\beta'^2$  als Funktion von  $T$

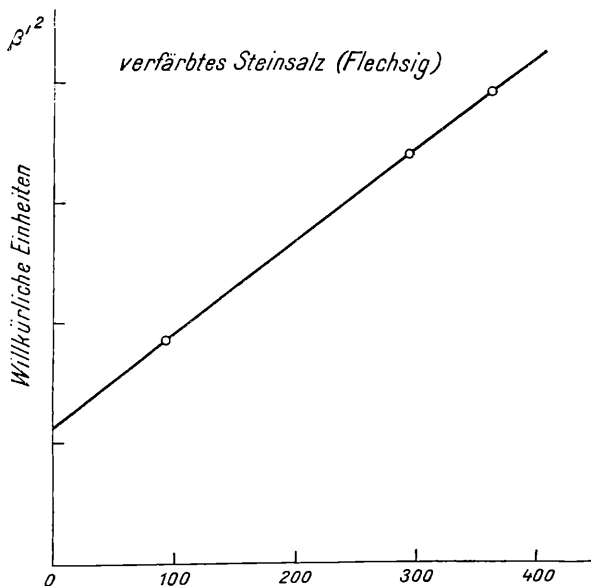


Fig. 5.

gelten soll; doch wird wohl die besondere Präzision der Geraden wohl ein Zufall sein. Aber auch für den CaBi-Phosphor gibt die Theorie eine brauchbare Darstellung. (Dies tritt besonders deutlich dann hervor, wenn man andere Darstellungen versucht, wie z. B. die gemäß § 14 mögliche von  $\beta'$  als Funktion von  $T$  oder von  $\beta'$  als Funktion von  $\sqrt{T}$ , oder wenn man etwa die Breiten — wie Borissow selbst — in  $\lambda$  statt in  $\nu$  rechnet.) Die Abweichungen gehen wohl kaum über die Grenzen der Versuchsfehler hinaus,

<sup>1</sup> Man wird hier vielleicht an den Einfluß der Dielektrizitätskonstanten denken, der allerdings wohl nicht allein in Betracht kommen kann.

Dabei ist eine Messung bei der höchsten Temperatur ausgelassen worden, da sie aus den bereits erwähnten Gründen (§ 16) und wegen der schon zu geringen Meßgenauigkeit nicht in Betracht kommt.

insbesondere wenn man bedenkt, daß mit Rücksicht auf die starken Abweichungen der Sulfide von der Neumann-Kopp'schen Regel die Messungen bei der tiefsten Temperatur kaum mehr gezählt werden können. Jedoch möchten wir die Möglichkeit, daß auch für die temperaturabhängigen Breiten andere als die von uns diskutierten Ursachen maßgebend sind, keineswegs ausschließen.

Etwas günstiger dürften die Verhältnisse bei den verfärbten Alkalihalogeniden liegen. Leider sind in der Arbeit von Flechsig<sup>1</sup> nur für den Fall des natürlichen Steinsalzes drei Meßpunkte gegeben. Die bei ziemlich großer Breite der Bande geringe Temperaturverschiebung zeigt an, daß man mit der ersten Näherung auskommen sollte. Wenn wir nämlich für  $\beta$  bei  $T = 80^\circ$   $32 \mu\mu$  einsetzen, was nach Flechsig's Kurve sicher nicht zu viel ist, so erhalten wir aus der Bandenverschiebung bis zur Zimmertemperatur mittels Formel (24) ein  $\varphi = 1.04$ . Aus den direkten Messungen der entsprechenden Breiten würde man eine weit größere Abweichung vom  $\sqrt{T}$ -Gesetz erhalten (nämlich etwa  $\varphi = 1.27$ ), so daß diese offenbar nicht durch die zweite Näherung erklärt werden kann, sondern für uns nur durch die räumlichen Schwankungen erklärbar ist. Daß gerade bei den verfärbten Alkalihalogeniden solche Ungleichheiten der Zentren wirklich vorhanden sind, ist durch Untersuchungen über die Entfärbung wohl zur Genüge sichergestellt.<sup>2</sup> Es ist also ein Zutreffen der Gleichung (28a) zu erwarten. Die Fig. 5 gibt Flechsig's Resultate wieder. Dabei wurde  $J^*$  aus der Fig. 2 von Flechsig entnommen (und unter der Voraussetzung berechnet, daß die Bandenfläche konstant ist, was schon Gudden und Pohl angeben). Gleichung (28a) zeigt sich also als sehr gut erfüllt.<sup>3</sup>

Tabelle 2.

$\beta$  als Halbwertsbreiten in  $\mu\mu$ .  $T_1 = 93$ ,  $T_2 = 293$ .

$$\sqrt{T_2} \sqrt{T_1} \doteq 1.8.$$

Substanz	$\beta_1$	$\frac{\beta_2}{\beta_1}$
NaCl { natürlich .....	54	1.5
{ künstlich .....	78	1.3
KCl { natürlich .....	52	1.5
{ künstlich .....	67	1.3

Die mit den »Lockerstellen« des Realkrystals (im Sinne Smekal's) zusammenhängenden Schwankungen werden selbstverständlich umso

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> Siehe z. B. F. Urbach, Wiener Ber. (IIa), 135, 149, 1926.

<sup>3</sup> Auch hier ist wohl das besonders genaue Zutreffen der Geradendarstellung als ein Zufall anzusehen, da zu einer solchen Präzision die Meßgenauigkeit nicht ausreichen dürfte.



größer sein, je stärker der Krystall gestört ist. Dies sieht man sofort aus den Angaben von Flechsig über den Vergleich natürlicher und künstlicher Krystalle: Diese zeigen weit größere Abweichungen vom  $\sqrt{T}$ -Gesetz als jene. Infolge der größeren räumlichen Schwankung zeigen die künstlichen Krystalle größere Bandenbreiten und geringere Breitenzunahme.

Die interessantesten Objekte sind aber wohl die von Lorenz untersuchten Alkalihalogenidphosphore, bei welchen wohl besonders günstige Bedingungen für das Zutreffen der Theorie vorliegen. Leider konnten die Absorptionskurven bisher nur mit einem Linienspektrum als Lichtquelle aufgenommen werden, so daß die Fehlergrenzen für

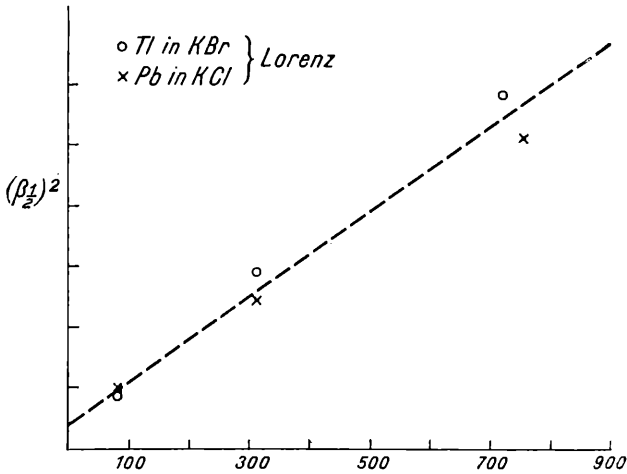


Fig. 6.

die Bandenbreiten sowohl als auch für die Bandenhöhen recht weit sein dürften.

Fig. 6 zeigt zunächst das Quadrat der Bandenbreite als Funktion von  $T$  (als Maß der Breite wurden hier direkt die von Lorenz angegebenen Halbwertsbreiten benützt). Innerhalb der Fehlergrenzen scheint das  $\sqrt{T}$ -Gesetz recht gut erfüllt zu sein. Wenn die Abweichungen als reell angesehen werden sollen, so scheinen die Meßpunkte auf nach oben konvexen Kurven zu liegen. Um dies zu kontrollieren, wurde unter der Annahme, daß die von Lorenz gezeichneten Absorptionskurven richtig seien, auch die reduzierten Bandenbreiten bestimmt (wieder für konstante Kurvenfläche). Fig. 7 stellt zunächst wieder  $\beta'^2$  als Funktion von  $T$  dar. Es zeigt sich hier wieder deutlich dasselbe Vorzeichen der Krümmung. Dies entspricht aber gerade dem in § 10 erhaltenen Resultat und man wird hier eher geneigt sein, die Abweichung vom  $\sqrt{T}$ -Gesetz durch die Heranziehung der zweiten Näherung zu erklären (siehe Fig. 8), als durch die Verallgemeinerung der ersten. Wir werden also auch eine

erfolgen sollten, wäre eher eine Proportionalität mit  $T$  statt mit  $\sqrt{T}$  zu erwarten. Bei sehr tiefen Temperaturen, bei denen die klassische Energieverteilung versagt, sind gleichfalls Abweichungen von der entwickelten Theorie, im besonderen auch in der Bandenform, zu vermuten.)

Der Vergleich mit der Erfahrung zeigt innerhalb der notwendigen Grenzen ein weitgehendes Zutreffen der aufgestellten Regeln für die Bandenbreiten und ein um so besseres Zutreffen des  $\sqrt{T}$ -Gesetzes, je besser seine Voraussetzungen erfüllt sind. Seine theoretischen Verallgemeinerungen, beziehungsweise die zweite Näherung liefern in den entsprechenden Fällen gleichfalls eine recht gute Darstellung der bisherigen Erfahrungen, welche leider zu einer exakten Prüfung kaum ausreichen. Jedenfalls kann die Theorie gut als Führer durch die vorhandene Erfahrung und vielleicht auch als Wegweiser zu weiterer Erforschung des Gebietes dienen.

---

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [138\\_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Urbach Franz

Artikel/Article: [Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung Nr. 234. Über die Absorptionsbanden fester Körper. 389-418](#)