

Zur Theorie der Kopplungsbreite und der Stoßdämpfung.

Von V. Weisskopf in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. März 1932.)

Es wird die Kopplungsverbreiterung der Spektrallinien auf rationelle Weise berechnet. Man findet, daß die Kopplung wesentlich schwächer verbreitert, als nach den bisherigen Theorien angenommen wurde. Die starke Verbreiterung durch gleichartige Atome muß auf große Stoßdämpfungsquerschnitte zurückgeführt werden. Im zweiten Teil wird eine Methode zur Abschätzung von optischen Stoßquerschnitten und eine wellenmechanische Beschreibung des Stoßdämpfungsvorganges gegeben.

I. Kopplungsbreite. Es ist seit langem bekannt, daß es bei der Druckverbreiterung der Spektrallinien eine wesentliche Rolle spielt, ob die Linie durch die Wechselwirkung mit Atomen des eigenen Gases oder mit Atomen eines zugesetzten Fremdgases verbreitert wird. Die spezifische, wesentlich stärkere Verbreiterung des Eigengases wird Kopplungsbreite genannt.

Sie ist theoretisch von Holtsmark¹⁾ mit Hilfe der klassischen Theorie berechnet worden. Er betrachtet das Gas als ein System von vielen gleichartigen Oszillatoren, die durch ihre elektrischen Felder gekoppelt sind. Diese Kopplung verursacht Frequenzverschiebungen. Berechnet man diese und mittelt man sie außerdem über alle möglichen Lagerungen der Oszillatoren gegeneinander, so erhält man einen breiten Frequenzbereich als Absorptions- oder Emissionsgebiet des Gases. Leider ist die Rechnungsweise Holtsmarks nicht einwandfrei. Der Haupteinwand besteht in folgendem: Er berechnet aus der Theorie gekoppelter Schwingungen das mittlere Abweichungsquadrat $\overline{\Delta\omega^2}$ der Eigenfrequenzen des Gesamtsystems von der Eigenfrequenz des ungekoppelten Oszillators. Dann nimmt er willkürlich an, daß die Linienform eine Gaußsche Fehlerkurve sei, woraus sofort für die Halbwertsbreite ω'

$$\omega' = \sqrt{2 \ln 2} \cdot \sqrt{\overline{\Delta\omega^2}}$$

folgt. Daß diese Beziehung auch nicht angenähert richtig zu sein braucht, sieht man, wenn man für die Linienform Dispersionsverteilung ansetzt:

$$J(\omega) d\omega = \frac{\gamma}{\pi} \frac{d\omega}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2}.$$

Hier ist das mittlere Abweichungsquadrat $\overline{\Delta\omega^2} = \overline{(\omega - \omega_0)^2}$ unendlich, die Halbwertsbreite hingegen endlich und zwar gleich γ . Auch die Berech-

¹⁾ J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **34**, 722, 1925.

nung von $\overline{\Delta\omega^2}$ ist Einwänden ausgesetzt. Bei einem großen Teil der Eigenschwingungen eines Systems von gekoppelten Oszillatoren ist die natürliche Dämpfung bedeutend vergrößert, was eine zusätzliche Verbreiterung hervorruft. Diese Breite wird bei Holtsmark gar nicht berücksichtigt. Die quantenmechanische Umrechnung des Holtsmarkschen Verfahrens von Frenkel¹⁾ ist denselben Einwänden ausgesetzt. Die frühere quantentheoretische Behandlung des Problems von Mensing²⁾ beschränkt sich darauf, das mittlere Abweichungsquadrat $\overline{\Delta\omega^2}$ zu berechnen, ohne direkte Schlüsse auf die Halbbreite zu machen.

Wir zeigen nun eine besonders einfache Berechnung der oben definierten Kopplungsbreite für Absorptionslinien. Wir behaupten nämlich, daß diese Breite vollkommen durch den Verlauf des Absorptionskoeffizienten $n\kappa$ in

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad (1)$$

gegeben ist, wobei $n = n(1 + i\kappa)$ der komplexe Brechungsindex und α die Polarisierbarkeit des einzelnen Atoms bedeutet³⁾. N ist die Anzahl der Atome pro Kubikzentimeter. Um dies einzusehen, erinnern wir, daß nach Ewald, Bothe, Oseen, Lundblad u. a.⁴⁾ die Lorentz-Lorenzsche Beziehung (1) aus der molekularen Theorie der Lichtbrechung abgeleitet wird, die von folgendem Bild ausgeht: Die Moleküle werden als klassische Oszillatoren betrachtet, und es wird der Schwingungszustand dieser Oszillatoren unter der Einwirkung einer äußeren Lichtwelle berechnet unter Berücksichtigung sämtlicher gegenseitigen Einflüsse der Oszillatoren aufeinander. Formel (1) entsteht nach Mittelung über alle möglichen Lagen und Orientierungen der Oszillatoren. Der aus (1) gewonnene Absorptionsverlauf $n\kappa$ muß daher die Kopplungsbreite im Holtsmarkschen Sinne enthalten.

Für gewöhnlich berechnet man $n\kappa$ unter der Voraussetzung, daß für Gase $n \sim 1$ ist, so daß man (1) zu

$$n - 1 = 2\pi N\alpha \quad (2)$$

vereinfachen kann. Für α wird gesetzt:

$$N\alpha = \frac{A}{\omega_0 - \omega + i\gamma}, \quad A = \frac{1}{2} \frac{e^2 N}{\omega_0 m} f_{mn}, \quad (3)$$

¹⁾ J. Frenkel, ZS. f. Phys. **59**, 198, 1930.

²⁾ L. Mensing, ebenda **34**, 611, 1925.

³⁾ Auf diese Art der Behandlung hat schon L. Schütz-Mensing (ZS. f. Phys. **61**, 655, 1930) hingewiesen, ohne sie näher zu diskutieren.

⁴⁾ P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **49**, 117, 1916; W. Bothe, ebenda **64**, 693, 1921; C. W. Oseen, ebenda **48**, 1, 1915.

wobei ω_0 die Eigenfrequenz und γ die Dämpfungskonstante des Oszillators ist. f_{mn} ist die Anzahl der Dispersionselektronen, die zu dem entsprechenden Übergang vom Niveau m zum Niveau n gehören. γ ist die Summe aus der Dämpfung γ_1 des Oszillators im leeren Raume und der Dämpfung γ_2 durch die Stöße. Wie berücksichtigen hier also die Bewegung der Atome nur in ihrer dämpfenden Wirkung auf die Strahlung. Es folgt somit aus (2) das bekannte Resultat:

$$n\kappa = - \frac{2\pi A\gamma}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2}. \quad (4)$$

Der Absorptionsverlauf ist danach nur durch die Strahlungs- und Stoßdämpfung bestimmt.

Wir untersuchen die Gültigkeit der Annahme $n \sim 1$. Der Maximalwert der Abweichung

$$n - 1 = \frac{2\pi(\omega_0 - \omega)A}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2} \quad (5)$$

wird für $\omega_0 - \omega = \gamma$ erreicht und hat die Größe $\pi A/\gamma$. Ist der Druck so tief, daß der Stoßdämpfungsanteil γ_2 gegen die Strahlungsdämpfung γ_1 zu vernachlässigen ist, haben wir

$$\gamma = \gamma_1 = \frac{1}{3} \frac{e^2 \omega_0^2}{m c^3} C.$$

C ist ein Faktor, mit dem die natürliche Linienbreite des klassischen Oszillators zu multiplizieren ist, um die quantentheoretische Breite zu erhalten. Für einen Übergang $m \rightarrow n$, der so beschaffen ist, daß von keinem der beiden Niveaus ein anderer spontaner Übergang möglich ist, außer der betrachtete, gilt

$$C = 3 f_{mn} \frac{g_n}{g_m},$$

wobei g_m und g_n die Gewichte der beiden Zustände sind. Es wird dann:

$$\frac{\pi A}{\gamma} = \frac{1}{16\pi^2} Z \frac{g_m}{g_n},$$

wobei Z die Anzahl der Atome im Wellenlängen kubus ist. Wir sehen daran, daß der gewohnte, in allen Lehrbüchern zu findende Absorptionsverlauf (4) nur bei extrem geringen Drucken Gültigkeit hat. Es muß nämlich gelten:

$$\frac{1}{16\pi^2} Z \frac{g_m}{g_n} \ll 1. \quad (6)$$

Bei der Na- D_1 -Linie, für die $g_m/g_n = 1$, muß zur Erfüllung von (6) der Druck bei 500° K Temperatur $p \ll 2 \cdot 10^{-2}$ mm sein. Wenn die Ungleichung (6) nicht erfüllt ist, erhalten wir eine Verschiebung und Ver-

breiterung der Linienform, die wir füglich als die Kopplungsbreite ansehen müssen.

Für $Z \ll 1$ kann man den wirklichen Verlauf von $n\kappa$ noch näherungsweise berechnen, indem man in (1) nicht $n = 1$ setzt, sondern den Wert aus (5) benutzt. Man erhält dann eine etwas unsymmetrische Linie mit der Halbwertsbreite

$$\omega' = \sqrt{\frac{A^2}{4} + \gamma^2} = \gamma \left(1 + \frac{A^2}{8\gamma^2}\right) \\ \left(\text{gültig für } \frac{A^2}{8\gamma^2} < 1\right).$$

Die Linienform ist nur im Zentrum abgeändert. An den Flügeln hat sie wieder den alten Verlauf (4), was aus dem Verhalten des Brechungsindex n folgt: In Gebieten, wo dieser nicht stark von 1 abweicht, muß Formel (4) weiter gültig bleiben. Wir bemerken vorgreifend gleich hier, daß die so berechnete Linienform, solange sie nur schwach verbreitert ist, in der Natur durch den Dopplereffekt zerstört wird und daher wenig reelle Bedeutung hat.

Wenn Z nicht mehr besonders klein gegen 1 ist, muß man $n\kappa$ direkt aus (1) berechnen. Diese Rechnung findet sich z. B. in Voigts Elektro- und Magnetooptik, 1908, S. 116. Es folgt sofort

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi A}{\omega_0 - \omega - \frac{4\pi A}{3} + i\gamma}.$$

Wir führen die Größen

$$B = 4\pi A, \quad \bar{\omega}_0 = \omega_0 - \frac{4\pi A}{3}, \quad \Delta\omega = \omega - \bar{\omega}_0 \quad (7)$$

ein und erhalten damit

$$n^2 = - \frac{(B + \Delta\omega + i\gamma)(\Delta\omega + i\gamma)}{(\Delta\omega)^2 + \gamma^2}.$$

Den Imaginärteil der Wurzel aus diesem Ausdruck schreiben wir in den dimensionslosen Größen

$$b = \frac{B}{\gamma}, \quad \Delta = \frac{\Delta\omega}{\gamma}, \quad (7a)$$

$$n\kappa = \sqrt{\frac{(b + \Delta)^2 + 1}{\Delta^2 + 1}} \sin \frac{1}{2} \operatorname{artg} \frac{b}{(b - \Delta)\Delta - 1}. \quad (8)$$

Diese Formel gibt den genauen Verlauf der Absorptionslinie wieder. Man sieht sofort: Für $\Delta \gg b$ geht $n\kappa$ in den durch (4) bestimmten Verlauf über; weitab von der Linienmitte ist also die Linienform durch die Kopplung *nicht* beeinflusst, bis auf eine Verschiebung des Symmetriezentrums $\Delta = 0$ um $B/3$ gegen ω_0 . Erst für $\Delta \sim b$ zeigen sich Modifikationen. Die Größe

$b = B/\gamma$ ist dichteabhängig: B hängt nach (7) und (8) von N ab; γ besteht aus dem dichteunabhängigen Bestandteil γ_1 und aus dem Stoßdämpfungsanteil $\gamma_2 = \frac{1}{\tau} = \sqrt{2} \pi \varrho^2 \bar{v} N$, wobei τ die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen ist, ϱ ist der optische Wirkungskradius, \bar{v} die mittlere Geschwindigkeit der Gasatome. Solange $\gamma_2 < \gamma_1$ ist, kann man nach (7), und (7a) $b = \frac{1}{4\pi^2} Z \frac{y_m}{y_n}$ setzen. Ist hingegen bei höheren Dichten $\gamma_1 \ll \gamma_2$, so wird

$$b = \sqrt{2} \frac{e^2}{\omega_0 m \varrho^2 \bar{v}} f_{mn} \quad (9)$$

und somit unabhängig von der Dichte. Die Linienform ändert sich dann bei Erhöhung der Dichte nur insofern, als die Einheit für Δ in (8) größer wird. Δ wird in Dämpfungsbreiten γ gemessen. Wegen $\gamma_2 \gg \gamma_1$ wächst die Einheit proportional zur Dichte N . b läßt sich nur dann bestimmen, wenn man den Wirkungskradius für die Stoßdämpfung kennt, der zwischen gleichartigen Molekülen sicher bedeutend größer als der gaskinetische ist. Aus den sehr spärlichen Beobachtungen an der Na- D_1 -Linie kann man $\varrho \approx 4,4 \cdot 10^{-7}$ schätzen, was auch theoretisch plausibel ist (siehe Teil II). Man erhält dann für den konstanten Grenzwert von b für die Na- D_1 -Linie bei einer Temperatur von 550°K $b \approx 2,7$. Für andere Gase oder Temperaturen ändert sich dieser Wert proportional zu $\frac{f_{mn}}{\varrho^2} \sqrt{\frac{\mu}{T}}$; μ ist die Masse des Gasatoms. Im Teil II wird gezeigt, daß der Stoßdämpfungsquerschnitt ϱ^2 für gleichartige Atome näherungsweise proportional zu f_{mn} angenommen werden darf. Der Grenzwert von b hängt also im wesentlichen nur von μ und T ab. So erhält man für die Hg-Resonanzlinie $\lambda = 2537$ bei gleicher Temperatur einen etwa dreimal so großen Wert.

Wir geben in Fig. 1a den Verlauf von $n\kappa$ für den konstanten Grenzwert der D_1 -Linie wieder, der also die Linienform für Dichten $N \gg 10^{14}$ bestimmt. Er sollte danach von Drucken von einigen Zehntel Millimeter aufwärts gültig sein; wenn man den Dopplereffekt berücksichtigt, liegt die Gültigkeitsgrenze bei 5 mm (s. unten). In Fig. 1b ist der Absorptionskoeffizient für Quecksilber gezeichnet mit $b = 8$ ($T \approx 550^\circ \text{K}$). Diese Kurve gilt für die Linie $\lambda = 2537$ mit Berücksichtigung des Dopplereffektes von $p > 75$ mm an. Zum Vergleich ist die reine Stoßdämpfungsverbreiterung allein punktiert eingetragen. Es sei bemerkt, daß der Unterschied in den beiden Kurven in der Nähe ihrer Maxima eigentlich keine physikalische Bedeutung mehr hat. $n\kappa$ ist dort größer oder gleich 1, so daß in Schichten, die viele Wellenlängen

dick sind, das ganze Frequenzgebiet vollkommen absorbiert wird. Wenn die Schichtdicke hingegen mit der Wellenlänge vergleichbar ist, so gilt die Lorentz-Lorenzsche Formel nicht mehr. Der Unterschied der Kopplungsform von der reinen Stoßdämpfungsform könnte also nur in

den Linienflügeln gefunden werden, wo er aber lange nicht so ausgeprägt ist wie in der Mitte.

Eine richtige Kopplungshalbwertsbreite läßt sich, wie Fig. 1 zeigt, nicht angeben, da eine Trennung zwischen Kopplung und Stoßdämpfung nicht möglich ist. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß es nicht ganz einwandfrei ist, die Stoßdämpfung bei hohen Eigengasdichten in gleicher Weise zu berücksichtigen, wie man es sonst gewohnt ist. Das Auftreten der Kopplung zeigt, daß der Strahlungsprozeß nicht an ein einzelnes Atom gebunden ist, sondern daß alle Atome gekoppelt an einer Schwingung beteiligt sind. Es ist

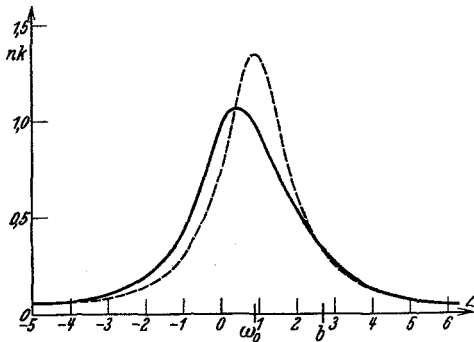


Fig. 1 a.

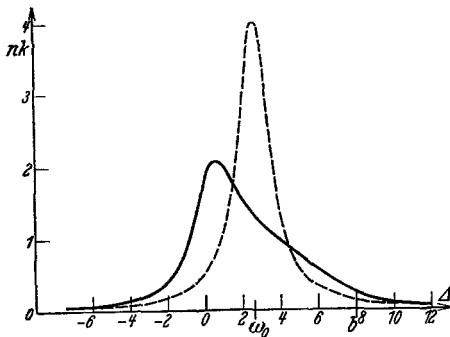


Fig. 1 b.

dann nicht mehr zu übersehen, wie der Stoß zweier Atome auf die Gesamtschwingung wirkt. Da aber vorderhand kein Weg sichtbar ist, dieses Problem zu behandeln, haben wir angenommen, daß die Stöße auch weiter lediglich eine Vergrößerung der Dämpfung der einzelnen Oszillatoren hervorrufen.

Man kann den Einfluß des Dopplereffektes berücksichtigen, wenn man für die Polarisierbarkeit der Volumeneinheit $N\alpha$ nicht (3) setzt, sondern

$$N\alpha = \frac{A}{\delta_0 \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\frac{\delta^2}{\delta_0^2}}}{(\omega_0 - \omega - \delta) + i\gamma} d\delta. \quad (10)$$

Es ist nämlich $\frac{1}{\delta_0 \sqrt{\pi}} e^{-\frac{\delta^2}{\delta_0^2}}$ die Wahrscheinlichkeit, daß die eingestrahle Frequenz ω für ein Gasatom um δ verschoben erscheint. δ_0 ist das $1/\sqrt{2}$ -fache der Dopplerhalbwertsbreite. Nun wäre es notwendig, die Lorentz-Lorenzsche Gleichung mit (10) als rechte Seite für $n\kappa$ explizit aufzulösen. Dies ist in geschlossener Form leider nicht möglich. Trotzdem kann man folgende Schlüsse ziehen:

Wir bezeichnen $\omega_0 - \omega = \Delta\omega$ und können für $\Delta\omega > \gamma$ und $\Delta\omega > \delta$ entwickeln:

$$\frac{1}{(\Delta\omega - \delta) + i\gamma} = \frac{1}{\Delta\omega + i\gamma} \left(1 + \frac{\delta}{\Delta\omega + i\gamma} + \frac{\delta^2}{(\Delta\omega + i\gamma)^2} + \dots \right)$$

und erhalten dann für $\Delta\omega > \delta_0$

$$N\alpha = \frac{A}{\Delta\omega + i\gamma} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\delta_0^2}{(\Delta\omega + i\gamma)^2} + \dots \right).$$

Man sieht hieran, daß $N\alpha$ sich von dem Ausdruck (3) nur um sehr wenig unterscheidet, wenn $\Delta\omega > \delta_0$. Sieben Dopplerbreiten weit von der Linienmitte ist die Polarisierbarkeit durch den Dopplereffekt nur um 1% modifiziert¹⁾. Wenn nun die Gesamtbreite der Linie viel größer als die Dopplerbreite δ_0 ist, so bleiben unsere Betrachtungen über die Form der kopplungsverbreiterten Linie aufrecht. Speziell die Linienform, die aus dem Verlauf von Fig. 1 entsteht, wird dann nicht modifiziert. Der Bereich, in dem der Dopplereffekt etwas wesentliches ausmacht, liegt einige Dopplerbreiten um die Stelle ω_0 . Für Natrium bei 5000 liegt dieser Bereich für Drucke über $p \approx 5$ mm bereits im Gebiet vollständiger Absorption, in welchem $n\kappa \sim 1$ ist.

Einen wesentlich stärkeren Einfluß hat der Dopplereffekt bei geringeren Drucken. Hier findet deutlich eine Entkopplung statt. Die Gültigkeit der Annahme $n \sim 1$ wird nämlich zu höheren Dichten erweitert²⁾.

¹⁾ Es ist dies bekanntlich dieselbe Betrachtung, die zuerst Minkowski (ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926) anstellte. Die Absorptionslinie ergibt sich aus dem Imaginärteil von (12), der mit Minkowskis Formel (2) übereinstimmt.

²⁾ Man kann das anschaulich folgendermaßen einsehen: Der Dopplereffekt wirkt ebenso wie eine Aufspaltung der Resonanzstelle in unendlich viel benachbarte Resonanzen. Der Gesamtverlauf von $n - 1$ ist die Summe aus den Verläufen für jede Resonanzstelle. Da der charakteristische Verlauf von $n - 1$ in einem schmalen Bereich ebenso stark positiv wie negativ wird, ist die Summe über alle Resonanzstellen sehr klein und auf keinen Fall so groß, wie bei einer einzigen Resonanzstelle. Während sich die Absorption der einzelnen dopplerverschobenen Frequenzen superponiert, hebt sich die brechende Wirkung zum Teil gegenseitig auf. Man wird daher nie innerhalb der Absorptionslinie einen Brechungsindex finden, der so stark von Eins verschieden ist, wie es ohne Berücksichtigung des Dopplereffektes zu erwarten wäre.

Da das Integral in (10) schwer auswertbar ist, nehmen wir an, daß die Gasatome alle gleiche Geschwindigkeit \bar{v} hätten. Wir können dann leichter qualitative Schlüsse ziehen. Die Wahrscheinlichkeit der Frequenzänderung δ ist dann $\frac{1}{\delta'_0} d\delta$ für $\delta < \delta'_0$ und Null für $\delta > \delta'_0$, wobei $\delta'_0 = \frac{2\pi\bar{v}}{c}$. Unter der Voraussetzung $n \sim 1$ erhält man damit:

$$n - 1 = \frac{2\pi A}{\delta'_0} \ln \frac{(\Delta\omega + \delta'_0)^2 + \gamma^2}{(\Delta\omega - \delta'_0)^2 + \gamma^2}.$$

Der Maximalwert der Abweichung ist für $\delta'_0 \gg \gamma$

$$\max(n - 1) = \frac{4\pi A}{\delta'_0} \ln \frac{2\delta'_0}{\gamma}.$$

Diesen Wert nimmt $n - 1$ nur in den Randgebieten $\Delta\omega = \pm(\delta'_0 + \varepsilon\gamma)$ ein, wobei ε irgendeine Zahl der Größenordnung 1 ist. In den anderen Gebieten ist

$$|n - 1| \sim \frac{2\pi A}{\delta'_0} \cdot \varepsilon. \quad (11)$$

Man kann sich leicht überlegen, daß die etwas höheren Werte in den Randgebieten von der eckigen Geschwindigkeitsverteilung herrühren und daß bei normaler Verteilung der Maximalwert die Größenordnung (11) erhält. Nach Vergleich von (11) und (6) sieht man, daß bei Berücksichtigung des Dopplereffektes die Abweichung des Brechungsquotienten von 1 bis zu höheren Dichten zu vernachlässigen ist. Es gilt nicht mehr (6), sondern

$$\frac{1}{16\pi^2} Z \frac{g_m}{g_n} \ll \frac{\delta_0}{\gamma_1}, \quad (12)$$

wobei γ_1 die Strahlungsdämpfungskonstante, also das Reziproke der mittleren Verweilzeit ist.

Die Form der Absorptionslinie ist dann durch

$$n\kappa = \frac{2\sqrt{\pi}}{\delta_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{A\gamma e^{-\frac{\delta^2}{\delta_0^2}}}{(\Delta\omega - \delta)^2 + \gamma^2} d\delta \quad (13)$$

gegeben¹⁾.

Diese Linienform gilt für Na- D_1 -Linien bei 500° bis zu Dichten $N \ll 10^{17}$ oder bis zu Drucken $p \ll 5$ mm; bei Hg ($\lambda = 2537$) $N \ll 2,7 \cdot 10^{18}$ bzw. $p \ll 75$ mm. (Die angegebenen Zahlen sind jene, bei denen in den Ungleichungen ungefähr das Gleichheitszeichen stehen würde.) Das Gebiet

¹⁾ In vielen Arbeiten wird an Stelle dieses Ausdruckes ein etwas komplizierterer von Voigt (Münchener Ber. 1912, S. 603) verwendet, der sich aber mathematisch in unseren umformen läßt. Auch ist die Voigtsche Ableitung meines Erachtens unnötig kompliziert.

zwischen der Gültigkeit von (19) bis zum Überwiegen der Kopplungsbreite über den Dopplereffekt ist zu unübersichtlich, um diskutiert werden zu können.

Zusammenfassend konstatieren wir: Solange die Kopplungs- und Dämpfungsverbreiterungen klein gegen die Dopplerbreite sind, wird der Kopplungseffekt durch die Dopplerverschiebung vollkommen vernichtet. Auch in den Linienflügeln macht er sich nicht bemerkbar. Ist Kopplungs- und Dämpfungswirkung groß gegen Dopplerbreite und ist außerdem die Stoßdämpfung groß gegen die natürliche Linienbreite, so hat die Linie die aus (8) resultierende Form, in der der Wert b nicht mehr von der Dichte abhängt. Diese Form unterscheidet sich in den Randgebieten, die allein der Messung zugänglich sind, nicht sehr stark von der reinen Stoßdämpfungsform; der Kopplungseffekt hat somit eine wesentlich geringere Bedeutung, als ihm nach den bestehenden Theorien bisher zugeschrieben wurde. Die starken Verbreiterungen bei Erhöhung des Eigengasdruckes wird man daher stets auf die hohen Stoßdämpfungsquerschnitte zwischen gleichartigen Atomen zurückführen müssen.

Die experimentellen Untersuchungen zur Kopplungsbreite sind leider sehr spärlich. Die Messungen bei niedrigen Drucken von Malinowski¹⁾, Hasche, Polanyi und Vogt²⁾ sprechen eindeutig gegen Holtsmarks Resultate, die für niedrige Drucke schon eine beträchtliche Breite verlangen. Allein Messungen von Trumphy³⁾ scheinen die Holtsmarksche Rechnung zu bestätigen, doch dürften seine Ergebnisse an dem hohen Fremdgasdruck liegen.

Hingegen konstatiert Minkowski bei seinen Messungen der natürlichen Breite an Na- D_1 -Linien, daß bereits von $1/100$ mm Druck aufwärts der Absorptionsverlauf nicht mehr durch die natürliche Dämpfung gegeben ist und führt diese Verbreiterung auf die Kopplung zurück. Da Minkowski nur die äußersten Flügel der Linie ausmißt, kann sich nach den vorstehenden Rechnungen die Kopplung dort nicht bemerkbar machen. Hingegen läßt sich seine Breite zwanglos auf Stoßdämpfung zurückführen, wenn man einen optischen Stoßradius von $\approx 4,4 \cdot 10^{-7}$ cm einführt, den wir oben bereits verwendet hatten. Schütz⁴⁾ hat anscheinend eine Abweichung von der natürlichen Linienbreite bei noch tieferen Drucken gefunden. Dies steht im Gegensatz zu den Messungen Minkowskis. Da er aber den Intensitätsverlauf nicht direkt ausmißt, sondern die Breite mit Hilfe des magneto-optischen Righieffektes bestimmt, ist den Minkowskischen Messungen wohl mehr Gewicht beizulegen.

¹⁾ A. Malinowski, Ann. d. Phys. **44**, 335, 1914.

²⁾ R. L. Hasche, M. Polanyi, E. Vogt, ZS. f. Phys. **41**, 587, 1927.

³⁾ B. Trumphy, ebenda **40**, 594, 1926.

⁴⁾ W. Schütz, ebenda **45**, 30, 1927.

II. Stoßdämpfung. Die Stoßdämpfungsbreite kommt nach der klassischen Lorentzschen Theorie dadurch zustande, daß die Schwingung des Oszillators durch den Stoß mit einem anderen Atom unterbrochen wird oder auch (worauf oft weniger geachtet wird) dadurch, daß die Frequenz während der Dauer des Stoßes so stark verändert ist, daß die Phase der normalen Frequenz vor und nach dem Stoß nicht mehr übereinstimmt. Wenn $\omega_0(t)$ die Eigenfrequenz des Atoms als Funktion der Zeit ist — $\omega_0(t)$ ist während der Flugzeit konstant und ändert sich nur in der kurzen Zeit des Stoßes —, so ist dann die relative Intensitätsverteilung in der Linie $J(\omega) d\omega$ gegeben durch die Fourieranalyse

$$J(\omega) = \text{Const} \int_0^t e^{i \int_0^t \omega_0(t) dt} \cdot e^{-i\omega t} dt. \quad (14)$$

Ist die Stoßdauer sehr klein im Vergleich zur Flugzeit zwischen zwei Stoßen, so kann man die Frequenzänderung selbst vernachlässigen und nur den entstehenden Phasensprung der Normalfrequenz berücksichtigen. Beide Prozesse — Abbruch der Schwingung oder Frequenzmodulation während des Stoßes — liefern dann durch Fourieranalyse dieselbe Breite und Linienform. Erstere ist im Frequenzmaß gleich der reziproken mittleren Flugzeit τ , letztere ist die bekannte Dispersionsverteilung.

In der quantentheoretischen Auffassung entspricht einem Abbruch der Schwingung eine Umsetzung der ganzen Lichtenergie in kinetische Energie, also einem Stoß zweiter Art. Diese Art von Stoßdämpfung kann somit nur durch Atome stattfinden, die auch auslöschend auf die Resonanzfluoreszenz der betreffenden Linie wirken. Da die Stoßdämpfungsverbreiterung auch bei Zusatz von nicht auslöschenden Gasen in gleicher Weise beobachtet wird, hat schon Lenz¹⁾ den zweiten Prozeß als Deutung der Stoßdämpfungsbreite vorgeschlagen²⁾.

Die Breite $1/\tau = \sqrt{2\pi\rho^2 \bar{v}N}$ ist stark vom Stoßquerschnitt abhängig. Die Experimente liefern stets größere Querschnitte, als man nach der Gastheorie erwarten würde. Wird die Verbreiterung durch Auslöschung hervorgerufen, muß der Querschnitt gleich dem auslöschenden Querschnitt sein, der leider noch keiner theoretischen Behandlung zugänglich ist. Hingegen

¹⁾ W. Lenz, ZS. f. Phys. **25**, 299, 1924.

²⁾ Zusatz bei der Korrektur. Soeben hat Herr Duschinski in einer Dissertation in Berlin (im Erscheinen) mit einem Kerrzellenphosphoroskop zeigen können, daß die Verweilzeit der Natrium-Resonanzfluoreszenz bei Zusatz von auslöschendem N_2 -Gas verkleinert wird, während sie sich beim Zusatz von nicht auslöschendem Helium nicht ändert, obwohl die Linie in derselben Weise durch Stoßdämpfung verbreitert erschien. Damit sind die beiden verschiedenen Mechanismen unmittelbar nachgewiesen.

läßt sich der optische Stoßquerschnitt, der aus dem zweiten angegebenen Stoßdämpfungsmechanismus folgt, leicht auf folgende Weise abschätzen:

Es sei $\Delta(r)$ die Frequenzverschiebung, die das leuchtende Atom im Abstand r vom störenden Atom erleidet. (Das störende Atom kann ein Atom gleicher Art oder ein fremdes sein.) Die Phasenverschiebung zwischen der ungestörten Frequenz vor und nach dem Stoß ist dann durch das Integral

$$\Theta = \int \Delta(r) dt$$

gegeben, wobei über die Stoßzeit zu integrieren ist. Wir nehmen an, daß das Atom beim Passieren des äußersten Randes der Wirkungssphäre des Nachbarn weder seine Geschwindigkeit, noch seine Richtung stark ändert. Ist nun r_0 der kleinste Abstand, den die beiden Atome erreichen, so gilt

$$\Theta = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta(\sqrt{v^2 t^2 + r_0^2}) dt. \quad (15)$$

Die Grenzen des Integrals dürfen ins Unendliche erstreckt werden, da die Beiträge außerhalb der Stoßzeit nichts mehr ausmachen. v ist die Geschwindigkeit des Atoms. Der optische Wirkungsradius ist jenes r_0 , für das $\Theta \sim 1$ wird. Man sieht qualitativ, daß dieser Wirkungsradius viel größer als der gaskinetische sein kann. Über den Verlauf von $\Delta(r)$ kann man sich nach Jablonski¹⁾ ein Bild machen, wenn man die „Franckschen Potentialkurven“ der beiden stoßenden Partikel aufzeichnet, also die Höhen der Term-

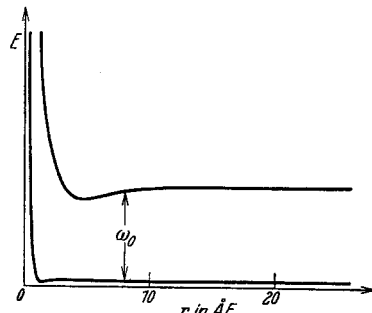


Fig. 2.

werte des leuchtenden Atoms als Funktion der Entfernung vom störenden Atom aufträgt (Fig. 2). Die Differenz der beiden Potentialkurven bestimme die Eigenfrequenz des leuchtenden Atoms als Funktion des Abstandes r vom störenden Atom²⁾. Da der obere Term sicher stärker beein-

¹⁾ A. Jablonski, ZS. f. Phys. **70**, 723, 1931.

²⁾ Man muß hier wohl unterscheiden zwischen Eigenfrequenz und emittierter (oder absorbierter) Frequenz. Wenn ω_0 zeitlich variabel ist, so sind die Intensitäten der emittierten Frequenzen ω durch (14) gegeben. Es können daher Frequenzen emittiert werden, die zu keiner Zeit Eigenfrequenzen des Atoms gewesen sind. Dies ist der Grund, warum Jablonski in seinen Überlegungen¹⁾ nie die Stoßdämpfung finden kann. Er bestimmt aus den Franckschen Kurven die Häufigkeit der verschiedenen ω_0 -Werte, aus der sich im allgemeinen noch nichts über die Intensitätsverteilung in der Strahlung ergeben kann.

fließt wird als der untere, dürfen wir speziell für die äußeren Gebiete der Wirkungssphäre nur den Verlauf der oberen Kurve als ausschlaggebend für $\Delta(r)$ betrachten. Im äußeren Gebiet wird diese Kurve durch die Polarisationswirkungen gesenkt, die wir näherungsweise nach London abschätzen können¹⁾. Wir unterscheiden zwei Fälle:

1. *Verbreiterung durch Fremdgase.* In diesem Falle ist die Senkung der Potentialkurve proportional $1/r^6$. Die Proportionalitätskonstante ist $C = \frac{3}{4} \alpha_1 \alpha_2 V$, wobei α_1 und α_2 die Polarisierbarkeit des angeregten leuchtenden Atoms bzw. des unangeregten zweiten Atoms ist und V ein Mittelwert aus den Anregungsenergien ist. Wir bestimmen erstere für Natrium aus dem quadratischen Starkeffekt der D -Linien zu $9,5 \cdot 10^{-23}$. α_2 setzen wir ungefähr $\sim 10^{-24}$ und $V \sim 4$ Volt um eine plausible Größenordnung zu erhalten. Wir erhalten dann nach (15) für den Wirkungsradius ϱ die Bedingung

$$C \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt}{(v^2 t^2 + \varrho^2)^3} \sim 1$$

oder

$$\varrho = J \sqrt[5]{\frac{C}{v}}, \quad J = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{1+x^2} \right)^{1/5} \sim 1$$

und bekommen so für 500°

$$\varrho = 6,8 \text{ \AA},$$

also eine durchaus plausible Größe, die im übrigen, wegen der fünften Wurzel, nur sehr schwach von der genauen Wahl der α und V abhängt.

2. *Verbreiterung durch eigene Atome.* Aus der klassischen Theorie zweier Oszillatoren, die durch die Dipolwechselwirkung gekoppelt sind, erhält man eine mittlere Verschiebung der Eigenfrequenzen in der Entfernung r um

$$\overline{\Delta \omega} = \frac{K}{r^3}, \quad K = \frac{1}{4} \frac{e^2}{m \omega_0} f_{mn}.$$

Zur Korrektur der klassischen Rechnung ist noch sinngemäß mit dem f -Wert der betreffenden Linie multipliziert. Dies liefert wie oben einen Stoßradius für die Na- D_1 -Linie

$$\varrho \cong J' \sqrt{\frac{K}{v}} \cong 4,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}, \quad J' = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{(1+x^2)^{3/2}} \right)^{1/2} = \sqrt{2},$$

was mit den Messungen von Minkowski gut übereinstimmt. Er findet, wie schon im Teil I erwähnt, bei Drucken über $1/100$ mm eine Abweichung

¹⁾ Siehe F. London, ZS. f. Phys. **63**, 245, 1930.

von der natürlichen Linienbreite, die sich mit diesem Stoßquerschnitt genau wiedergeben läßt. Berechnet man nämlich mit diesem Stoßradius die Linienbreite bei $1/100$ mm Druck, so erreicht man gerade die Größenordnung der natürlichen Linienbreite. Für die Quecksilberlinie 2537 ergibt die obige Formel $\varrho \cong 1,45 \cdot 10^{-7}$, wobei die Temperatur eingesetzt ist, die Orthmann und Pringsheim¹⁾ bei ihren Messungen hatten; sie fanden den verbreiternden Stoßquerschnitt von Hg gegen Hg ungefähr hundertmal so groß wie der zwischen Hg und einem He-Ne-Gemisch. Letzterer ist jetzt aus Messungen von Zemansky²⁾ gut bekannt. Es ergibt sich daraus etwa $\varrho \sim 5 \cdot 10^{-7}$ (und nicht, wie Orthmann und Pringsheim abschätzten, $\varrho \sim 8 \cdot 10^{-7}$). Doch ist auch dieser Wert noch mehr als doppelt so groß wie der berechnete. Hier ist unsere Abschätzungsmethode nur insofern, die Größenordnung wiederzugeben.

Wir geben im folgenden noch eine wellenmechanische Darstellung der Stoßdämpfung durch nichtauslöschende Stöße. Sie liefert dasselbe Ergebnis wie die obige klassische Überlegung und diene zu ihrer Rechtfertigung.

Die Rechnung ist ganz analog zu Condons wellenmechanischer Behandlung der Schwingungsbanden zweiatomiger Moleküle³⁾. Wir vereinfachen das Problem, indem wir uns alle Gasatome im Raume fest denken und die Bewegung eines einzigen leuchtenden Atoms im Gase berechnen. Die Schrödingergleichung der Translationsbewegung lautet dann

$$\Delta \psi_n(\mathbf{r}) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V_n(\mathbf{r})) \psi_n(\mathbf{r}) = 0. \quad (16)$$

\mathbf{r} ist die Koordinate des Atomschwerpunktes, $V_n(\mathbf{r})$ das Potential, das zwischen den Atomen den Wert Null hat, aber in der Nähe der Atome entsprechend den Franckschen Kurven verändert ist. Die Art der Veränderung hängt noch vom Elektronenzustand n ab, was durch den Index an V und ψ kenntlich gemacht wird. E ist die Translationsenergie. Nennen wir die Eigenfunktionen des n -ten Elektronenzustandes $\varphi_n(q)$, wobei q die Koordinaten der Elektronen relativ zum Atomschwerpunkt sind, dann ist die Übergangswahrscheinlichkeit vom Elektronenzustand n zum Zustand n' unter gleichzeitiger Änderung der Translationsenergie von E auf E' proportional zu:

$$\int q \varphi_n(q) \psi_n(\mathbf{r}, E) \overline{\varphi_{n'}(q)} \overline{\psi_{n'}(\mathbf{r}, E')} d\mathbf{r} dq;$$

¹⁾ W. Orthmann u. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **46**, 160, 1927.

²⁾ M. W. Zemansky, Phys. Rev. **36**, 219, 1930.

³⁾ E. U. Condon, ebenda **32**, 858, 1928.

$\psi_n(\mathbf{r}, E)$ bedeutet die zur Translationsenergie E gehörige Eigenfunktion von (16). Wir nehmen, ebenso wie Condon (l. c.) an, daß die Elektronen-übergangswahrscheinlichkeit

$$A_{nn'} = \int q \varphi_n(q) \overline{\varphi_{n'}(q)} dq$$

unabhängig von \mathbf{r} ist, auch an den Stellen veränderten Potentials. Dann ist die Übergangswahrscheinlichkeit unter Änderung des Translationszustandes proportional zu

$$A_{nn'} \int \psi_n(\mathbf{r}, E) \overline{\psi_{n'}(\mathbf{r}, E')} d\mathbf{r}. \quad (17)$$

Man sieht sofort: wenn $V_n = V_{n'}$, ist das Integral aus Orthogonalitätsgründen Null, solange $E \neq E'$. Laufen also die Franckschen Kurven parallel, gibt es keine Umwandlung von Lichtenergie in Translationsenergie. Die Linie bleibt scharf, wie es dann auch die klassische Betrachtung im vorigen Abschnitt verlangt. Ist aber $V_n \neq V_{n'}$, so liefert das Integral in (17) die relative Wahrscheinlichkeit dafür, daß das emittierte Licht um $\frac{2\pi}{h}(E - E')$ von der Bohrschen Frequenz $\omega_{nn'}$ [des $n - n'$ -Überganges] abweicht. Die so berechnete Intensitätsverteilung ist mit der Stoßdämpfung identisch. Sie liefert nämlich dasselbe Resultat wie (14).

Um dies einzusehen, vereinfachen wir die Schrödingergleichung (16), indem wir sie als eindimensional betrachten. Wir vernachlässigen damit die Richtungsänderungen während des Stoßes. Außerdem nehmen wir an, daß das leuchtende Atom nur durch die äußersten Schichten der Wirkungssphäre der Gasatome fliegt. Gerade diese Passagen sind ja für die Berechnung des Stoßquerschnitts allein wichtig und sind außerdem wesentlich häufiger als die zentralen Stöße. Wir dürfen dann annehmen, daß die Änderung von V_n während des Stoßes klein ist gegen die Translationsenergie. Die Lösungen von (16) sind dann nach der Wentzel-Brillouinschen Näherungsmethode, die unter diesen Voraussetzungen gültig ist:

$$\psi_n(x, E) = \frac{\text{const}}{\sqrt{p}} e^{-\frac{2\pi i}{h} \int_0^x p dx}, \quad p = \sqrt{2m(E - V_n)}, \quad (18)$$

x ist die eindimensionale Koordinate des Atomschwerpunktes. An den Stellen zwischen den Gasatomen ist $V_n = 0$ und

$$\psi_n(x, E) = \text{const} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h} \sqrt{2mE} x + i\delta}$$

Die relative Wahrscheinlichkeit der Änderung der Translationsenergie von E auf E' ist dann nach (17)

$$\text{const} \int \frac{1}{\sqrt{p p'}} e^{\frac{2\pi i}{h} \int (p' - p) dx} dx, \quad (19)$$

wobei

$$p' = \sqrt{2m(E' - V_{n'})}.$$

Wir zeigen nun, daß die aus (19) folgende Intensitätsverteilung in der Spektrallinie identisch mit (14) ist. Zu dem Zweck setzen wir $dx = v dt$ und beachten, daß auf Grund unserer Voraussetzungen $p - p' \ll p$ ist. Dann gilt $(p - p')v = T - T'$, wobei T und T' die kinetischen Energien des Atoms in den beiden Elektronenzuständen sind. Außerdem können wir setzen $\sqrt{pp'} \cong p = mv$. Dann wird aus (19)

$$\frac{\text{Const}}{m} \int e^{\frac{2\pi i}{h} \int_0^t (T' - T) dt} dt. \quad (20)$$

Nun kann man leicht sehen, daß $T' - T = h/2\pi (\omega_0(t) - \omega)$ ist, so daß (20) mit (15) übereinstimmt. Es gilt nämlich:

$$T' - T = E' - E + V_n - V_{n'}.$$

Die *emittierte* Frequenz ω ist:

$$\omega = \omega_{nn'} + \frac{2\pi}{h} (E - E').$$

Der Abstand der Franckschen Potentialkurven ist an der Stelle x , wo sich das Atom zur Zeit t befindet:

$$\omega_0(t) = \omega_{nn'} + \frac{2\pi}{h} (V_n(x) - V_{n'}(x)).$$

Wir können somit die Stoßdämpfung auffassen als eine Umwandlung von Translationsenergie in Lichtenergie und umgekehrt, ähnlich wie der von Oldenberg oft diskutierte Mechanismus¹⁾. Sie ist wellenmechanisch ein Analogon zu den Elektronenschwingungsbanden zweiatomiger Moleküle, bei denen auch die Bewegungsenergie der Kerne zu den Elektronentermen hinzugefügt oder abgezogen werden kann. Während dort infolge der regelmäßigen Kernbewegung die Spektren diskret sind, erscheint hier auf beiden Seiten der Elektronenfrequenz das kontinuierliche Spektrum der Gasbewegung in Form der Stoßdämpfungsbreite.

Für viele wertvolle Diskussionen schulde ich Herrn H. Kallmann und Herrn F. G. Houtermans besonderen Dank.

Berlin, Institut für theoretische Physik an der Universität.

¹⁾ O. Oldenberg, ZS. f. Phys. 51, 605, 1928.