Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

K. B. Akademie der Wissenschaften

zu München

1912. Heft III
November- und Dezembersitzung

München 1912
Verlag der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften
in Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth)

Über das Gesetz der Intensitätsverteilung innerhalb der Linien eines Gasspektrums.

Von **W. Voigt**, corresp. Mitglied.

Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dezember 1912.

1. Die theoretische Behandlung der Gesetze der Intensitätsverteilung innerhalb einer Spektrallinie hat anfangs[1]) an den Emissionsvorgang angeknüpft und dabei die einzelnen Emissionszentren (Elektronen oder Moleküle) als unabhängig behandelt. Als für die Intensitätsverteilung bestimmend wurden dabei zwei verschiedene Umstände in Rechnung gesetzt, einmal die Translationsbewegungen der Emissionszentren infolge der Temperatur, die zu einem Dopplereffekt Veranlassung gibt, sodann die Zusammenstöße, welche eine rein periodische Schwingung in den Zentren durch plötzliche Phasenänderungen unmöglich machen. Die Wirkung einer eigentlichen Dämpfung (durch die Ausstrahlung selbst oder eine Art Reibungskraft) ist, wie es scheint, weniger in Betracht gezogen worden.

Dagegen spielte die Berücksichtigung eigentlicher dämpfender Kräfte in der Theorie der Absorption die Hauptrolle, und es ist auffallend, daß an der Verschiedenheit der Gesetze für die Intensitätsverteilung, die auf den beiden Wegen über Emission und Absorption resultierten, nicht allzuviel Anstoß genommen zu sein scheint. Nach dem von mir wiederholt

[1]) Literatur bei H. Kayser, Spektroskopie, Bd. II. Leipzig 1902, p. 316 und 342 u. f. Besonders wichtig sind die Arbeiten von Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5), 34. 407, 1892, Scient. Papers III, 258 und A. A. Michelson, Astrophys. Journ. 2, 251, 1895. Neuestens auch O. Schönrock, Ann. d. Phys. 22, 209, 1907.

eingenommenen Standpunkt ist der letztere Weg an sich als der zuverlässigere zu betrachten, da in den emittierenden Körpern die Zentren sich einander bei ihren Schwingungen bis zu einem gewissen Grade gegenseitig anpassen müssen, und da diese Anpassung in den Absorptionsbetrachtungen von vornherein eingeführt wird.

Herr Lorentz[1]) hat in einer bedeutungsvollen Arbeit den einen der im Eingang genannten für die Intensitätsverhältnisse maßgebenden Umstand: die Wirkung der Zusammenstöße auf die Phasen in die Absorptionsgleichungen eingeführt. Er zeigt, daß diese Wirkung derjenigen einer mit der Geschwindigkeit proportionalen dämpfenden Kraft äquivalent ist, findet aber, daß in den Fällen der Absorption von Kohlensäure ($\lambda = 2{,}60\ \mu$) und von Natriumdampf ($\lambda = 0{,}589\ \mu$) die aus den Daten der kinetischen Theorie berechnete Stoßzahl viel zu gering ist, um die Beobachtungen zu erklären. Er folgert daraus, daß andere, wahrscheinlich innermolekulare Vorgänge von ungleich größerer Heftigkeit, als die der molekularen Stöße, existieren und u. U. optisch wirksam werden möchten.

Nun hat aber Herr Lorentz im Interesse der Einfachheit der Rechnung die Translationsbewegung der Emissions- resp. Absorptionszentren ignoriert. Da im hiesigen Institut von verschiedenen Seiten über die Intensitätsverteilung in Emissions- und Absorptionslinien gearbeitet ist, so schien es mir lohnend, eine Untersuchung darüber anzustellen, welchen Einfluß die Translationsbewegungen in Kombination mit den Zusammenstößen auf den Absorptionsvorgang haben. Eine solche Rechnung gebietet sich um so mehr, als man leicht überschlagen kann, daß unter häufig beim Experiment realisierten Bedingungen der Effekt der Translation denjenigen der Zusammenstöße weit übertrifft. Der Allgemeinheit halber ist bei den folgenden Entwicklungen neben diesen beiden Umständen zunächst auch noch eine dämpfende Reibungskraft (proportional mit der Geschwindigkeit der Oszillation) zugelassen; doch wird

[1]) H. A. Lorentz, Amsterd. Proc. 1906, p. 591.

bei den Anwendungen der allgemeinen Resultate zur Erklärung spezieller Tatsachen das Hauptgewicht auf die Frage gelegt werden, ob die Tatsachen sich ohne Heranziehung einer Reibungskraft erklären lassen.

2. Für die Behandlung der gleichzeitigen Einwirkung von Translationen und von Stößen lege ich die Vorstellung zu Grunde, daß die Elektronen je innerhalb einer homogenen, positiven Kugel beweglich sind, die ihrerseits im Molekül fest ist oder gar dasselbe direkt repräsentiert. Die Kugelzentra bewegen sich zwischen zwei Zusammenstößen geradlinig mit der Geschwindigkeit $V(u, v, w)$, die nach dem Maxwellschen Gesetz auf die Moleküle verteilt sein mag. $E(X, Y, Z)$ und $H(A, B, C)$ sind die in der Lichtwelle schwingenden Feldstärken; m sei die träge Masse, ε die Ladung des Elektrons, $\mathfrak{x}, \mathfrak{y}, \mathfrak{z}$ seien seine Koordinaten, $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \mathfrak{c}$ diejenigen des Zentrums der positiven Kugel. Es ist dann z. B.

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{a}_0 + ut, \quad \mathfrak{b} = \mathfrak{b}_0 + vt, \quad \mathfrak{c} = \mathfrak{c}_0 + wt.$$

Nehmen wir die elektrische Schwingung in der Welle der X-Achse parallel an, so sind die bezüglichen Bewegungsgleichungen für das Elektron:

$$\begin{aligned} m\mathfrak{x}'' + h(\mathfrak{x}' - \mathfrak{a}') + k(\mathfrak{x} - \mathfrak{a}) &= \varepsilon X_0 \\ m\mathfrak{y}'' + h(\mathfrak{y}' - \mathfrak{b}') + k(\mathfrak{y} - \mathfrak{b}) &= 0 \\ m\mathfrak{z}'' + h(\mathfrak{z}' - \mathfrak{c}') + k(\mathfrak{z} - \mathfrak{c}) &= 0; \end{aligned} \qquad 1)$$

dabei sind durch die Indizes (') die ganzen zeitlichen Änderungen der Koordinaten $\mathfrak{x}, \mathfrak{y}, \mathfrak{z}, \mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \mathfrak{c}$ angedeutet; X_0 bezieht sich auf den Ort des Elektrons; da wir aber die Elongation aus dem Kugelzentrum als klein gegen die Wellenlänge betrachten, so können wir es auch auf den Ort des Kugelzentrums beziehen.

Schreitet eine ebene homogene Welle parallel zur Z-Achse fort, so ist allgemein

$$X = Fe^{ip\left(t - \frac{z}{v}\right)}, \quad \frac{1}{v} = \frac{1 - i\varkappa}{\omega}. \qquad 2)$$

In der ersten Formel (1) ist aber spezieller

$$X_0 = Fe^{i\nu\left(t-\frac{\varepsilon}{o}\right)} = Fe^{i\nu\left(t-\frac{\varepsilon_0+wt}{o}\right)} = F_1 e^{i\nu_1 t},$$
$$F_1 = Fe^{-\frac{i\nu\varepsilon_0}{o}}, \qquad \nu_1 = \nu\left(1-\frac{w}{o}\right) = \nu(1-\beta\gamma), \tag{3}$$

wobei $\frac{V}{o} = \beta$ und $\cos(V_1 z) = \cos\vartheta = \gamma$ gesetzt ist.

Wir haben also, wenn wir

$$\mathfrak{x} - \mathfrak{a} = \xi, \quad \mathfrak{y} - \mathfrak{b} = \eta, \quad \mathfrak{z} - \mathfrak{c} = \zeta$$

setzen:

$$\begin{aligned} m\xi'' + h\xi' + k\xi &= \varepsilon F_1 e^{i\nu_1 t} \\ m\eta'' + h\eta' + k\eta &= 0 \\ m\zeta'' + h\zeta' + k\zeta &= 0. \end{aligned} \tag{4}$$

Diese Gleichungen werden integriert durch:

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{\varepsilon F_1 e^{i\nu_1 t}}{m(q_1 - i\nu_1)(q_2 - i\nu_1)} + C_1 e^{q_1 t} + C_2 e^{q_2 t} \\ \eta &= C_1' e^{q_1 t} + C_2' e^{q_2 t} \\ \zeta &= C_1'' e^{q_1 t} + C_2'' e^{q_2 t}, \end{aligned} \tag{5}$$

wobei

$$q_1 = i\sqrt{\frac{k}{m} - \frac{h^2}{4m^2}} - \frac{h}{2m}, \quad q_2 = -i\sqrt{\frac{k}{m} - \frac{h^2}{4m^2}} - \frac{h}{2m}$$

ist, und die C_1, C_2 Konstanten sind, die sich aus dem Zustand bestimmen, in dem sich im Zeitpunkt $t = t_0$ unmittelbar nach dem letztvergangenen Stoß das Elektron befand. Da weiter die Summe über die Wirkung sehr vieler Elektronen genommen werden wird, und da positive und negative Elongationen und Geschwindigkeiten nach dem Stoß als gleich wahrscheinlich gelten dürfen, so kann man von vornherein (wie auch Herr Lorentz[1]) tut) so rechnen, als ob direkt nach dem Stoß ξ, η, ζ, ξ', η', ζ' verschwänden. Hier resultiert, wenn $t - t_0 = T$ gesetzt wird:

[1]) H. A. Lorentz, l. c., p. 596.

$$\xi = \frac{\varepsilon F_1 e^{i\nu_1 t}}{m}\left\{\frac{1}{(q_1 - i\nu_1)(q_2 - i\nu_1)} + \frac{e^{(q_1 - i\nu_1)T}}{(q_1 - i\nu_1)(q_1 - q_2)} - \frac{e^{(q_2 - i\nu_1)T}}{(q_2 - i\nu_1)(q_1 - q_2)}\right\}, \qquad 6)$$

$$\eta = 0, \quad \zeta = 0.$$

Zu berechnen ist $\frac{\partial}{\partial t}\Sigma\varepsilon\xi$, die Summe Σ über alle Elektronen der Volumeneinheit erstreckt; wegen der Gleichwertigkeit der $+X$- und der $-X$-Richtung ist dabei $\frac{\partial}{\partial t}\Sigma\varepsilon\xi = \frac{\partial}{\partial t}\Sigma\varepsilon\mathfrak{x}$.

Bezeichnet N_v die Anzahl der Moleküle der Volumeneinheit mit Geschwindigkeiten zwischen V und $V + dV$, und τ deren mittlere freie Flugzeit, so ist die Anzahl derjenigen Moleküle, die zur Zeit t die Flugzeit T bis $T + dT$ hinter sich hat,

$$dN_v = N_v \frac{dT}{\tau} e^{-\frac{T}{\tau}}. \qquad 7)$$

Von diesen dN_v-Molekülen hat eine Flugrichtung innerhalb eines Elementarkegels $\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = -d\gamma\, d\varphi$ der Bruchteil

$$d'N_v = -dN_v \frac{d\gamma\, d\varphi}{4\pi} \qquad 8)$$

gehabt; die Summe $\Sigma\varepsilon\xi$ bedeutet also in Wahrheit eine über T, über V, über γ, über φ.

Dabei ist zu bedenken, daß die Differentiation $\frac{\partial}{\partial t}$ eine komplizierte Bedeutung dadurch besitzt, daß ξ durch (6) gar nicht als Funktion von t und z ausgedrückt ist, daß aber $\frac{\partial}{\partial t}$ die Differentiation bei konstantem z bezeichnet.

Um $\frac{\partial}{\partial t}$ zu berechnen, hat man sich zu denken, daß in jedes Element einer Wellenebene z, wo sich zur Zeit t das Zentrum einer bestimmten positiven Kugel mit einem Elektron (a) befindet, zur Zeit $t + \delta t$ das Zentrum einer anderen Kugel mit einem anderen Elektron (b) kommt. Dann gilt

$$\frac{\Sigma e\,\xi_b - \Sigma e\,\xi_a}{\delta t} = \frac{\partial}{\partial t}\Sigma e\,\xi. \qquad 9)$$

Nun muß das Zentrum einer positiven Kugel, das zur Zeit $t + \delta t$ die Koordinate $\mathfrak{c}$ hat, falls es mit der Geschwindigkeit $w \parallel z$ bewegt wird, zur Zeit t die Koordinate $\mathfrak{c} - w\,\delta t$ gehabt haben. Demgemäß hat obige Formel die Bedeutung

$$\Sigma \frac{e}{\delta t}\left[\xi\,(t + \delta t,\ \mathfrak{c} - w\,\delta t)_b - \xi\,(t,\ \mathfrak{c})_a\right] = \frac{\partial}{\partial t}\Sigma e\,\xi. \qquad 10)$$

Dabei können wir in der Differenz jederzeit zwei Kugeln mit derselben Flugdauer T in der Ebene z, mit derselben Größe und Richtung der Translationsgeschwindigkeit zusammenfassen. Demgemäß läßt sich die Klammer auch schreiben, indem man das konstant gehaltene Argument durch einen Index andeutet:

$$\frac{\partial \xi}{\partial_{\mathfrak{c}} t}\,\delta t - \frac{\partial \xi}{\partial_t \mathfrak{c}}\,w\,\delta t.$$

Nun enthält aber ξ die Argumente t und $\mathfrak{c}$ nur in der Verbindung $t - \frac{\mathfrak{c}}{o}$, es ist also

$$\frac{\partial \xi}{\partial_t \mathfrak{c}} = -\frac{1}{o}\frac{\partial \xi}{\partial_{\mathfrak{c}} t},$$

und wir erhalten schließlich aus (10)

$$\frac{\partial}{\partial t}\Sigma\varepsilon\,\xi = \frac{\partial}{\partial t}\Sigma\varepsilon\,\mathfrak{x} = \Sigma\varepsilon\left(1 + \frac{w}{o}\right)\frac{\partial \xi}{\partial_{\mathfrak{c}} t} = i\nu\Sigma\varepsilon(1 + \beta\gamma)\xi. \qquad 11)$$

Das Auftreten des Faktors $1 + \frac{w}{o}$ verifiziert sich leicht, wenn man ein durchsichtiges Medium, also ein reelles $o = \omega$, und daneben eine Translationsgeschwindigkeit $w = -\omega$ voraussetzt. Solche Elektronen geben keinen Beitrag zu $\frac{\partial}{\partial t}$. In der Tat hat ein von z um $+\delta z$ abliegendes Elektron eine um $\frac{\delta z}{\omega}$ frühere Phase; wenn also $\frac{\delta z}{\delta t} = \omega$ ist, ändert sich seine Phase während des Fluges gerade so, daß sie in z mit der dort vor δt herrschenden übereinstimmt.

Der Ausdruck (11) ist nun an der Stelle $\mathfrak{c} = z$ zu nehmen, es ist somit nach (2) und (3) in dem Ausdruck (6) für ξ jetzt $F_1 e^{i\nu_1 t}$ mit X zu vertauschen.

Die Grenzen für die noch auszuführenden Summen sind

$$0 < T < \infty, \quad 0 < \varphi < 2\pi, \quad -1 < \gamma < +1, \quad 0 < V < \infty.$$

Die ersten beiden Integrationen sind leicht zu bilden; wir schreiben das Resultat

$$\frac{\partial}{\partial t} \Sigma \varepsilon \mathfrak{x} = i \nu X J,$$

$$J = \frac{\varepsilon^2}{2m} \sum_v N_v \int_{-1}^{+1} \frac{(1+\beta\gamma)\, d\gamma}{\left(q_1 - i\nu(1-\beta\gamma) - \frac{1}{\tau}\right) \cdot \left(q_2 - i\nu(1-\beta\gamma) - \frac{1}{\tau}\right)}. \tag{12}$$

4. Nach den allgemeinen Gleichungen der Elektronentheorie der Dispersion und Absorption haben wir für die betrachtete Welle die Beziehungen

$$\frac{\partial X}{\partial t} + 4\pi \frac{\partial \Sigma \varepsilon \mathfrak{x}}{\partial t} = -c \frac{\partial B}{\partial z}, \qquad \frac{\partial B}{\partial t} = -c \frac{\partial X}{\partial z}, \tag{13}$$

somit also bei Einführung des komplexen Brechungsindex $\mathfrak{n}$

$$X(1 + 4\pi J) = \mathfrak{n} B, \quad B = \mathfrak{n} X$$

und

$$\mathfrak{n}^2 - 1 = 4\pi J. \tag{14}$$

Setzt man kurz

$$\frac{k}{m} = \nu_0^2, \quad \frac{h}{m} = \nu', \quad \sqrt{\nu_0^2 - \frac{1}{4}\nu'^2} = r, \quad \frac{1}{2}\nu' + \frac{1}{\tau} = \alpha, \tag{15}$$

so wird

$$J = \frac{\varepsilon^2}{4 i m r \nu^2} \sum_v \frac{N_v}{\beta} \left\{ (i(2\nu - r) + \alpha) \ln \frac{i(r - \nu(1-\beta)) - \alpha}{i(r - \nu(1+\beta)) - \alpha} \right.$$
$$\left. - (i(2\nu + r) + \alpha) \ln \frac{i(r + \nu(1-\beta)) + \alpha}{i(r + \nu(1+\beta)) + \alpha} \right\}. \tag{16}$$

Ist $\alpha = 0$, d. h., sieht man von Reibungskräften und von Zusammenstößen ab, so wird J reell; die Absorption ist dann auf die Gebiete beschränkt, wo (14) einen negativen Wert für $\mathfrak{n}^2$ liefert. Es ist bequem, diesen Grenzfall zu vermeiden.

Um die komplizierte Formel (16) für die Anwendung zu vereinfachen, wollen wir zunächst die Reibungskraft, also ν', gleich Null setzen. Hierdurch wird

$$\nu = \nu_0, \quad \alpha = \frac{1}{\tau}, \tag{17}$$

und α erhält die Bedeutung der mittleren Stoßzahl des Moleküles von der Geschwindigkeit V pro Zeiteinheit. Ferner beschränken wir uns auf die nächste Umgebung der Eigenfrequenz ν_0, setzen also

$$\nu = \nu_0 + \mu, \tag{18}$$

wobei μ klein neben ν_0 ist, und in mit α oder β multiplizierten Gliedern $\nu = \nu_0$.

Die Argumente der beiden Logarithmen werden hierdurch zu

$$\frac{i(\mu - \nu_0\beta) + \alpha}{i(\mu + \nu_0\beta) + \alpha} \quad \text{resp.} \quad \frac{i(2\nu_0 + \mu - \nu_0\beta) + \alpha}{i(2\nu_0 + \mu + \nu_0\beta) + \alpha};$$

dies zweite ergibt also (wegen des dominierenden $2\nu_0$) in der Umgebung der Eigenfrequenz ν_0, d. h. für μ nahe $= 0$, kein singuläres Verhalten. Das ganze zweite Glied ist dort überdies klein neben dem ersten und kann somit fortbleiben.

So erhalten wir, indem noch der Faktor $i(2\nu - \nu) + \alpha$ mit $i\nu_0$ vertauscht und $\nu_0\beta$ in β' abgekürzt wird, erheblich einfacher aus (16)

$$\mathfrak{n}^2 - 1 = 4\pi J = \frac{\pi\varepsilon^2}{m\nu_0}\sum_\nu \frac{N_\nu}{\beta'} ln \frac{\mu - \beta' - i\alpha}{\mu + \beta' - i\alpha}. \tag{19}$$

Zu der Formel (19) ist zunächst zu bemerken, daß sie im Grunde nicht so einfach, wie es den Anschein hat, $\mathfrak{n}^2 - 1$ bestimmt, denn das rechts auftretende

$$\beta' = \nu_0\beta = \nu_0\frac{V}{o} = \nu_0\mathfrak{n}\frac{V}{c} = \nu_0 n(1 - i\varkappa)\frac{V}{c}$$

enthält selbst noch den komplexen Brechungsindex $\mathfrak{n}$ in sich. Indessen hat dies praktisch geringe Bedeutung, da eine Vergleichung mit der Beobachtung in jedem Falle nur angenähert stattfinden kann. Es ist daher zulässig, in dem Ausdruck für β' das $i\varkappa$ neben Eins zu vernachlässigen und auch n mit Eins zu vertauschen, so daß dadurch wird

$$\beta' = \nu_0 \frac{V}{c}. \qquad 20)$$

Nun ist der negative imaginäre Teil von $\mathfrak{n}^2 - 1$ gleich $2 i n^2 \varkappa$, unter n den reellen Brechungsindex, unter $\varkappa$ den Absorptionsindex verstanden. Demgemäß ergibt sich

$$2 n^2 \varkappa = \frac{\pi \varepsilon^2}{m \nu_0} \sum_v \frac{N_v}{\beta'} \operatorname{arctg} \frac{2 \alpha \beta'}{\mu^2 + \alpha^2 - \beta'^2}. \qquad 21)$$

$n\varkappa$, der Absorptionskoeffizient, ist an sich Gegenstand der Beobachtung; überdies mißt auch das Produkt aus $n\varkappa$ in das normale Emissionsvermögen ε der schwarzen Ebene in den leeren Raum (bezogen auf die Farbe und die Temperatur, für welche $n\varkappa$ gilt) direkt die Emission einer dünnen Schicht des bez. Körpers in eine gleichartige Umgebung, — eine Größe, welche den Ausgangspunkt bildet für die Berechnung der Emission beliebig dicker Schichten[1]). Dabei ist für Dämpfe meist n mit Eins vertauschbar.

Man gelangt von der Formel (21) zu der älteren, bei einer bloßen Reibungskraft geltenden, indem man β' gegen Null konvergieren läßt und α mit $\frac{1}{2}\nu'$ vertauscht. Man sieht, daß die neue Formel sehr stark von der älteren abweicht. Der reelle Teil der Formel (19), welcher zu einem Ausdruck für $n^2(1-\varkappa^2)-1$ führt, zeigt ähnliche Abweichungen. Seine Untersuchung fällt außerhalb der in dieser Mitteilung verfolgten Ziele und bleibt einer anderen Publikation vorbehalten.

5. Es bleibt nun noch, um die Formel (21) gebrauchsfertig zu machen, die Summation über V auszuführen, wobei für α und für N_v die bekannten Ausdrücke zu setzen sind. Wegen der

[1]) W. Voigt, Gött. Nachr. 1911, p. 71; Ann. d. Phys. 39, 1381, 1912.

großen Komplikation derselben wollen wir uns zunächst damit begnügen, statt der nach dem Maxwellschen Gesetz variabeln Geschwindigkeit V ihren Mittelwert $\overline{V}$ zu benutzen. Dann wird N_v zu der Gesamtzahl N der Moleküle in der Volumeneinheit und a konstant, so daß resultiert

$$2\,n^2\varkappa = \frac{\pi\varepsilon^2 N}{m\,r_0\beta'}\operatorname{arctg}\frac{2\,a\beta'}{\mu^2+a^2-\beta'^2}. \qquad 22)$$

Wenn β' klein gegen a ist, d. h. die Wirkung der Translation klein gegen diejenige der Stöße, so kommt diese Formel wesentlich auf die bei Vernachlässigung der Translation geltende

$$n^2\varkappa = \frac{\pi\varepsilon^2 N a}{m\,r_0(\mu^2+a^2)} \qquad 23)$$

heraus. Ist β' hingegen merklich neben a, so gibt Formel (22) eine beträchtliche Verbreiterung der Absorptionsstreifen gegenüber (23). Für $a=\beta'$ z. B. nach (22)

$$2\,n^2\varkappa = \frac{\pi\varepsilon^2 N}{m\,r_0\,a}\operatorname{artg}\frac{2\,a^2}{\mu^2}. \qquad 24)$$

Während nach (23) $n^2\varkappa$ auf die Hälfte sinkt, wenn μ von 0 bis $\mu_1=a$ wächst, so sinkt es unter den gleichen Umständen nach (24) nur etwa auf den $0{,}7^{\text{ten}}$ Teil.

Der Gegensatz steigert sich, wenn a sogar klein ist gegen β', wie dies bei verdünnten Gasen zutrifft. Ist z. B. auch nur $\beta'=2\,a$, so resultiert unter den oben vorausgesetzten Umständen eine Abnahme auf den $0{,}9^{\text{ten}}$ Teil.

Für weitergehende numerische Verwertung der Formel (22) ist zu benutzen, daß, wenn nur eine Art von Molekülen vom Radius s vorhanden ist, a gegeben wird durch

$$a = \pi N s^2 \overline{V}\sqrt{2}. \qquad 25)$$

Bei Kohlensäure[1]) ist bei 0^0 C $\overline{V}=3{,}6.10^4$, ferner bei Atmosphärendruck $\pi N s^2 = 1{,}08.10^5$. Angewendet auf den

[1]) Die Zahlwerte sind entnommen aus O. E. Meyers Kinetischer Theorie der Gase. Breslau 1899.

von Ångström untersuchten und von Lorentz diskutierten Absorptionsstreifen bei $\lambda = 2{,}6.10^{-4}$ ($\nu_0 = 7.10^{14}$) wird dann hier

$$a = 5{,}5.10^{9}, \qquad \beta' = 8{,}4.10^{8}.$$

Ferner entspricht einem Zuwachs der Wellenlänge um $\delta\lambda$ ein μ, gegeben durch

$$7.10^{14} \cdot \frac{\delta\lambda}{\lambda} = \mu.$$

Wenn also Ångström eine Abnahme der Absorption vom Maximum auf die Hälfte innerhalb der Breite $0{,}3.10^{-4}$ beobachtet hat, so würde dies $\mu_1 = 0{,}8.10^{14}$ verlangen. Die Rechnung ergibt, daß nach der Formel (22) $\mu_1 = 0{,}6.10^{10}$, also viel kleiner werden würde. Der Einfluß der Translationsbewegung ist in diesem Falle ganz unbedeutend, denn zu einem ganz ähnlichen Verhältnisse gelangt Herr Lorentz bei deren Vernachlässigung.

Immerhin könnte man die Kraft dieses Widerspruches schwächen durch die Bemerkung, daß über die Konstitution des bez. Absorptionsstreifens gar nichts bekannt ist, daß derselbe z. B. die Anhäufung sehr vieler sehr schmaler Streifen darstellen könnte, wie man dergleichen in den Bandenspektren direkt nachweisen kann.

Solche Möglichkeiten werden nahegelegt durch die Tatsache, daß in anderen Fällen die Formel (22) sich mit der Erfahrung unschwierig in Einklang bringen zu lassen scheint.

6. Über die Konstitution einer durch einen Metalldampf gefärbten Flamme wird man sich nach der Gesamtheit der Erfahrungstatsachen die Vorstellung machen dürfen, daß einer sehr großen Anzahl von Molekülen der Verbrennungsprodukte des Gases eine relativ kleine Zahl von Metallatomen gegenübersteht, und daß unter diesen wieder nur ein Bruchteil — wahrscheinlich die mit den größten Geschwindigkeiten behafteten — sich in dem Zustand befindet, in dem sie emittieren und absorbieren. Wir können demgemäß in erster Annäherung die wechselseitigen Stöße zwischen den Metallatomen vernach-

lässigen und die Stoßzahl a nur auf die Stöße der Metallatome gegen die Moleküle der Verbrennungsprodukte deuten.

Als Verbrennungsprodukte der Bunsenflamme betrachten wir in erster Linie Kohlensäure und Wasserdampf, deren Molekulargewichte so wenig voneinander abweichen, daß wir das Mittel aus beiden benutzen können. Es ist dann für a die Formel heranzuziehen

$$a = \pi s_1^2 N_1 \overline{V} \sqrt{\frac{M + M_1}{M_1}}, \qquad 26)$$

wobei s_1, N_1, M_1 sich auf die Verbrennungsprodukte, $\overline{V}$ und M aber auf das Metallatom beziehen.

$\pi N_1 s_1^2$ wird bei 0^0 C und Atmosphärendruck für ein Gemisch der genannten Dämpfe rund 10^5 zu setzen sein, bei der Temperatur von 1500^0 C der Bunsenflamme etwa $0{,}16.10^5$. Wählen wir als die Flamme färbendes Metall Natrium in Atomen, so können wir

$$\frac{M}{M_1} = \frac{23}{31} = 0{,}74$$

setzen, dazu $\overline{V} = 1{,}2.10^5$. Ferner ist für die D-Linien $\nu_0 = 3{,}2.10^{15}$.

Hieraus folgt dann

$$a = 0{,}25.10^{10}, \qquad \beta' = 1{,}3.10^{10}.$$

Für $\mu = 0$ ergibt sich hieraus

$$\operatorname{arctg} \frac{2\,a\beta'}{a^2 - \beta'^2} = 2{,}8,$$

und

$$\operatorname{arctg} \frac{2\,a\beta'}{\mu_1^2 + a^2 - \beta'^2} = 1{,}4$$

liefert für die Halbwertsbreite $2\mu_1$ (die ich in meiner „Magnetooptik“ mit ν' bezeichne) den Wert $3{,}8.10^{10}$.

Die Beobachtungen[1]) Herrn Iwanows mit Bunsenflammen und mit geringer Dampfdichte haben für $2\mu_1 (= \nu')$ Werte von

[1]) K. Iwanow, Phys. Zeitschr. 13, 000, 1912.

der Ordnung 11.10^{10} geliefert. Man sieht also, daß man nur die mittlere Geschwindigkeit der emittierenden und absorbierenden Na-Atome gleich dem dreifachen des theoretischen Mittels für alle Atome zu setzen hätte, um eine Übereinstimmung zwischen Formel und Tatsachen herzustellen.

Es scheint übrigens, daß man zu einer solchen Annahme nicht einmal gezwungen ist. Herr Iwanow hat gefunden, daß auch bei der geringen Dampfdichte, welche ihm den Wert $2\mu_1 = 11.10^{10}$ ergeben hat, noch nicht ein konstanter Grenzwert der Halbwertsbreite $2\mu_1$ erreicht war (was obige Betrachtung offenbar voraussetzt), vielmehr $2\mu_1$ mit wachsender Dampfdichte beträchtlich wuchs. Dies deutet darauf hin, daß unter den Umständen der Beobachtung die Zusammenstöße zwischen den Na-Atomen noch nicht (wie oben angenommen), gegenüber denen von Na-Atomen und anderen Molekülen vernachlässigt werden durften, vielmehr bei ihrer Berechnung zu einem Glied von der Form (26) für a noch ein weiteres von der Form (25) zu fügen ist, welches die Anzahl N der (wirksamen) Na-Atome im Faktor enthält. Möglicherweise ist der Grenzwert $2\mu_1$ für unendlich dünnen Na-Dampf beträchtlich kleiner als 11.10^{10} und nicht gar weit von $3{,}8.10^{10}$ entfernt.

Wenn letzteres nicht stattfinden sollte, so würde allerdings anzunehmen sein, daß die absorbierenden und emittierenden Na-Atome eine größere mittlere Geschwindigkeit besitzen, als ihrem Molekulargewicht entspricht. Das könnte sich entweder so erklären, daß überhaupt nur die schnelleren Atome in dem bez. Zustand sind, oder aber, daß für die Na-Atome in der Flamme das thermodynamische Gleichgewicht mit den Molekülen der Verbrennungsgase nicht völlig hergestellt ist, sondern infolge spezieller chemischer Vorgänge ihre mittlere Geschwindigkeit etwas größer ist als die thermodynamisch berechnete.

Für ein hochverdünntes Gas wird a sehr klein gegen β, sein, sonach für $\mu = 0$ merklich gelten

$$\operatorname{arctg} \frac{2\alpha\beta'}{\alpha^2 - \beta'^2} = \pi = 3{,}14.$$

Die halbe Halbwertsbreite μ_1 ist dann genügend genau durch β' gegeben. Für Wasserstoff erhält man so

$$2\mu_1 = 3{,}4.10^{10}\sqrt{\frac{\vartheta}{\vartheta_0}},$$

wobei ϑ die Temperatur des emittierenden Gases und $\vartheta_0 = 273$ ist. Bei Beobachtungen mit Geißler-Röhren sind bei der roten H-Linie Halbwertsbreiten in der Größenordnung von 0,1 A.E. gefunden worden[1]). Dem würde $2\mu_1 = 4{,}6.10^{10}$ entsprechen; man braucht also den emittierenden H-Atomen gar keine hohen Temperaturen beizulegen, um Übereinstimmung zu erhalten.

7. Um die Verschiedenheit der Geschwindigkeiten V der verschiedenen Moleküle zu berücksichtigen, ist in die Formel (20) zunächst das Maxwellsche Verteilungsgesetz einzuführen, d. h.

$$N_v = \frac{4N}{\sqrt{\pi}W^3} V^2 dV e^{-\frac{V^2}{W^2}} \qquad 27)$$

zu setzen, wobei W, die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, gegeben ist durch

$$\overline{V} = \frac{2W}{\sqrt{\pi}}, \qquad W^2 = \frac{\pi}{4}\overline{V}^2. \qquad 28)$$

Ferner ist für die Stoßzahl bei Annahme nur einer Molekülgattung zu setzen

$$a = \sqrt{\pi} N s^2 \left\{ W e^{-\frac{V^2}{W^2}} + \frac{2V^2 + W^2}{V} \int_0^{\frac{V}{W}} dx\, e^{-x^2} \right\}, \qquad 29)$$

oder in einer guten Annäherung auch

$$a = \pi N s^2 \sqrt{V^2 + \overline{V}^2}, \qquad 30)$$

in einer geringeren

$$a = \pi N s^2 \sqrt{V^2 + W^2}; \qquad 31)$$

[1]) H. Brotherus, Phys. Zeitschr. 12, 193, 1911. Andere Beobachtungen bei H. Buisson und Ch. Fabry, Journ. de Phys. (5) 2, 442, 1912.

ferner bleibt gültig

$$\beta' = \nu_0 \frac{V}{c}. \qquad 32)$$

Der auf diese Weise entstehende Ausdruck für $2 n^2 \varkappa$ ist höchst kompliziert und wohl nur auf graphischem Wege zu berechnen. Für die Einführung einer Annäherung setzen wir

$$\frac{V}{W} = y, \qquad a = a\sqrt{1+y^2} \qquad \beta' = by \qquad 33)$$

und erhalten so:

$$n^2 \varkappa = \frac{2\sqrt{\pi}\,\varepsilon^2 N}{m \nu_0 b} \int_0^\infty y e^{-y^2} dy \operatorname{arctg}\left(\frac{2 a b y \sqrt{1+y^2}}{\mu^2 + a^2 - (b^2 - a^2) y^2}\right). \qquad 34)$$

Wir wollen nur den Fall eines neben b sehr kleinen a näher verfolgen, der bei verdünnten Gasen realisiert ist. Es kann dann a^2 neben b^2 vernachlässigt werden, und wenn

$$\mu^2 + a^2 = b^2 z^2 \qquad 35)$$

gesetzt wird, so haben wir

$$n^2 \varkappa = \frac{\sqrt{\pi}\,\varepsilon^2 N}{m \nu_0 b} \int_0^\infty 2 y e^{-y^2} dy \operatorname{arctg}\left(\frac{2 a y \sqrt{1+y^2}}{b(z^2 - y^2)}\right). \qquad 36)$$

Im Grenzfall eines unendlich kleinen $\frac{a}{b}$ hat für $y < z$ der arctg den Wert Null, für $y > z$ den Wert π und die Integration liefert hier sehr einfach:

$$n^2 \varkappa = \frac{\sqrt{\pi^3}\,\varepsilon^2 N}{m \nu_0 b} e^{-z^2}, \qquad z^2 = \frac{\mu^2}{b^2}. \qquad 37)$$

Es ist bemerkenswert, daß die Formel (36) für $n^2 \varkappa$ auch in diesem Grenzfall, der nach S. 610 im allgemeinen eine gewisse Schwierigkeit bietet, einen Wert für $n^2 \varkappa$ liefert. Derselbe entspricht ersichtlich dem Resultat der Lord Rayleighschen Behandlung des Emissionsvorganges.

Ist $\frac{a}{b}$ sehr klein, aber endlich, so kommt eine Korrektion K hinzu, die darauf beruht, daß (besonders in unmittelbarer Umgebung von $z = y$) das Argument des arctg von Null abweicht. Diese Korrektion ist gegeben durch

$$K = \frac{\sqrt{\pi}\,\varepsilon^2 N}{m\,\nu_0 b}\left\{\int_0^z 2\,y\,e^{-y^2}\,dy\,\operatorname{arctg}\frac{2\,a\,y\sqrt{1+y^2}}{b\,(z^2-y^2)}\right.$$
$$\left. -\int_z^\infty 2\,y\,e^{-y^2}\,dy\,\operatorname{arctg}\frac{2\,a\,y\sqrt{1+y^2}}{b\,(y^2-z^2)}\right\}. \qquad 38)$$

Die Durchrechnung eines Beispieles (Wasserstoff unter $^1/_{100}$ Atmosphäre Druck, $a = 1{,}5.10^7$, $b = 1{,}45.10^{10}$) ergab mir, daß für nicht zu kleine z (z. B. $z > 1$) die beiden Integrale sich derartig kompensieren, daß man eine weitere Annäherung erhält, indem man

$$K = -\frac{\sqrt{\pi}\,\varepsilon^2 N}{m\,\nu_0 b}\int_z^\infty 2\,y\,dy\,e^{-y^2}\cdot\frac{2\,a}{b}$$
$$= -2\frac{\sqrt{\pi}\,\varepsilon^2 N a}{m\,\nu_0 b^2}\,e^{-z^2} \qquad 39)$$

setzt. Es würde dann werden

$$n^2\varkappa = \frac{\sqrt{\pi^3}\,\varepsilon^2 N}{m\,\nu_0 b}\,e^{-z^2}\left(1-\frac{2\,a}{\pi\,b}\right). \qquad 40)$$

Für kleinere z wird das Korrektionsglied etwas größer, für $z = 0$ etwa das 1,8 bis 2 fache. Im Exponenten ist innerhalb der hier benutzten Annäherung statt (35) zu schreiben $\frac{\mu^2}{b^2}$, so daß also in der schließlichen Formel

$$n^2\varkappa = \frac{\sqrt{\pi^3}\,\varepsilon^2 N}{m\,\nu_0 b}\,e^{-\frac{\mu^2}{b^2}}\left(1-\frac{2\,a\,p}{\pi\,b}\right), \qquad 41)$$

(wobei $1 < p < 2$ und vielleicht $p = 1 + e^{-\frac{\mu^2}{b^2}}$ gesetzt werden

darf) der Einfluß der Translation (in b) und der Zusammenstöße (in a) zum Ausdruck kommt.

Die Halbwertsbreite berechnet sich, wenn man die Formel (41) mit der bez. Bemerkung für $\mu = 0$ anwendet, durch $\left(\frac{\mu_1^2}{b^2}\right) (\geqq) 0{,}69$, $2\mu_1 (\geqq) 1{,}66.b$, wobei das Gleichheitszeichen verschwindendem a entspricht; bei Wasserstoff würde dies

$$2\mu_1 (\geqq) 2{,}4.10^{10} \sqrt{\frac{\vartheta}{\vartheta_0}}$$

ergeben. Es ist sehr auffallend, daß die Berücksichtigung der variabeln Geschwindigkeiten V den Wert gegen den S. 616 angegebenen nicht vergrößert, sondern verkleinert[1]); es spielen also bei dem speziellen Vorgang die bez. V kleineren Geschwindigkeiten in Summa eine größere Rolle als die größeren. Eine Übereinstimmung der Formel mit der Beobachtung würde verlangen, daß die Temperatur der emittierenden Wasserstoffmoleküle im Geißler-Rohr nur etwa 100° C wäre. —

Zu den vorstehenden speziellen Resultaten mag schließlich noch eine wichtige allgemeine Bemerkung gefügt werden.

Erstens sei betont, daß die durchgeführten Rechnungen über die Größe der Halbwertsbreite nur einen Teil der in den allgemeinen Formeln enthaltenen Aussagen veranschaulichen. Von wesentlichem Interesse ist außer jener Größe auch der Gesamtverlauf von $n\varkappa$ innerhalb einer Absorptionslinie. Die bez. Diskussion mag vertagt werden, zumal sie eine vorhergehende Vervollständigung des Beobachtungsmateriales erfordert. Bisher hat sich nach meinen Rechnungen die Unvereinbarkeit der älteren Formel mit der Beobachtung an Dämpfen und die Vereinbarkeit der neueren herausgestellt.

Ferner sei betont, daß die Halbwertsbreite $2\mu_1 (= \nu')$ einer Absorptions- oder Emissionslinie von der direkt wahrnehmbaren Gesamtbreite der bez. Linie ganz verschieden ist.

---

[1]) Gleiches findet übrigens Lord Rayleigh bei Behandlung der Emission. Scient. Papers III, 263.

Linien, denen die gleiche Halbwertsbreite entspricht, können ganz verschieden breit erscheinen. Die Halbwertsbreite charakterisiert die Geschwindigkeit der Intensitätsänderung innerhalb einer Linie; die wahrgenommene Gesamtbreite hängt ganz wesentlich von der absoluten Intensität ab. So ist es also nicht ausgeschlossen, daß verschiedene Linien desselben Spektrums, obwohl nach Intensität und scheinbarer Gesamtbreite verschieden, doch eine gleiche Halbwertsbreite besitzen. Systematische Beobachtungen über diese Verhältnisse fehlen noch. Sollte ihre Durchführung innerhalb eines Spektrums auf verschiedene $2\mu_1$ führen, so würde dies im Kreise der hier verfolgten Annahmen auf verschiedene Molekülgattungen als Emissionszentren hinweisen. Andeutungen solcher Verhältnisse werden durch andersartige Beobachtungen bekanntlich bereits geliefert.

Göttingen, Anfang November 1912.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München

Jahr/Year: 1912

Band/Volume: 1912

Autor(en)/Author(s): Voigt Woldemar

Artikel/Article: Über das Gesetz der Intensitätsverteilung innerhalb der Linien eines Gasspektrums 603-620