

Theorie der Absorption und Fluorescenz.

Von

E. Lommel.

(Vorgetragen am 10. December 1877.)

Die Theorie der Absorption und Fluorescenz, welche in den folgenden Paragraphen entwickelt werden soll, ist in ihren wesentlichen Zügen die nämliche, welche ich in einer früheren Veröffentlichung*) als mehr populär gehaltene Skizze bereits mitgetheilt habe. Es handelt sich hier wie dort um die Aufgabe, die Bewegung eines Körpertheilchens (Atoms) zu bestimmen, das, während es nach einer Gleichgewichtslage hinstrebt, von einem periodischen Impulse ergriffen wird. Die gegenwärtige Behandlung dieser Aufgabe unterscheidet sich von der früheren in zwei Punkten. Nämlich erstens dadurch, dass die zu Grunde liegende Bewegungsgleichung durch Hinzufügung eines Gliedes, welches einen der Geschwindigkeit proportionalen Widerstand ausdrückt, eine allgemeinere Gestalt erhielt; die Einführung eines solchen Widerstandes involvirt offenbar keine neue Hypothese; sie muss vielmehr, da das Vorhandensein eines Widerstandes der allgemeinere in der Natur gewöhnlich vorkommende Fall ist, angesehen werden als Beseitigung der bisher üblichen Hypothese, dass dieser Widerstand ausser Acht gelassen werden dürfe. Zweitens unterscheidet sich die gegenwärtige Darstellung von der früheren dadurch, dass ein Princip, welches in der Akustik allgemein und ausdrücklich anerkannt ist, und in der Optik bisher wohl ebenso allgemein aber stillschweigend angenommen wurde, nämlich der Satz: „Homogenes Licht besteht aus einfachen pendelartigen Schwingungen“, zur Interpretation der Ausdrücke herangezogen wird.

*) Sitzungsberichte 3. Heft. S. 39. Pogg. Ann. Bd. 143. S. 26.

Der Hypothesen, welche unserer Theorie zu Grunde liegen, sind überhaupt nur wenige, und darunter keine, welche für diese Theorie speciell aufgestellt wäre, sondern nur solche, welche auch sonst in der Wissenschaft allgemein anerkannt sind.

Vor allem wird an der Anschauung festgehalten, dass die schwingenden Bewegungen, welche die Absorption und die Fluorescenz verursachen, innerhalb des Moleküles sich vollziehen, oder, nach der früher von mir gebrauchten Bezeichnung, intramolekulare sind. Unter „Molekül“ wird im Sinne der Chemie eine aus Atomen von bestimmter Natur und Anzahl gesetzmässig aufgebaute Atomgruppe verstanden, in welcher jedem Atom eine bestimmte Gleichgewichtslage angewiesen ist, um welche es zu schwingen vermag.

Es wird endlich vorausgesetzt, dass jedes Atom nach seiner Gleichgewichtslage hingezogen werde mit einer Kraft, welche ausdrückbar sei durch eine nach steigenden Potenzen der Verschiebung entwickelbare Function der letzteren, die in der Gleichgewichtslage selbst zu Null wird. Wenn, entgegen der gewöhnlichen Behandlungsweise, welche sich unter der Annahme verschwindend kleiner Schwingungen auf die Berücksichtigung der ersten Potenz der Verschiebung beschränkt, auch noch deren zweite Potenz mit in Rechnung gezogen wird, so wird auch hiemit keine neue Hypothese aufgestellt, sondern nur eine Beschränkung, welche der vollständigen Hypothese gewöhnlich auferlegt wird, theilweise beseitigt.

1. Ein Körperatom von der Masse m befinde sich zur Zeit t im Abstände x von seiner Gleichgewichtslage, und werde nach dieser hingezogen mit einer Kraft, welche als Function dieses Abstandes ausgedrückt sei durch die Reihe

$$- Ax - Bx^2 - Cx^3 - \dots$$

Das Körpertheilchen sei ferner einem seiner Geschwindigkeit proportionalen Widerstand $- K \frac{dx}{dt}$ ausgesetzt, und empfangе ausserdem noch einen periodischen Impuls $- F \sin qt$. Die Gleichung seiner Bewegung lautet alsdann:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = - K \frac{dx}{dt} - Ax - Bx^2 - Cx^3 - \dots - F \sin qt$$

oder, wenn wir

$$\frac{K}{m} = 2k, \quad \frac{A}{m} = p^2, \quad \frac{B}{m} = b\varepsilon, \quad \frac{C}{m} = c\varepsilon^2, \quad \frac{F}{m} = f$$

setzen, wo unter ε eine kleine Grösse verstanden wird, durch deren Verschwinden die Aufgabe auf den gewöhnlich betrachteten Fall unendlich kleiner Schwingungen reducirt wird, folgendermassen:

$$1) \quad \frac{d^2x}{dt^2} + 2k \frac{dx}{dt} + p^2x + b\varepsilon x^2 + c\varepsilon^2 x^3 + \dots + f \sin qt = 0.$$

2. Um diese Gleichung näherungsweise zu integriren, setzen wir

$$x = x_0 + \varepsilon x_1 + \varepsilon^2 x_2 + \dots,$$

ordnen nach Potenzen von ε , und machen die Coefficienten dieser Potenzen einzeln der Null gleich. Wir erhalten so zur Bestimmung der Functionen $x_0, x_1 \dots$ die linearen Differentialgleichungen:

$$2) \quad \begin{cases} \frac{d^2x_0}{dt^2} + 2k \frac{dx_0}{dt} + p^2x_0 + f \sin qt = 0 \\ \frac{d^2x_1}{dt^2} + 2k \frac{dx_1}{dt} + p^2x_1 + bx_0^2 = 0 \\ \frac{d^2x_2}{dt^2} + 2k \frac{dx_2}{dt} + p^2x_2 + 2bx_0x_1 + cx_0^3 = 0 \\ \dots \end{cases}$$

Wenn wir in Gleichung (1) bei der zweiten Potenz von x stehen bleiben und sonach die zweite und die höheren Potenzen von ε vernachlässigen, brauchen wir von den Gleichungen des Systems (2) nur die beiden ersten zu berücksichtigen. Die Integration derselben ergibt:

$$3) \quad x_0 = M \sin (qt - \alpha) + Ne^{-kt} \sin (rt + \psi)$$

$$4) \quad x_1 = -\frac{M^2b}{2} \left(\frac{1}{p^2} - \frac{\sin 2\beta}{4kq} \cos (2qt - 2\alpha - 2\beta) \right) \\ - \frac{N^2be^{-2kt}}{2} \left(\frac{1}{p^2} + \frac{\sin 2\gamma}{4kr} \cos (2rt + 2\psi - 2\gamma) \right) \\ + \frac{MNbe^{-kt}}{q} \left(\frac{\cos ((q-r)t - \alpha - \psi)}{q-2r} - \frac{\cos ((q+r)t - \alpha + \psi)}{q+2r} \right) \\ + N_1e^{-kt} \sin (rt + \psi_1),$$

wo N, N_1, ψ, ψ_1 willkürliche Constante sind, die übrigen eingeführten Grössen aber die folgende Bedeutung haben:

$$5) \quad \begin{cases} M = -\frac{f \sin \alpha}{2kq}, & r = \sqrt{p^2 - k^2}, \\ \operatorname{tg} \alpha = \frac{2kq}{p^2 - q^2}, \quad \operatorname{tg} 2\beta = \frac{4kq}{p^2 - 4q^2}, \quad \operatorname{tg} 2\gamma = \frac{4kr}{3p^2 - 4k^2}. \end{cases}$$

3. Der Ausdruck für x_1 verliert seine Geltung, sobald $q = 2r$ ist; in diesem Falle hat man die Integrale:

$$3a) \quad x_0 = M \sin (2rt - \alpha) + Ne^{-kt} \sin (rt + \psi)$$

$$4a) \quad x_1 = -\frac{M^2 b}{2} \left(\frac{1}{p^2} - \frac{\sin 2\beta}{8kr} \cos (4rt - 2\alpha - 2\beta) \right) \\ - \frac{N^2 b e^{-2kt}}{2} \left(\frac{1}{p^2} + \frac{\sin 2\gamma}{4kr} \cos (2rt + 2\psi - 2\gamma) \right) \\ - \frac{MN b e^{-kt}}{2r^2} \left(\frac{1}{4} \cos (3rt - \alpha + \psi) + \frac{1}{2} \cos (rt - \alpha - \psi) \right. \\ \left. + rt \sin (rt - \alpha - \psi) \right) + N' e^{-kt} \sin (rt + \psi'),$$

worin

$$5a) \quad \begin{cases} M = -\frac{f \sin \alpha}{4kr}, & r = \sqrt{p^2 - k^2}, \\ \operatorname{tg} \alpha = -\frac{4kr}{3p^2 - 4k^2}, \quad \operatorname{tg} 2\beta = -\frac{8kr}{15p^2 - 16k^2}, \\ \operatorname{tg} 2\gamma = \frac{4kr}{3p^2 - 4k^2} = -\operatorname{tg} \alpha \end{cases}$$

zu nehmen ist.

4. Für $k = 0$ gestaltet sich die Auflösung im Allgemeinen wie folgt:

$$3a) \quad x_0 = M \sin qt + N \sin (pt + \psi)$$

$$4a) \quad x_1 = -\frac{M^2 b}{2} \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{p^2 - 4q^2} \cos 2qt \right) \\ - \frac{N^2 b}{2} \left(\frac{1}{p^2} + \frac{1}{3p^2} \cos (2pt + 2\psi) \right) \\ + \frac{MN b}{q} \left(\frac{\cos ((q - p)t - \psi)}{q - 2p} - \frac{\cos ((q + p)t + \psi)}{q + 2p} \right) \\ + N' \sin (pt + \psi'),$$

wo

$$5a) \quad M = -\frac{f}{p^2 - q^2}$$

ist. Diese Auflösung wird aber unzulässig in drei Fällen, nämlich für $q = 2p$, für $q = \frac{1}{2}p$ und für $q = p$.

Wenn $q = 2p$ ist, hat man zu nehmen:

$$3\beta) \quad x_0 = \frac{f}{3p^2} \sin 2pt + N \sin (pt + \psi)$$

$$4\beta) \quad x_1 = -\frac{f^2b}{18p^4} \left(\frac{1}{p^2} + \frac{1}{15p^2} \cos 4pt \right) \\ - \frac{N^2b}{2} \left(\frac{1}{p^2} + \frac{1}{3p^2} \cos (2pt + 2\psi) \right) \\ - \frac{Nfb}{6p^4} \left(\frac{1}{4} \cos (3pt + \psi) + \frac{1}{2} \cos (pt - \psi) \right. \\ \left. + pt \sin (pt - \psi) \right) + N' \sin (pt + \psi').$$

Wenn $q = \frac{1}{2}p$, gelten folgende Werthe:

$$3\gamma) \quad x_0 = -\frac{4f}{3p^2} \sin \frac{1}{2}pt + N \sin (pt + \psi)$$

$$4\gamma) \quad x_1 = -\frac{8f^2b}{9p^6} (1 - \frac{1}{2}pt \sin pt) \\ - \frac{N^2b}{2} \left(\frac{1}{p^2} + \frac{1}{3p^2} \cos (2pt + 2\psi) \right) \\ - \frac{16Nfb}{3p^4} \left(\frac{1}{3} \cos (\frac{1}{2}pt + \psi) + \frac{1}{5} \cos (\frac{2}{3}pt + \psi) \right) \\ + N' \sin (pt + \psi').$$

Für $q = p$ endlich ergeben sich die Integrale in folgender Gestalt:

$$3\delta) \quad x_0 = \frac{f}{2p} \cdot t \cos pt + N \sin (pt + \psi)$$

$$4\delta) \quad x_1 = -\frac{f^2b}{8p^4} \left(t^2 - \frac{2}{p^2} \left(\frac{t^2}{3} - \frac{26}{27p^2} \right) \cos 2pt + \frac{8t}{9p} \sin 2pt \right) \\ - \frac{N^2b}{2p^2} \left(1 + \frac{1}{3} \cos (2pt + 2\psi) \right) \\ + \frac{Nfb}{2p^3} \left(-t \sin \psi + \frac{1}{3}t \sin (2pt + \psi) + \frac{4}{9p} \cos (2pt + \psi) \right) \\ + N' \sin (pt + \psi').$$

5. Betrachten wir zunächst den letzten Fall, wo $k = 0$ und $q = p$ ist, so sehen wir schon in dem Ausdrucke x_0 (3δ) ein Glied

$$\frac{f}{2p} \cdot t \cdot \cos pt$$

aufzutreten, welches die Zeit t als Factor enthält. Dasselbe stellt eine schwingende Bewegung dar, deren Amplitude der Zeit proportional zunimmt, deren lebendige Kraft demnach ebenfalls mit der Zeit unaufhörlich wächst. Was aber das Körperatom an

lebendiger Kraft gewinnt, muss die an ihm vorüberziehende Wellenbewegung, von welcher es den periodischen Impuls $f \sin pt$ empfängt, an Energie verlieren. Diese Wellenbewegung wird daher, indem sie einen Theil ihrer Energie an die Körperatome abgibt, geschwächt, oder, wie man zu sagen pflegt, sie erleidet Absorption. Wir gelangen sonach zu dem Kirchhoff'schen Satz: Eine Wellenbewegung wird von einem Körper absorbirt, wenn ihre Periode derjenigen gleich ist, in welcher die Körperatome selbst zu schwingen vermögen.

Dieser aus dem Ausdruck x_0 hergeleitete Satz gilt, gleichviel ob wir nur die erste oder auch noch die zweite Potenz der Verschiebung x in Rechnung ziehen, nur dass im letzteren Fall auch die Bewegung x_1 zur Absorption ihren Beitrag liefert. Das im Ausdruck x_1 (4δ) enthaltene Glied

$$- \frac{N^2 b}{2p^2} \left(1 + \frac{1}{3} \cos (2pt + 2\psi) \right)$$

zeigt nämlich, dass das Körperatom auch in der Octave seines Grundtons zu schwingen fähig ist, und die übrigen Glieder lehren, dass auch diese Octave auf Kosten der einfallenden mit dem Grundton gleichgestimmten Welle an Energie gewinnt.

6. Wenn $q = 2p$ ist, tritt in dem Ausdruck x_1 (4β) das Glied

$$- \frac{Nfb}{6p^3} t \cdot \sin (pt - \psi)$$

auf, welches zeigt, dass auch eine Welle, deren Schwingungszahl doppelt so gross ist als die dem Grundton des Körpertheilchens eigenthümliche, von diesem absorbirt wird, indem sie eben diesen Grundton verstärkt.

Wir nennen diesen Vorgang, weil die Energie der Welle zur Verstärkung einer schwingenden Bewegung verwendet wird, deren Stimmung um eine Octave tiefer liegt als diejenige der Welle: „Absorption durch die nächsttiefere Octave.“

Wenn $q = \frac{1}{2}p$ ist, so folgt aus dem Gliede

$$\frac{4f^2 b}{9p^5} t \cdot \sin pt,$$

dass eine Wellenbewegung, deren Schwingungszahl halb so gross ist als diejenige des Grundtons, von

dem Körperatom ebenfalls absorbiert wird, indem sie wiederum dessen Grundton verstärkt.

Diesen Vorgang bezeichnen wir als „Absorption durch die nächsthöhere Octave“.

Wir stellen diese beiden Arten von Absorption als „indirecte Absorption“ der im vorigen Paragraphen betrachteten „directen Absorption“ gegenüber, welche letztere man auch als „Absorption durch Einklang“ bezeichnen könnte. Die indirecte Absorption wird, da sie lediglich durch den Einfluss der zweiten Potenz der Verschiebung bedingt ist, von der directen begreiflicher Weise an Intensität übertroffen.

7. Nachdem hiemit der Grenzfall $k = 0$ vorläufig erledigt ist, wenden wir uns zur Betrachtung des allgemeinen Falles (Gleichungen 3 und 4), wo k irgend einen positiven Werth hat, und bestimmen zunächst den Zuwachs an lebendiger Kraft, welchen die schwingende Bewegung des Atomhs während der Zeit t durch die Einwirkung des periodischen Impulses gewinnt. Dieser Zuwachs wird dargestellt durch den Ausdruck

$$\frac{m}{2} \left(\int_0^t \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 dt - \left[\int_0^t \left(\frac{dx}{dt} \right) dt \right]_{f=0} \right).$$

Es ist aber

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_0}{dt} + \varepsilon \frac{dx_1}{dt} + \varepsilon^2 \frac{dx_2}{dt} + \dots$$

folglich, wenn wir die mit höheren Potenzen von ε multiplicirten Glieder ausser Acht lassen

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = \left(\frac{dx_0}{dt} \right)^2 + 2\varepsilon \frac{dx_0}{dt} \cdot \frac{dx_1}{dt} + \varepsilon^2 \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2 + 2\varepsilon^2 \frac{dx_0}{dt} \frac{dx_2}{dt} + \dots$$

Berechnen wir nun obigen Ausdruck zuerst nur für das Glied $\left(\frac{dx_0}{dt} \right)^2$, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \int_0^t \left(\frac{dx_0}{dt} \right)^2 dt - \left[\int_0^t \left(\frac{dx_0}{dt} \right)^2 dt \right]_{f=0} &= \frac{1}{2} M^2 q^2 t \\ &+ \frac{1}{4} M^2 q \left(\sin (2qt - 2\alpha) + \sin 2\alpha \right) \\ &+ \frac{MNq(r(q-r) - k^2)}{(q-r)^2 + k^2} \left(\sin (\psi + \alpha) + e^{-kt} \sin ((q-r)t - \psi - \alpha) \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{MNkq^2}{(q-r)^2+k^2} \left(\cos(\psi + \alpha) - e^{-kt} \cos((q-r)t - \psi - \alpha) \right) \\
 & - \frac{MNq(r(q+r) + k^2)}{(q+r)^2+k^2} \left(\sin(\psi - \alpha) - e^{-kt} \sin((q+r)t + \psi - \alpha) \right) \\
 & - \frac{MNkq^2}{(q-r)^2+k^2} \left(\cos(\psi - \alpha) - e^{-kt} \cos((q+r)t + \psi - \alpha) \right).
 \end{aligned}$$

Im Vergleich mit dem ersten Gliede, welches der Zeit proportional zunimmt, können die übrigen Glieder, falls der Zeitraum t gross genug gedacht wird, ausser Acht gelassen werden. Nehmen wir vorläufig auch auf die mit den Potenzen von ϵ multiplicirten Glieder keine Rücksicht, so wird in erster Annäherung die Zunahme der lebendigen Kraft während der Zeit t dargestellt durch den Ausdruck

$$\frac{m}{4} M^2 q^2 t,$$

und die Zunahme während der Zeiteinheit

$$\frac{m}{4} M^2 q^2$$

kann als Mass der Absorption angesehen werden. Führen wir statt M seinen Werth aus (5) ein, so erhalten wir für die Grösse der molekularen Absorption den Ausdruck

$$6) \quad \frac{mf^2 \sin^2 \alpha}{16k^2},$$

welcher zeigt, dass die Absorption der Intensität der einfallenden Welle und der Grösse $\sin^2 \alpha$ direct, dem Quadrate des Widerstandscoefficienten $2k$ aber umgekehrt proportional ist.

8. Die Absorption erreicht ihren grössten Werth, wenn $\sin \alpha = 1$ oder $tg = \infty$ ist. Nun wird aber

$$tg \alpha = \frac{2kq}{p^2 - q^2}$$

unendlich, wenn $q = p$ ist, wobei zu bemerken ist, dass die Periode der Eigenschwingung des Atoms im gegenwärtigen allgemeinen Falle nicht mehr durch p , sondern durch $r = \sqrt{p^2 - k^2}$ (s. 5.) bestimmt wird. Wir gelangen daher zu folgendem Satz:

Das Maximum der (molekularen) Absorption findet statt, wenn $q = p$ ist, d. h. wenn die Schwingungszahl der einfallenden Welle gleich derjenigen ist, die dem Körperatom eigen wäre, falls dasselbe ohne Widerstand zu schwingen vermöchte.

Dieser Satz enthält den Kirchhoff'schen als speciellen Fall (für $k = 0$) in sich.

9. Die Absorption beschränkt sich jedoch nicht auf dieses Maximum, sondern erstreckt sich mit abnehmender Stärke nach Massgabe des Ausdrucks (6) noch zu beiden Seiten des Werthes $q = p$ auf grössere und kleinere Werthe von q . Man wird daher, wenn man durch den absorbirenden Körper gegangenes weisses Licht mittelst des Prismas zerlegt, an der entsprechenden Stelle des Spectrums einen Absorptionsstreifen erblicken, der um so breiter, verwaschener und weniger intensiv erscheint, je grösser der Widerstandcoefficient $2k$ ist, und dessen Intensitätsverhältnisse überhaupt durch den Ausdruck (6), wenn man ihn als Function von q betrachtet, dargestellt werden. Wir erhalten demnach ein Bild des Absorptionsstreifens, wenn wir den Ausdruck $\sin^2 \alpha$ als eine Curve verzeichnet denken, welche auf die Schwingungszahlen *) q als Abscissen bezogen ist. Man überzeugt sich leicht, dass diese Absorptionscurve nach der weniger brechbaren Seite hin steiler abfällt als nach der brechbareren. Je kleiner k wird, desto schmaler und schwärzer stellt sich der Absorptionsstreif dar, bis er sich in dem Grenzfalle $k = 0$ auf eine scharfe dunkle Linie reducirt.

10. Dass schmale dunkle Absorptionslinien nur bei gasförmigen Körpern beobachtet werden, feste und flüssige Absorbentien dagegen stets mehr oder weniger breite Absorptionsstreifen darbieten, würde sich demnach aus der Annahme erklären, dass innerhalb der Moleküle eines vollkommenen Gases die Schwingungen der Atome ohne Widerstand erfolgen, während sie innerhalb der Moleküle flüssiger und fester Körper einem, vielleicht durch die Cohäsionsverhältnisse bedingten, Widerstand unterworfen sind.

Wenn ein solcher Widerstand einwirkt, so ist, wie die Gleichung

$$r = \sqrt{p^2 - k^2}$$

*) Wir denken uns überhaupt in gegenwärtiger Abhandlung das Spectrum entlang einer nach den Schwingungszahlen getheilten Abscissenlinie aufgetragen. Diese Darstellung ist ebenso naturgemäss wie die nach Wellenlängen, hat aber gegenüber dieser den Vortheil, dass sie sich dem prismatischen Spectrum enger anschliesst.

zeigt, die Schwingungszahl des Eigentons des Atoms kleiner als diejenige der stärkstabsorbirten Welle. Obgleich daher diese Art der Absorption zwar nicht mehr „Absorption durch Einklang“ genannt werden kann, so behalten wir doch die Bezeichnung „directe Absorption“ für dieselbe bei, da die früher so bezeichnete (nach unserer soeben ausgesprochenen Ansicht nur bei Gasen vorkommende) Absorptionsart sich als Grenzfall ($k = 0$) an den gegenwärtigen allgemeineren Fall unmittelbar anschliesst.

11. Wenden wir uns nun zur Betrachtung derjenigen Theile des Energiezuwachses, welche mit den Potenzen von ϵ behaftet sind, so ergibt sich zunächst, dass die Glieder, welche aus der Integration der Geschwindigkeitsprodukte hervorgehen, sämmtlich von der Form derjenigen sind, welche wir oben in dem durch Integration von $\left(\frac{dx_0}{dt}\right)^2$ erhaltenen Ausdruck gegenüber dem mit t multiplicirten Gliede vernachlässigen durften; um so mehr dürfen daher die hier in Rede stehenden Theile neben diesem Gliede ausser Acht gelassen werden.

Dagegen liefert die Integration von $\left(\frac{dx_1}{dt}\right)^2$ noch das der Zeit proportionale Glied

$$\frac{m}{4} \cdot \frac{M^4 b^2 \epsilon^2 \sin^2 2\beta}{16k^2} \cdot t,$$

gegen welches die übrigen Glieder, die wiederum von der oben bezeichneten Beschaffenheit sind, vernachlässigt werden können, falls nicht etwa $q = 2r$ ist oder diesem Werthe nahekommt, ein Fall, der eine besondere weiter unten folgende Behandlung erfordert. Demnach muss, um eine zweite Annäherung zu erhalten, dem obigen Absorptionsausdruck $\frac{m}{4} M^2 q^2$ noch das Glied

$$7) \quad \frac{m}{4} \cdot b^2 \epsilon^2 \cdot \frac{M^4 \sin^2 2\beta}{16k^2}$$

hinzugefügt werden. Dasselbe bleibt im Vergleich mit jener ersten Annäherung im Allgemeinen sehr unbedeutend, und kann daher, wenn wir uns mit der Darstellung der directen Absorption in ihren Hauptzügen, wie sie oben gegeben wurde, begnügen wollen, unberücksichtigt bleiben.

12. Wenn $q = 2r$ ist, verliert die Gleichung (4) ihre Geltung und die Gleichung (4a) tritt an ihre Stelle. In dem Ausdrücke für x_1 begegnen wir jetzt dem Gliede

$$- \frac{MNb}{2r} e^{-kt} \cdot t \cdot \sin(rt - \alpha - \psi),$$

welches eine schwingende Bewegung darstellt, deren veränderliche Amplitude mit der Zeit bis zu einem bei $t = \frac{1}{k}$ erreichten Maximum anwächst. In dem Ausdrücke für $\frac{dx_1}{dt}$ erscheinen die entsprechenden Glieder

$$- \frac{MNb}{2} e^{-kt} \cdot t \cdot \left(\cos(rt - \alpha - \psi) - \frac{k}{r} \sin(rt - \alpha - \psi) \right),$$

welche, wenn man bei Berechnung des Integrales von $\left(\frac{dx_1}{dt}\right)$ alle Glieder ausser Acht lässt, welche Kreisfunctionen enthalten und daher, da sie bei wachsender Zeit bald positiv, bald negativ werden, eine dauernde Zunahme der Energie nicht bedingen können, einen Zuwachs der lebendigen Kraft während der Zeit t in folgender Form

$$8) \quad \frac{m}{4} b^2 \epsilon^2 \cdot \frac{M^2 N^2 p^2}{4r^2} \left(\frac{1}{4k^3} (1 - e^{-2kt}) - \frac{e^{-2kt}}{2k} \left(t^2 + \frac{t}{k} \right) \right)$$

ergeben. Da der eingeklammerte Ausdruck mit wachsender Zeit bis zu dem Grenzwerthe $\frac{1}{4k^3}$ fortwährend zunimmt, so zeigt dieses Glied die Absorption der Welle an, deren Schwingungszahl doppelt so gross ist als diejenige des wirklichen*) Grundtons des Körperatoms. Wir bezeichnen, im Anschluss an den bereits erwähnten Grenzfall, diesen Vorgang als „indirecte Absorption durch die nächstniedere Octave“.

13. Diese Absorption erstreckt sich jedoch nicht bloss auf diejenige Welle, für welche genau $q = 2r$ ist, sondern auch auf die beiderseits benachbarten, für welche q dem Werthe $2r$ nahe kommt. Ist diess nämlich der Fall, so darf bei Berechnung der zweiten Annäherung aus den allgemeinen Gleichungen (4) das Glied

*) Im Gegensatz zu dem „idealen“ Grundton p , den das Atom geben würde, wenn es ohne Widerstand schwingen könnte.

$$9) \quad \frac{m}{4} b^2 e^2 \cdot \frac{M^2 N^2}{2kq^2} \cdot \frac{(q-r)^2 + k^2}{(q-2r)^2} (1 - e^{-2kt}),$$

welches bei Betrachtung der directen Absorption ($q = p$) gegenüber den mit t proportionalen Gliedern ausser Acht gelassen wurde, nicht mehr vernachlässigt werden. Dasselbe nimmt bei wachsendem t bis zu einem Grenzwerthe zu, welcher um so beträchtlicher ausfällt, je mehr sich q von der einen oder der andern Seite her dem Werthe $2r$ nähert. Wir sehen daraus, dass auch die indirecte Absorption zu einem Absorptionsstreifen Anlass gibt, der um so breiter und verwaschener erscheint, je grösser k ist, sich für $k = 0$ dagegen zu einer schmalen Absorptionslinie zusammenzieht.

Von einer Absorption durch die nächsthöhere Octave dagegen kann, solange k einen merklichen Werth besitzt, nicht die Rede sein, da das oben bereits berechnete Glied der zweiten Annäherung (7), welchem im Grenzfall $k = 0$ diese Art von Absorption entspricht, weder für $q = \frac{1}{2}p$ noch für $q = \frac{1}{2}r$ zu einem Maximum wird.

14. Durch die absorbirte Wellenbewegung wird das Körperatom selbst in schwingende Bewegung versetzt oder seine bereits vorhandene Bewegung wird verstärkt. Es wird dadurch selbst zum Ausgangspunkt einer Wellenbewegung, die sich von ihm aus in das umgebende Mittel (in den Aether, wenn es sich um Licht handelt) fortpflanzt. Die schwingende Bewegung des Atoms wird, in erster Annäherung, dargestellt durch den Ausdruck

$$x_0 = M \sin (qt - \alpha) + Ne^{-kt} \sin (rt + \psi),$$

dessen zweites Glied

$$Ne^{-kt} \sin (rt + \psi)$$

die Eigenschwingung des Atoms repräsentirt, und nun zunächst betrachtet werden soll. Vermöge des Factors e^{-kt} wird diese Bewegung mit der Zeit immer schwächer, und verklingt um so rascher, je grösser k ist. Dieser Umstand berechtigt aber keineswegs zu der Annahme, dass diese Schwingung überhaupt nicht in die Erscheinung trete und deshalb ausser Acht gelassen werden dürfe.

Halten wir nun an dem Grundsätze fest, dass homogenes Licht nur durch einfache pendelartige Schwingungen hervorgebracht werde, so kann diese Schwingung mit veränderlicher Amplitude kein homogenes Licht darstellen.

Um sie in ihre homogenen Bestandtheile zu zerlegen, entwickeln wir den Faktor e^{-kt} nach dem Fourier'schen Lehrsatz, und erhalten

$$e^{-kt} = \frac{1 - e^{-ka}}{ka} + \frac{2k}{a} \left(\frac{1 + e^{-ka}}{k^2 + \left(\frac{\pi}{a}\right)^2} \cdot \cos \frac{\pi t}{a} + \frac{1 - e^{-ka}}{k^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2} \cos \frac{2\pi t}{a} + \frac{1 + e^{-ka}}{k^2 + \left(\frac{3\pi}{a}\right)^2} \cos \frac{3\pi t}{a} + \dots \right),$$

eine Entwicklung, welche für alle Werthe von t zwischen 0 und a , sowie an diesen Grenzen selbst giltig ist. Die Zerlegung der Eigenschwingung des Atoms in ihre einfach pendelartigen (homogenen) Bestandtheile ergibt sich demnach wie folgt:

$$\begin{aligned} & e^{-kt} \sin (rt + \psi) \\ &= \frac{1 - e^{-ka}}{ka} \left\{ \sin (rt + \psi) + \frac{1 + e^{-ka}}{1 - e^{-ka}} \cdot \frac{k^2}{k^2 + \left(\frac{\pi}{a}\right)^2} \sin \left(\left(r - \frac{\pi}{a} \right) t + \psi \right) \right. \\ & \quad + \frac{k^2}{k^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2} \sin \left(\left(r - \frac{2\pi}{a} \right) t + \psi \right) \\ & \quad + \frac{1 + e^{-ka}}{1 - e^{-ka}} \cdot \frac{k^2}{k^2 + \left(\frac{3\pi}{a}\right)^2} \sin \left(\left(r - \frac{3\pi}{a} \right) t + \psi \right) + \dots \\ & \quad + \frac{1 + e^{-ka}}{1 - e^{-ka}} \cdot \frac{k^2}{k^2 + \left(\frac{\pi}{a}\right)^2} \sin \left(\left(r + \frac{\pi}{a} \right) t + \psi \right) \\ & \quad + \frac{k^2}{k^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2} \sin \left(\left(r + \frac{2\pi}{a} \right) t + \psi \right) \\ & \quad \left. + \frac{1 + e^{-ka}}{1 - e^{-ka}} \cdot \frac{k^2}{k^2 + \left(\frac{3\pi}{a}\right)^2} \cdot \sin \left(\left(r + \frac{3\pi}{a} \right) t + \psi \right) + \dots \right\}. \end{aligned}$$

Der Ausdruck $e^{-kt} \sin (rt + \psi)$ gilt von $t = 0$ bis $t = \infty$, die Reihenentwicklung von $t = 0$ bis $t = a$. Letztere wird daher mit jenem vollkommen identisch, wenn wir a unendlich werden lassen. Um dieser Forderung zu genügen, setzen wir $\frac{\pi}{a} = \delta$, indem wir unter δ eine zum Verschwinden bestimmte Grösse

verstehen, und berücksichtigen, dass $\lim_{\delta \rightarrow 0} e^{-\frac{\pi k}{\delta}} = 0$ ist. Der obige Ausdruck nimmt alsdann folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned}
 10) \quad e^{-kt} \sin (rt + \psi) \\
 = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\delta}{\pi k} \left\{ \sin (rt + \psi) + \frac{k^2}{k^2 + \delta^2} \sin ((r - \delta)t + \psi) \right. \\
 + \frac{k^2}{k^2 + (2\delta)^2} \sin ((r - 2\delta)t + \psi) \\
 + \frac{k^2}{k^2 + (3\delta)^2} \sin ((r - 3\delta)t + \psi) + \dots \\
 + \frac{k^2}{k^2 + \delta^2} \sin ((r + \delta)t + \psi) \\
 + \frac{k^2}{k^2 + (2\delta)^2} \sin ((r + 2\delta)t + \psi) \\
 \left. + \frac{k^2}{k^2 + (3\delta)^2} \sin ((r + 3\delta)t + \psi) + \dots \right\},
 \end{aligned}$$

oder, wenn man sich an die Definition des bestimmten Integrales erinnert:

$$10a) \quad e^{-kt} \sin (rt + \psi) = \frac{k}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin ((r + z)t + \psi)}{k^2 + z^2} dz.$$

Die Schwingung $e^{-kt} \sin (rt + \psi)$ ist demnach gleichbedeutend mit einer Reihe von unendlich vielen pendelartigen Schwingungen mit unendlich kleinen Amplituden, deren Schwingungszahlen sich in stetiger Aufeinanderfolge der Schwingungszahl*) r zu beiden Seiten anschliessen, während die Amplituden von dieser mittleren „Hauptschwingung“ an nach beiden Seiten hin stetig abnehmen**).

*) Die Schwingungszahl ist eigentlich nicht r , sondern $\frac{r}{2\pi}$; wir erlauben uns aber der Kürze wegen, und da ein Missverständniss nicht zu besorgen ist, den Werth r selbst als Repräsentanten der Schwingungszahl zu gebrauchen.

**) Die Entwicklung (10), oder das bestimmte Integral (10a), scheint uns, als der analytische Ausdruck für ein continuirliches Spectrum für die theoretische Optik von hervorragender Wichtigkeit zu sein. Beide Formeln sind übrigens aus der Theorie der Fourier'schen Integrale hinlänglich bekannt.

Das von einem Körperatom, welches unter dem Einflusse eines Widerstandes schwingt, ausgestrahlte Licht ist demnach nicht homogen, sondern wird durch das Prisma in ein continuirliches Spectrum ausgebreitet, welches sich von der der Hauptschwingungszahl r entsprechenden Stelle aus nach beiden Seiten hin um so weiter ausdehnt, je grösser der Widerstandscoefficient k ist. Die Hauptschwingungszahl r liegt vermöge der Gleichung

$$r = \sqrt{p^2 - k^2}$$

stets tiefer als die Schwingungszahl p der stärksten Absorption, welche dem Atom, im Falle es ohne Widerstand schwingen könnte, eigen wäre.

15. Wir wenden diese Sätze zunächst an auf die Lichtentwicklung glühender Gase und Dämpfe, sei es dass dieselben in einer Flamme oder durch elektrische Entladungen oder auf irgend eine andere Art zum Leuchten gebracht werden. Denn auch auf diese Fälle, in welchen das Atom nicht durch einen periodischen Impuls, sondern durch andere Ursachen in Schwingung versetzt wird, gelten unsere Gleichungen, wenn man $f=0$ setzt, und die Eigenschwingung des Atoms wird auch hier durch $e^{-kt} \sin(rt + \psi)$ dargestellt.

Im vollkommenen Gaszustand, so haben wir oben angenommen, ist $k = 0$.

Wird daher ein vollkommenes Gas zum Selbstleuchten gebracht, so enthält sein Spectrum eine schmale scharfe helle Linie von der Schwingungszahl p .

Die Grösse dieser Schwingungszahl, also die Stelle der Linie im Spectrum, ist bedingt durch die Masse des Atoms und die Kraft, mit welcher dasselbe in der Entfernungseinheit nach seiner Gleichgewichtslage gezogen wird, also durch Grössen, welche vermöge des Baues und der Zusammensetzung des Moleküls, welchem das Atom angehört, ein für allemal gegeben sind; sie ist daher für das Molekül charakteristisch.

Entfernt sich das Gas von dem vollkommenen Gaszustande, indem seine Dichte oder sein Druck wächst, so wird der Widerstandscoefficient $2k$ merklich, und nimmt mit wachsender Verdichtung immer mehr zu. Alsdann folgt aus den obigen Sätzen:

Bei Vergrößerung der Dichte oder des Drucks eines Gases erleidet seine helle Spectrallinie eine Verbreiterung und gleichzeitige Verschiebung nach der weniger brechbaren Seite hin.

Diese Folgerung wird durch Beobachtungen, welche Herr J. J. Müller*) an den Dämpfen von Natrium, Lithium und Thallium sowie an Wasserstoffgas durchgeführt hat, ferner durch eine Beobachtung Zöllner's**) an Natriumdampf bestätigt.

Wächst die Dichte oder der Druck des Gases noch mehr, so dehnt sich sein Spectrum immer weiter aus und wird zu einem continuirlichen. Dieser Satz entspricht einer allgemein bekannten Thatsache.

Die Bewegungsgleichung (1), von welcher wir ausgingen, liefert nur eine einzige Hauptschwingung r oder p , und bezieht sich daher eigentlich nur auf solche Körper, welche im gasförmigen Zustande nur eine einzige helle Spectrallinie zeigen. Wir beschränken uns hier auf diesen einfachsten Fall, weil derselbe zur Darlegung der Theorie vollkommen ausreicht, und eine größere Allgemeinheit nur die Darstellung compliciren, für unsere gegenwärtige Absicht aber keinen wesentlichen Nutzen bringen würde. Die bisher aus dem einfachsten Fall gezogenen Folgerungen behalten nämlich auch dann ihre Giltigkeit, wenn das Atom mehrerer Hauptschwingungen fähig ist***).

Lassen wir daher die obigen Sätze auch für Körper gelten, welche im vollkommenen Gaszustande eine beliebige Anzahl heller Spectrallinien darbieten, so erkennen wir, dass das Linienspectrum eines Gases, indem sich dieses von dem Zustande der Vollkommenheit entfernt, durch Verbreiterung und Abwärtsschiebung der Linien in ein Bandenspectrum und endlich durch Zusammen-

*) Pogg. Ann. Bd. CL. S. 313.

**) Pogg. Ann. Bd. CXLII. S. 109.

***) Wenn das Molekül aus n Atomen besteht, so werden die Bewegungen seiner Atome durch $3n$ Differentialgleichungen bestimmt, und die Schwingungszahlen r , deren jedes Atom fähig ist, ergeben sich als die Wurzeln einer algebraischen Gleichung vom $3n$ ten Grade. Wir behalten uns vor, einen solchen allgemeineren Fall in einer späteren Arbeit eingehender zu behandeln.

fliessen der immer breiter werdenden Banden in ein continuirliches Spectrum übergeht.

16. Werden die Atome eines Körpers durch den periodischen Impuls einer einfallenden Lichtwelle zum Selbstleuchten gebracht, so nennen wir diesen Leuchtprocess **Fluorescenz**.

Dieser Vorgang, soweit er von dem Gliede $e^{-kt} \sin(rt + \psi)$ abhängt, charakterisirt sich nach den vorausgegangenen Entwicklungen wie folgt:

Die einfallende Welle erleidet directe Absorption, welche sich im Spectrum des hindurchgegangenen Lichtes durch einen Absorptionsstreifen kundgibt, dessen Maximum der Schwingungszahl p des „idealen“ Grundtons entspricht.

Durch die absorbirte Welle werden die Körperatome in schwingende Bewegung gesetzt, und strahlen nun Licht aus, dessen Hauptschwingungszahl r (der wirkliche Grundton) vermöge der Gleichung:

$$r = \sqrt{p^2 - k^2}$$

stets tiefer liegt als diejenige des Absorptionsmaximums.

Das ausgesendete Licht (Fluorescenzlicht) ist nicht homogen, sondern breitet sich zu beiden Seiten der Hauptschwingung r nach Massgabe der obigen Entwicklung (10 oder 10a) zu einem mehr oder weniger breiten continuirlichen Spectralstreifen (Fluorescenzspectrum) aus.

Da jeder absorbirte Strahl die Schwingung $e^{-kt} \sin(rt + \psi)$ hervorruft, so ergibt sich:

Jeder dem Absorptionsgebiet angehörige homogene Lichtstrahl erregt das ganze zusammengesetzte Fluorescenzspectrum.

Greifen daher — was bei allen bisher bekannten in diese Kategorie gehörigen fluorescirenden Substanzen wirklich der Fall ist, — Absorptionsgebiet und Fluorescenzspectrum eine Strecke weit übereinander, so erregt jeder in diese gemeinschaftliche Strecke fallende homogene Lichtstrahl nicht nur die Strahlen des Fluorescenzlichts, welche eine kleinere oder gleichgrosse, sondern auch diejenigen, welche eine grössere Schwingungszahl haben als er selbst.

17. Fluorescenzspectrum und Absorptionsstreif stehen unter sich im innigsten und nothwendigen Zusammenhange; jenes stellt die Lichtemission vor, zu welcher diese Absorption gehört. Der auf hellem Spectralgrunde hervortretende dunkle Absorptionsstreif kann demnach als die Umkehrung des Fluorescenzspectrums angesehen werden, wie die dunkle D-Linie die Umkehrung der hellen Natriumlinie ist; nur dass in jenem Falle mit der Umkehrung zugleich eine Verschiebung und eine Aenderung des Aussehens verknüpft ist. Die Breitenausdehnung und die Intensitätsvertheilung des Fluorescenzlichts und des Absorptionsstreifens befolgen nämlich ganz verschiedene von einander unabhängige Gesetze, welche resp. durch die Formeln (10a) und (6) ausgedrückt sind. Der Absorptionsstreif, obgleich als „Umkehrung“ des Fluorescenzspectrums aufzufassen, erscheint daher hinsichtlich jener Merkmale keineswegs als das blosse negative Gegenbild desselben, sondern behauptet seinen besonderen davon verschiedenen Charakter.

18. Wenn das betrachtete Atom nur einer einzigen Hauptschwingung r fähig ist, wird in dem Fluorescenzspectrum der Schwingungszahl r entsprechend nur ein Maximum und in dem zugehörigen Absorptionsgebiet bei der Schwingungszahl p nur ein Minimum der Intensität auftreten. Sind aber mehrere Hauptschwingungen $r, r', r'' \dots$ vorhanden, welche dem sichtbaren Theil des Spectrums angehören, so kann das Fluorescenzspectrum, welches jetzt als aus der Uebereinanderlagerung mehrerer nach dem Gesetze (10a) constituirter Spectren entstanden anzusehen ist, mehrere Maxima der Lichtstärke darbieten, welche aber im Allgemeinen weder in der Anzahl noch in der Lage mit den Schwingungszahlen $r, r', r'' \dots$ übereinstimmen werden, da ja an jeder Stelle des resultirenden Fluorescenzspectrums eine Intensität herrschen muss, welche gleich der Summe der daselbst sich übereinanderlegenden Componenten ist, und sonach die Maxima der Componenten verwischt und verschoben werden. Aehnliches gilt von dem zugehörigen Absorptionsgebiet, welches in diesem Falle aus der Uebereinanderlagerung mehrerer Absorptionsstreifen resultirt, deren Maxima einzeln genommen den Schwingungszahlen $p, p', p'' \dots$ entsprechen würden. Eine Aehnlichkeit im Aussehen des Fluorescenzspectrums und des Absorptionsspectrums wird hier noch weniger zu erwarten sein als in dem oben betrachteten einfachsten

Fall. Es können z. B. in dem Fluorescenzspectrum mehrere Maxima und Minima der Helligkeit wahrnehmbar sein, während das zugehörige Absorptionsgebiet entsprechende Intensitätswechsel nicht erkennen lässt, und umgekehrt.

19. Um die Intensität des von dem schwingenden Atom ausgestrahlten Fluorescenzlichts auszudrücken, bestimmen wir die willkürlichen Constanten N und ψ aus der Bedingung, dass das Atom zur Zeit $t = 0$ sich in seiner Gleichgewichtslage in Ruhe befinde. Aus den beiden Bedingungsgleichungen

$$[x_0]_0 = 0 \quad \text{und} \quad \left[\frac{dx_0}{dt} \right]_0 = 0,$$

d. i.

$$M \sin \alpha - N \sin \psi = 0$$

$$Mq \cos \alpha + N(r \cos \psi - k \sin \psi) = 0$$

ergibt sich aber

$$N^2 r^2 = M^2 (q^2 - 2kq \sin \alpha \cos \alpha + (p^2 - q^2) \sin^2 \alpha)$$

wo $N^2 r^2$ als Mass der Intensität der durch den periodischen Impuls hervorgerufenen Eigenschwingung zu betrachten ist. Vermöge der Relation

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{2kq}{p^2 - q^2}$$

ist aber

$$(p^2 - q^2) \sin^2 \alpha - 2kq \sin \alpha \cos \alpha = 0.$$

Wir finden demnach:

$$11) \quad N^2 r^2 = M^2 q^2,$$

und gelangen also zu folgendem aus der Erfahrung bekannten Satz: Die Intensität des durch irgend einen homogenen Strahl hervorgerufenen Fluorescenzlichts ist proportional der Energie, mit welcher derselbe absorbiert wird.

20. Wir wollen nun annehmen, dass das Körperatom ausser der Schwingung r , welche dem sichtbaren Spectrum angehört und durch directe Absorption zu dem Absorptionsstreifen Anlass gibt, von welchem bisher die Rede war, noch einer oder mehrerer Schwingungen $r_1, r_2, r_3 \dots$ fähig sei, welche in die nächsttiefere Octave des sichtbaren Spectrums fallen. Es werden alsdann vermöge der indirecten Absorption durch die nächsttiefere Octave entsprechende Absorptionsstreifen innerhalb des sichtbaren Spectrums auftreten.

Nun nehmen wir folgenden Satz zu Hilfe, welcher sich aus den mit (1) analogen allgemeineren Bewegungsgleichungen, die

im Falle des Vorhandenseins mehrerer Schwingungen gelten, analytisch beweisen lässt *).

Wenn ein Atom, welches mehrerer Schwingungen ($r, r_1, r_2, r_3 \dots$) fähig ist, durch (directe oder indirecte) Absorption in Bewegung gesetzt wird, so wird im allgemeinen nicht nur diejenige Schwingung wachgerufen, welche zu der betreffenden Absorption den nächsten Anlass gibt, sondern die übrigen Schwingungen, deren das Atom (oder das Molekül, dem es angehört) fähig ist, treten ebenfalls auf.

In dem gegenwärtig vorausgesetzten Fall ruft also der direct absorbirte Strahl p nicht nur die sichtbare Schwingung r , sondern auch die unsichtbaren (ultrarothen) $r_1, r_2, r_3 \dots$ hervor; und der indirect absorbirte Strahl $2r_1$ weckt nicht nur die unsichtbare Schwingung r_1 , sondern nebst den unsichtbaren Schwingungen $r_2, r_3 \dots$ auch die sichtbare r .

Bei einem Körper von der vorausgesetzten Beschaffenheit erregt also jeder direct oder indirect absorbirte Strahl nach Massgabe seiner Absorptionsfähigkeit das nämliche (durch die Hauptschwingung r oder die Hauptschwingungen $r, r', r'' \dots$ charakterisirte) Fluorescenzspectrum hervor.

Projicirt man daher ein Sonnenspectrum auf die Oberfläche eines solchen Körpers, so zeigt dasselbe überall die nämliche Fluorescenzfarbe, und jede Stelle, auf welche ein Maximum der Absorption trifft, ist durch ein entsprechendes Maximum der Fluorescenz ausgezeichnet.

21. Werfen wir nun einen Rückblick auf das bisher Erkannte, so erhalten wir ein vollständiges und bis ins einzelne getreues Bild des Leuchtprocesses, welchen ich in mehreren vorausgegangenen experimentellen Arbeiten **) als Fluorescenz erster Art bezeichnet habe. Die Körper, welchen dieselbe rein und unvermischt eigen ist, bilden eine erste Klasse der fluorescirenden Substanzen. Zu ihr gehören, soweit bis jetzt bekannt ist, folgende Körper:

*) Dieser Beweis soll in einer späteren Abhandlung durchgeführt werden.

**) Pogg. Ann. Bd. CLIX. S. 514. — Sitzungsberichte Heft 8. S. 188. Heft 9. S. 196.

	Beginn der Fluorescenz im Spectrum.	Spectrum des Fluorescenz- lichts.	Maximum des Fluor- escenzlichts.	Absorptions- maximum.
1. Chlorophyll	28	26—40	30	32
2. Naphthalinroth	41	27—60	48	56
3. Brasileïn mit Soda	47	29—65	58	65
4. Purpurin mit Alaun	47	26—68	55	65
5. Safflorcarmin	48	32—69	58	70
6. Eosin	50	28—77	65	76
7. Purpurin, ätherische Lösung	55	30—75	65	74
8. Fluoresceïn	59	30—88	75	86
9. Uranglas	75	35—86	68	85

Die Substanzen sind nach dem Beginn der Fluorescenz im projecirten Spectrum oder dem Beginn des Absorptionsgebiets, welcher in der zweiten Columnne angegeben ist, geordnet. Die dritte Columnne enthält die Grenzen des Spectrums des Fluorescenzlichts. In der vierten Columnne ist die hellste Stelle des Fluorescenzspectrum, in der fünften die dunkelste Stelle des kräftigsten Absorptionsstreifens (bei sehr verdünnter Lösung) angegeben. Sämmtliche Zahlen beziehen sich auf die Bunsen'sche Spectroscop-Scala.

Um die vollständige Uebereinstimmung der Ergebnisse der Erfahrung mit unserer Theorie zu erkennen, genügt es, die Sätze, welche für die Körper dieser ersten Classe empirisch gefunden wurden, der Reihe nach aufzuzählen, und dieselben nur hie und da, wo es nöthig erscheint, mit Seitenblicken auf die Theorie begleiten.

1) Bei den Körpern der ersten Classe ruft jeder absorbirte homogene Lichtstrahl das ganze (zusammengesetzte) Fluorescenzspectrum hervor.

Diejenigen homogenen Strahlen, welche in die dem Fluorescenzspectrum und dem Absorptionsgebiet gemeinschaftliche Strecke fallen, erregen sowohl die Strahlen des Fluorescenzlichts, welche eine kleinere oder gleich-grosse, als auch diejenigen, welche eine grössere Schwingungszahl besitzen als der erregende Strahl.

2) Jeder dieser Körper ist durch einen sehr starken Absorptionsstreifen ausgezeichnet, welcher selbst bei sehr grosser Verdünnung, wenn die Absorption in den übrigen Theilen des Spectrums nicht mehr wahrnehmbar ist, noch sichtbar bleibt.

Nach der Theorie ist dieser Absorptionsstreif als durch directe Absorption entstanden anzusehen, und bildet in dem oben erläuterten Sinne die Umkehrung des Fluorescenzspectrums.

3) Die dunkelste Stelle dieses Absorptionsstreifs entspricht stets einer höheren Schwingungszahl als die hellste Stelle des Fluorescenzspectrums.

4) Ausser diesem Absorptionsstreifen findet noch eine schwächere Absorption statt, welche sich über den ganzen hinter ihm gelegenen brechbareren Theil des Spectrums bis ins Ultraviolett erstreckt.

Diese schwächere Absorption kann der Theorie zufolge zum Theil als indirecte Absorption durch die nächsttiefere Octave betrachtet werden.

5) Projicirt man das Spectrum auf die Oberfläche der Substanz, so erstreckt sich die Fluorescenz vom Beginne der Absorption an über den brechbareren Theil des Spectrums bis ins Ultraviolett. In diesem „fluorescirenden“ Spectrum entspricht jedem Maximum der Absorption ein Maximum der Fluorescenz, welches um so intensiver ist, je energischer die zugehörige Absorption ist.

Das intensivste Maximum der Fluorescenz entspricht stets dem Absorptionsstreifen, welchen wir als durch directe Absorption hervorgebracht ansehen.

6) Das fluorescirende Spectrum der Körper erster Classe ist überall gleichfarbig, abgesehen von jenen leichten Aenderungen der Nüance, welche durch die von der Substanz auf ihr eigenes aus dem Innern dringendes Fluorescenzlicht ausgeübte Absorption verursacht werden, und welche in der Abhandlung „über die Intensität des Fluorescenzlichts“ *) eingehender besprochen wurden. —

22. Die Fluorescenz erster Art kann nur bei solchen Körpern vorkommen, welche einen oder mehrere in den Bereich des sichtbaren Spectrums fallende Eigenschwingungen r , r' , r'' ... und in Folge dessen in demselben Bereiche einen oder mehrere durch directe Absorption entstandene Absorptionsstreifen (p , p' , p'' . . .) besitzen. Sie ist ein durch absorbirtes Licht hervorgerufenes Selbstleuchten der Körpermoleküle mit den ihnen ver-

*) Pogg. Ann. Bd. CLX. S. 75.

möge ihres innern Baues und ihrer äusseren gegenseitigen Verkettung eigenthümlichen Farbentönen. Die Zusammensetzung des Fluorescenzlichts erster Art ist demnach nur von der Natur des fluorescirenden Körpers, nicht aber von der Schwingungszahl des erregenden Lichtes abhängig.

Nun wollen wir zeigen, dass es noch eine Fluorescenz zweiter Art gibt, deren Farbenmischung nicht allein von der Natur des fluorescirenden Körpers, sondern auch von der Schwingungszahl des erregenden Lichtes abhängig ist, und die nur durch indirecte Absorption hervorgerufen wird.

Wir betrachten nämlich das in dem Ausdruck x_1 (4) enthaltene Glied

$$\frac{MNbe^{-kt}}{q(q-2r)} \cdot \cos((q-r)t - \alpha - \psi),$$

aus welchem oben die indirecte Absorption abgeleitet wurde, und nehmen an, dass dem Körperatom zwar keine dem sichtbaren Spectrum angehörige Schwingung, dagegen ausser der Schwingung r_1 , welche in die nächsttiefere Octave des sichtbaren Spectrums fällt, eine noch tiefere Schwingung r_2 eigenthümlich sei. Vermöge der Schwingung r_1 wird der Lichtstrahl $2r_1$ nebst seinen beiderseitigen Nachbarstrahlen indirect absorbirt, wodurch aber nicht nur die Schwingung r_1 , sondern, nach dem oben (20) angeführten Satze, auch die Schwingung r_2 , und ausserdem, dem obigen Gliede entsprechend, noch die Schwingungen $q-r_1$ und $q-r_2$ wachgerufen werden. Die Schwingung $q-r_1$ fällt, da ja q nahe an $2r_1$ liegt, in die nächsttiefere Octave des sichtbaren Spectrums und bleibt daher unsichtbar; die Schwingung $q-r_2$ dagegen kann in den Bereich des sichtbaren Spectrums fallen und als Fluorescenzlicht wahrgenommen werden. Dasselbe ist ebensowenig als das Fluorescenzlicht erster Art homogen, sondern besteht wie dieses aus unzählig vielen einfachen pendelartigen Schwingungen, welche zu beiden Seiten der Hauptschwingung $q-r_2$ nach auf- und nach abwärts mit abnehmender Lichtstärke sich stetig aneinanderreihen, und gibt daher durch das Prisma zerlegt ein continuirliches Spectrum. Es ergibt sich nämlich in ähnlicher Weise wie oben

$$\begin{aligned} 12) \quad & e^{-kt} \cos((q-r_2)t - \alpha - \psi) \\ &= \frac{k}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos((q-r_2+zt) - \alpha - \psi)}{k^2+z^2} dz, \end{aligned}$$

ein Ausdruck, welcher, in derselben Weise wie oben interpretirt, die vorstehende Behauptung rechtfertigt.

Da r_2 , als das 2π fache der Schwingungszahl eines Atoms, jedenfalls eine sehr grosse Zahl ist, so wird die Hauptschwingung $q - r_2$ beträchtlich tiefer liegen als diejenige q des erregenden Strahls. Dem Integral (12) zufolge, welches die Ausbreitung der Schwingung $q - r_2$ zu einem continuirlichen Spectrum ausdrückt, erstreckt sich diese Ausbreitung zwar, mathematisch gesprochen, nach beiden Seiten hin ins Unendliche. Für grosse Werthe von z sind aber die Elemente des Integrals unmerklich gegenüber denjenigen, welche kleinen Werthen von z entsprechen, und jene werden daher gegen diese für die physische Wahrnehmung verschwinden, noch ehe z den grossen Werth r_2 erreicht hat. Es ist demnach, soweit es sich um wahrnehmbare Schwingungen handelt, stets $q - r_2 + z < q$, d. h. die Schwingungszahlen des Fluorescenzlichts zweiter Art sind stets kleiner als die Schwingungszahl des erregenden homogenen Lichts.

Dieser nur für die Fluorescenz zweiter Art giltige Satz, welchen wir die „Stokes'sche Regel“ nennen, wurde früher, ehe die Fluorescenz erster Art entdeckt war, für ein allgemeines alle Fluorescenzerscheinungen beherrschendes Gesetz gehalten.

Sind mehrere tiefer gelegene Schwingungen $r_2, r_3 \dots$ vorhanden, so können im Spectrum des Fluorescenzlichts zweiter Art mehrere Maxima der Lichtstärke auftreten, welche jedoch mit den Absorptionsverhältnissen, die ja von ganz anderen Schwingungen $r_1, r_1' \dots$ abhängen, in keiner Beziehung stehen.

23. Diejenigen Körper, welche die Fluorescenz zweiter Art rein und unvermischt darbieten, bilden eine zweite Classe fluorescirender Substanzen; zu ihr gehört die Mehrzahl der bis jetzt untersuchten fluorescirenden Stoffe, und eben darum erscheint es angemessen, den obigen für diese Classe charakteristischen Satz als „Regel“ zu bezeichnen. Die bekanntesten hieher gehörigen Körper finden sich in der bereits citirten Abhandlung *) aufgezählt. Dass auch hier die Forderungen der Theorie mit der Erfahrung im Einklang stehen, wird am besten erkannt, wenn wir die für die Körper zweiter Classe empirisch

*) Sitzungsberichte, Heft 9. S. 196.

gefundenen Sätze anführen und, wo es nöthig erscheint, einen Hinweis auf die Theorie hinzufügen.

1) Das Fluorescenzlicht zweiter Art ist stets von geringerer Brechbarkeit als das erregende homogene Licht. Lässt man daher das erregende homogene Licht von höherer zu niedrigerer Brechbarkeit übergehen, so wird auch das Fluorescenzspectrum nach der weniger brechbaren Seite zurückgeschoben.

Demgemäss ändert sich bei diesem Uebergang auch der Farbenton des mit blossem Auge wahrgenommenen Fluorescenzlichts; die Fluorescenzfarbe ist also von der Schwungsdauer des erregenden Lichtes abhängig.

Diese Abhängigkeit gibt sich namentlich auch dadurch zu erkennen, dass bei Erregung mit violetterm und blauem Licht die brechbareren Theile des Fluorescenzspectrum's verhältnissmässig stärker hervortreten als bei Erregung mit weissem Licht.

2) Zur zweiten Classe gehören alle fluorescirende Substanzen, die nur eine einseitige Absorption des brechbareren Endes des Spectrum's zeigen.

Sind Absorptionsstreifen vorhanden, so erscheinen dieselben als breite verwaschene Bänder, sogenannte Schatten, welche bei wachsender Verdünnung sehr bald verschwinden, noch ehe die Absorption des Violett aufgehört wahrnehmbar zu sein.

So starke Absorptionsstreifen wie bei den Körpern der ersten Classe kommen bei den Körpern der zweiten Classe nicht vor. Diese erscheinen im durchgehenden Licht gewöhnlich gelb, braun oder farblos, letzteres nämlich dann, wenn nur das äusserste Violett und das Ultraviolett der Absorption unterliegen, während jene lebhaft gefärbt und stark tingirend sind.

Die Absorption der Körper der zweiten Classe ist demnach entschieden anders geartet als diejenige der Körper erster Classe. Dieses Verhalten stimmt augenscheinlich zu der Forderung der Theorie, dass die Fluorescenz zweiter Art nur durch indirecte Absorption hervorgerufen werde.

3) Auch hier entspricht im fluorescirenden Spectrum jedem Maximum der Absorption ein Maximum der Fluorescenz.

4) Das fluorescirende Spectrum der Körper zwei-

ter Classe ist ungleichfarbig mit allmählicher Aenderung des Farbentons; geht man nämlich im fluorescirenden Spectrum vom Beginne desselben gegen das brechbarere Ende hin, so wird das Fluorescenzlicht reicher an brechbareren Strahlen.

24. Die beiden Arten von Fluorescenz, welche wir bis jetzt kennen lernten, sind, so ähnlich sie dem Beobachter auf den ersten Blick auch erscheinen mögen, dennoch ihrem Wesen nach von einander sehr verschieden. Nimmt man die Analogie mit der Akustik zu Hilfe, so kann man, wie ich diess schon früher*) gethan habe, die erste Art als „Fluorescenz durch Resonanz“, die zweite Art als „Fluorescenz durch Differenztöne (Combinationstöne)“ bezeichnen. Bei jener werden durch directe und indirecte Absorption die unmittelbar vernehmbaren Eigentöne des Körpers geweckt, deren Schwingungszahlen denjenigen der direct absorbirten Welle nahe liegen; bei dieser werden durch indirecte Absorption tieferliegende für sich nicht vernehmbare Schwingungen hervorgerufen, welche mit denjenigen der absorbirten Welle combinirt vernehmbare Differenztöne liefern.

25. Es kann nun ferner noch der Fall eintreten, dass das Körperatom 1) einer oder mehrerer Schwingungen, die in das sichtbare Spectrum fallen, 2) einer oder mehrerer der nächsttieferen Octave angehöriger Schwingungen, und 3) einer oder mehrerer noch tiefer gelegener Schwingungen fähig ist. Das Fluorescenzspectrum eines so beschaffenen Körpers muss aus zwei Theilen bestehen, von denen der eine die Fluorescenz erster Art besitzt und demnach der Stokes'schen Regel nicht gehorcht, während der andere mit Fluorescenz zweiter Art begabte der Stokes'schen Regel unterworfen ist. Die Substanzen, welchen diese „zusammengesetzte Fluorescenz“ eigen ist, bilden eine dritte Classe der fluorescirenden Körper, zu welcher, soweit bis jetzt bekannt, die folgenden Körper gehören:

	Beginn der Fluorescenz im Spectrum	Spectrum des Fluorescenzlichts	Maximum des Fluorescenzlichts erster Art	Absorptions- maximum
1. Chamaelein grün	28	28—42; 49—165	37	39
2. Chamaelein blau	35	23—45; 45—60; 60—150	54	58
3. Orseille	38	30—54; 54—83	44	52
4. Chamaelein roth	40	30—58; 63—120	54	57
5. Lacmus	44	32—55; 55—79	47	50
6. Fluoranilin	46	30—64; 64—110	56	60

*) Pogg. Ann. Bd. CXLIII. S. 45. Sitzungsberichte 3. Heft. S. 39.

Die fett gedruckten Zahlen geben die Grenzen desjenigen Theils des Fluorescenzspectrums an, welcher der Stokes'schen Regel nicht gehorcht.

Auch hinsichtlich der Körper der dritten Classe stimmen die Thatsachen mit den Forderungen der Theorie vollständig überein. Namentlich bemerken wir:

1) Alle Körper der dritten Classe besitzen, wie diejenigen der ersten Classe, einen sehr starken Absorptionsstreifen, und sind daher wie diese stets lebhaft gefärbt.

Dieser Absorptionsstreif ist der Theorie zufolge als durch directe Absorption entstanden zu betrachten und gehört als Umkehrung zu dem nach erster Art fluorescirenden Theil des Fluorescenzspectrums.

2) Das fluorescirende Spectrum, in welchem ebenfalls jedem Maximum der Absorption ein Maximum der Fluorescenz entspricht, besteht aus zwei Theilen, einem in seiner ganzen Erstreckung gleichfarbigen, und aus einem anders gefärbten mit allmählicher Farbenänderung.

An der Grenze beider Theile findet gewöhnlich ein nahezu plötzlicher Farbenwechsel statt.

Ueberhaupt verhalten sich die Körper der dritten Classe wie Mischungen aus einer Substanz erster und einer solchen zweiter Classe. Man kann auch in der That Erscheinungen dieser Art nach Belieben hervorrufen, wenn man zwei solche Substanzen, welche nicht chemisch auf einander wirken, mit einander mischt.

Die Orseille- und Lacmusauszüge sind sicherlich, das Fluoranilin wahrscheinlich, die Chamaeleinfarbstoffe möglicherweise solche Mischungen aus zwei verschiedenen fluorescirenden Stoffen. Aber wenn auch für alle diese Körper nachgewiesen wäre, dass sie Mischungen sind, und sonach vom Standpunkte der Erfahrung aus die dritte Classe entbehrlich würde, so müsste dieselbe vom Standpunkte der Theorie aus dennoch offen gehalten werden, da theoretisch die Möglichkeit bestehen bliebe, dass ein chemisch einheitliches Molekül von der oben vorausgesetzten Beschaffenheit beide Arten von Fluorescenz zugleich besitze.

26. Wir kommen nun zur Betrachtung des Gliedes

$$M \sin (qt - \alpha)$$

der Gleichung (3). Dasselbe stellt eine mit der einfallenden

Welle isochrone pendelartige Schwingung dar und zeigt uns, dass das Körperatom auch noch homogenes mit dem einfallenden homogenen Lichte gleichfarbiges Licht ausstrahlt, dessen Intensität der Absorptionsgrösse proportional ist.

Da dieses Glied den Faktor e^{-kt} nicht enthält und demnach das entsprechende Licht nicht zu einem continuirlichen Spectrum ausgebreitet und dadurch geschwächt wird, so kann dieses Licht, selbst wenn die erregenden Strahlen nur schwach absorbirt werden, noch wahrgenommen werden. In der That hat Lallemand*) diese von ihm sogenannte „isochromatische Fluorescenz“ bei allen von ihm untersuchten Körpern, mit Ausnahme des Steinsalzes und des Bergkrystalls, nachgewiesen. Da das isochromatische Fluorescenzlicht bei Erregung mit homogenem Licht selbst homogen ist und daher im Spectroscop eine schmale Linie gibt, so kann es bei Beobachtung der gewöhnlichen (eigentlichen) Fluorescenz, wenn dieselbe durch homogenes Licht hervorgerufen wird, nicht störend wirken. Bei Erregung mit weissem Sonnenlicht dagegen liefert das isochromatische Fluorescenzlicht ein continuirliches Spectrum mit den Fraunhofer'schen Linien.

27. Ausser dem bereits besprochenen Gliede, welches $q-2r$ im Nenner enthält, umfasst der Ausdruck x_1 (Gl. 4) noch mehrere Glieder, welche jetzt noch kurz zu betrachten sind. Das Glied

$$\frac{M^2b \sin 2\beta}{8kq} \cos (2qt - 2\alpha - 2\beta)$$

stellt eine homogene Schwingung dar, welche eine Octave höher liegt, als diejenige der einfallenden Welle, und daher, wenn diese dem sichtbaren Spectrum angehört, in das ultraviolette Gebiet fällt.

Das Glied

$$- \frac{N^2b \sin 2\gamma}{8kr} e^{-2kt} \cos (2rt + 2\psi - 2\gamma)$$

gehört als Octave des Grundtons zur Eigenbewegung des Atoms, welche auch ohne Anregung durch einen periodischen Impuls auftritt; diese Schwingung kann in den Bereich des sichtbaren

*) A. Lallemand, De l'illumination des corps transparents et opaques Journal de physique par d'Almeida, Tome V, p. 329.

Spectrums fallen, wenn der Grundton r dessen nächsttieferer Octave angehört. Bedenkt man jedoch, dass der Factor $\sin 2\gamma$, wie ein Blick auf den Ausdruck für $\operatorname{tg} 2\gamma$ (5) zeigt, für grosse Schwingungszahlen, wie sie hier allein in Betracht kommen, stets sehr klein bleibt, so wird man auch in diesem Falle nicht erwarten dürfen, eine entsprechende Lichterscheinung wahrzunehmen.

Das Glied

$$- \frac{MNb}{q(q + 2r)} e^{-kt} \cos ((q + r)t - \alpha + \psi)$$

endlich stellt den Summationston aus der Schwingung der anregenden Welle und dem Eigenton des Atomes dar, welcher, wenn jene dem sichtbaren Spectrum angehört, für kleine Werthe von r ebenfalls in diesen Bereich fallen könnte. Gegenüber dem Gliede jedoch, welches dem Differenzton entspricht und $q - 2r$ im Nenner enthält, kann dieses sowohl wie die beiden vorigen Glieder als verschwindend angesehen werden.

28. Jeder fluorescirende Körper ist nothwendig auch ein absorbirender. Dieser Satz lässt sich nicht umkehren, wenn wir unter Fluorescenz in der bisher üblichen Weise eine sichtbare und nicht isochromatische Strahlung verstehen. Ein absorbirender Körper wird nämlich keine Fluorescenz in diesem Sinne zeigen: 1) bei directer Absorption, wenn das Fluorescenzspectrum in das ultraroth Gebiet fällt, und 2) bei indirecter Absorption, wenn keine Schwingungen vorhanden sind, die tief genug wären, um mit den erregenden Strahlen sichtbare Differenztöne zu geben. In beiden Fällen ruft nämlich das absorbirte Licht nur eine unsichtbare ultraroth Strahlung hervor, welche allerdings mit der Fluorescenz ihrem Wesen nach identisch ist.

Die isochromatische Fluorescenz freilich kommt, wie bereits erwähnt wurde, allen absorbirenden Körpern ohne Ausnahme zu.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1875-1878

Band/Volume: [10](#)

Autor(en)/Author(s): Lommel Eugen von

Artikel/Article: [Theorie der Absorption und Fluoreszenz, 20-48](#)