Über Entstehung wahrer Lichtabsorption und scheinbare Koppelung von Quantensprüngen¹⁾.

Von Günther Carlo in Göttingen.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1922.)

Einer Bezeichnungsweise von Klein und Rosseland²⁾ uns anschließend, verstehen wir im folgenden unter Stößen erster Art Zusammenstöße zweier Atome untereinander, die zur Anregung eines Elektronenquantensprunges an einem der stoßenden Atome führen. Unter Zusammenstößen zweiter Art verstehen wir Zusammenstöße von normalen Atomen mit angeregten Atomen, bei denen eine strahlungslose Rückkehr des Elektrons in seine Ausgangsbahn erfolgt und die Energie als Translationsenergie auf die beiden stoßenden Atome nach dem Impulssatz aufgeteilt wird. Nach Klein und Rosseland finden Stöße erster und zweiter Art, wie aus thermodynamischen Überlegungen folgt, bei Temperaturgleichgewicht gleich oft statt. In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat J. Franck³⁾ eine Reihe von Folgerungen über Zusammenstöße erster und zweiter Art gezogen, wobei zum Teil die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Resultate über die Wahrscheinlichkeit der Stöße erster und zweiter Art benutzt worden sind. Im ersten Teile dieser Arbeit wird gezeigt, wie sich aus der Auslöschung der Resonanzfluoreszenz des Quecksilbers (λ 2536,7) durch Zusatz von Gasen die Ausbeute an Stößen zweiter Art ermitteln läßt, während im zweiten Teile bewiesen wird, daß bei Zusammenstoß angeregter Quecksilberatome mit anderen Atomen die im Quecksilberatom steckende Anregungsenergie aufgeteilt werden kann in Quantensprünge des mit dem Quecksilberatom zusammenstoßenden Atoms und Translationsenergie.

Die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz der Quecksilberlinie $\lambda = 2536,7 \text{ \AA}$ durch Zusatz von Luft wurde von Wood⁴⁾ untersucht. Er ging dabei so vor, daß Quecksilberdampf in einem Quarzglasgefäß durch Bestrahlen mit ultravioletttem Licht der Wellenlänge $\lambda = 2536,7 \text{ \AA}$ optisch angeregt, und die Stärke der primären Resonanzstrahlung photographisch bestimmt wurde. Der Intensitätsverlauf der Resonanzstrahlung in Abhängigkeit vom Luftdruck, wie ihn Wood gemessen hat, ist durch

¹⁾ Auszug aus der Göttinger Dissertation.

²⁾ O. Klein und S. Rosseland, ZS. f. Phys. 4, 46, 1921.

³⁾ J. Franck, ebenda 9, 259, 1922.

⁴⁾ R. W. Wood, Phys. ZS. 13, 353, 1912.

die in Fig. 1 dargestellte Kurve gegeben. Um aus dieser Kurve eine Abschätzung der Ausbeute an Stößen zweiter Art zu entnehmen, hat man folgende Überlegung durchzuführen¹⁾. Im reinen Quecksilberdampf werden die Atome angeregt, d. h. Elektronen auf eine Quantenbahn von größerem Durchmesser und höherer Energie gehoben. Nach einiger Zeit, im Mittel nach τ Sekunden der mittleren Lebensdauer des angeregten Atoms, fällt das Elektron auf seine Grundbahn zurück. Etwaige sekundäre Effekte, die beim Zusammenstoß des angeregten Hg-Atoms mit nicht angeregten Hg-Atomen erfolgen, können wir bei dieser Abschätzung unberücksichtigt lassen, besonders da der Druck des Quecksilberdampfes sehr niedrig ist und sie sich bei Gaszusatz nicht wesentlich ändern werden. Wird jetzt Luft zugesetzt, so werden nun angeregte Hg-Atome auch mit N_2 - und O_2 -Molekülen zusammen-

Fig. 1.

stoßen. Für die weitere Überlegung wollen wir einmal versuchsweise annehmen, daß bei jedem derartigen Stoß die Quantenenergie des angeregten Atoms sich in Form von Translationsenergie auf Atom und Molekül verteilt. (Die Zulässigkeit dieser Annahme ergibt sich weiter unten aus dem Resultat.) Die Zahl der Zusammenstöße eines Hg-Atoms mit

einem Luftmolekül (das bei dieser einfachen Überlegung als kugelförmig angenommen wird), ist nach der kinetischen Gastheorie²⁾:

$$\nu = 2 \sigma^2 n_1 \sqrt{2 \pi R \Theta \frac{m + m_1}{m m_1}}, \quad (1)$$

wo n_1 die Zahl der Luftmoleküle pro cm^3 ist, m und m_1 die Molekulargewichte des Quecksilbers bzw. der Luft bedeuten, Θ die absolute Temperatur und σ die Summe der Radien ist. Dabei ist von vornherein sicher, daß der Radius des angeregten Hg-Atoms größer sein muß, als etwa der aus der inneren Reibung bestimmte Atomradius. n_1 läßt sich durch den direkt gemessenen Luftdruck ausdrücken:

$$n_1 = p \frac{N}{R \Theta} 1333,3, \quad (2)$$

¹⁾ Siehe auch die prinzipiell ähnlichen Überlegungen (Phys. ZS. 20, 183, 1919), aus denen O. Stern und M. Volmer die mittlere Lebensdauer des angeregten Jodmoleküls entnehmen.

²⁾ Siehe z. B.: Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie. I.

wo p den Luftdruck in mm Hg-Säule wiedergibt und N die Zahl der Moleküle pro Mol ist. Eingesetzt ergibt sich:

$$\nu = \sigma^2 p \cdot 2666,6 \sqrt{\frac{2\pi N}{k\Theta}} \sqrt{\frac{m+m_1}{m m_1}},$$

wo $k = R/N$ die Boltzmannsche Konstante bezeichnet. $T = 1/\nu$ ergibt dann die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen. Nunmehr haben wir die Zahl der angeregten Atome zu bestimmen, die ihre Energie vor einem Zusammenstoß ausstrahlen. Jedes nicht angeregte Hg-Atom kann in jedem Moment seiner Bahn zwischen zwei Zusammenstößen mit Luftmolekülen angeregt werden. Die Zusammenstöße mit anderen Hg-Atomen scheiden dabei als unwesentlich aus. Es erfolge nun zur Zeit $t = 0$ der erste und zur Zeit $t = T$ der zweite Zusammenstoß; außerdem sei n die mittlere Zahl der Anregungen zwischen zwei Zusammenstößen. Dann ist die Zahl der Strahlungsakte:

$$z_1 = \int_0^T n \frac{dt}{T} \left(1 - e^{-\frac{T-t}{\tau}}\right) = n \left[1 - \frac{\tau}{T} \left(1 - e^{-\frac{T}{\tau}}\right)\right], \quad (4)$$

die Zahl der Translationsakte:

$$z_2 = n - z_1 = N \frac{\tau}{T} \left(1 - e^{-\frac{T}{\tau}}\right). \quad (5)$$

Die Intensität der Ausstrahlung I ergibt sich dann in Abhängigkeit von T bzw. p

$$I = \frac{z_1}{n} = 1 - \frac{\tau}{T} \left(1 - e^{-\frac{T}{\tau}}\right) = 1 - A \tau \sigma^2 p \left(1 - e^{-\frac{1}{\tau \sigma^2 p}}\right), \quad (6)$$

wo

$$A = 2666,6 \sqrt{\frac{2\pi N}{k\Theta}} \sqrt{\frac{m+m_1}{m m_1}}$$

zur Abkürzung gesetzt ist. Diese gerechnete Intensitätsverteilung muß bei völliger Erfüllung der Voraussetzungen und richtiger Wahl der Atomradien mit der experimentell gefundenen übereinstimmen, wenn jeder Zusammenstoß eines angeregten Hg-Atoms mit einem Luftmolekül ein Stoß zweiter Art ist, also einen strahlungslosen Übergang ergibt. Ist I_0 die Intensität für $p = 0$, so muß für $T = \tau$ diese auf $I = I_0/e$ gesunken sein. Aus der Kurve ergibt sich für $1/e$ Intensität ein zugehöriges $p = p_\tau$. Da $\tau = T$ ist, so ist damit

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{A \tau p_\tau}}. \quad (7)$$

Für p_r wurde aus der Kurve der Wert $p_r = 5,5 \text{ mm}$ entnommen. Für A wurde unter Annahme folgender Werte erhalten: $N = 6,07 \cdot 10^{23}$, $\Theta = 300^\circ$, $k = 1,371 \cdot 10^{-16}$, $\tau = 10^{-8} \text{ sec}$

$$\text{Hg} \dots \dots m = 200,6$$

$$\text{Luft} \dots \dots m_1 = 28,9$$

$$A = 5,11 \cdot 10^{21}.$$

Daraus ergibt sich für Luftzusatz $\sigma = 5,96 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Bei Annahme eines gaskinetischen Durchmessers des Luftmoleküls von $\delta = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ wird das angeregte Hg-Atom einen Durchmesser von $\delta = 9,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ haben müssen, also einen etwa 3,1 mal größeren Durchmesser als im Normalzustande. Wenn man bedenkt, daß beim angeregten Wasserstoffatom das Elektron sich auf einer Bahn von vierfachem Durchmesser wie im Normalzustande bewegt, so erscheint die Annahme einer Ausbeute von etwa 100 Proz. durch die Woodschen Versuche begründet. Man könnte jedoch vermuten, da hier atmosphärische Luft, also aktive Gase, beigemischt wurden, daß die Annahme von Stößen zweiter Art nicht die einzige Erklärungsmöglichkeit darstellt, und daß das angeregte Quecksilber durch den Sauerstoff der Luft oxydiert wird. Um sicher zu sein, daß nur die Stöße zweiter Art die Auslöschung hervorrufen, wurden ähnliche Versuche unter Anwendung von reinen Edelgasen als Zusatzgas zum Quecksilberdampf angestellt. Da es sich also nur darum handelte, festzustellen, ob die Woodschen Versuche prinzipiell auf die beschriebene Weise gedeutet werden dürfen, konnte ein bequemerer Verfahren zur Anregung der Quecksilberatome benutzt werden, das darin bestand, daß die Anregungsenergie den Hg-Atomen durch die Energie eines stoßenden Elektrons zugeführt wurde. Man erhält so eine viel intensivere Lichtquelle und kann infolgedessen mit kürzeren Expositionszeiten auskommen. Nähere Untersuchung zeigt jedoch, daß die mit Elektronenstoß betriebene Resonanzlampe eine breitere Spektrallinie liefert als die optisch angeregte Resonanzlampe. Ein weiterer kleiner Nachteil der Elektronenstoßlampe besteht darin, daß man zu diskutieren hat, inwieweit die Häufigkeit der lichterregenden Zusammenstöße der Elektronen mit den Hg-Atomen durch den Zusatz von Edelgas beeinflusst wird. Wie aus den hierüber vorliegenden Arbeiten folgt und aus den weiter unten folgenden Kurven ersichtlich ist, macht sich bei niederem Druck dieser Einfluß in einer Vermehrung der Zusammenstöße und daher steigender Lichtausbeute bemerkbar. Für die Durchführung dieser Versuche erwies sich die im folgenden beschriebene Anordnung als zweckmäßig. Die Anregung des Quecksilberdampfes durch von einer

Glühkathode kommende Elektronen erfolgte in einem U-förmig gebogenen Rohr aus Quarzglas (Fig. 2).

Schliffe an den Schenkelenden des U-Rohrs vermittelten einerseits die Verbindung mit der Pumpe, Edelgaszuführung und Manometer, andererseits den Zutritt der Leitungen zu Kathode (*K*) und Anode (*A*). Außerdem wurde durch ein seitlich zugeführtes Barometerrohr Quecksilber eingelassen bis zu einer Höhe von etwa 1,5 cm unterhalb der Glühkathode (*K*). Die innere Weite des Quarzrohres betrug etwa 1,2 cm, die Anode (*A*) bestand aus Platinnetz und lag direkt an der Rohrwandung. Etwa 3 mm dahinter lag die Glühkathode, ein etwa 2 mm breiter und 8 mm langer Streifen aus Platinfolie. Die Oberfläche wurde mit Calciumoxyd überzogen und erst nach mehrstündigem Ausglühen unter Elektronenemission für die eigentlichen Messungen verwandt. Der Quecksilberdampfdruck wurde durch Erhitzen der Apparatur mit einem elektrischen Ofen auf eine Temperatur von 145 bis 147° auf etwa 2,5 mm Hg-Säule gebracht, nachdem durch Versuche festgestellt war, daß bei dieser Temperatur die maximale Intensität der Resonanzstrahlung erhalten wurde. Die Potentialdifferenz zwischen negativem Pol der Glühkathode und Anode betrug stets 8,0 Volt bei einem Potentialabfall von etwa 2 Volt längs des Glühdrahtes. Bei entsprechender Einstellung des Heizstromes war der Elektronenstoß von 10^{-5} Amp. fast gesättigt, wie durch besondere Messungen festgestellt wurde.

Fig. 2.

Natürlich wurde, sobald Edelgas zugesetzt wurde, die Heizstromstärke des Glühdrahtes so lange gesteigert, bis dieser die Temperatur erreicht hatte, die er ohne Gaszusatz gehabt hatte. Es muß also auch die Glühelligkeit konstant bleiben. Die Beobachtung der Lichtemission erfolgte durch das Netz der Anode hindurch, so daß bei Abbildung der Glühkathode auf den Spalt eines Zeiss-Quarzspektrographen (Lichtstärke 1:12,5) neben dem kontinuierlichen Spektrum des Glühdrahtes die Resonanzlinie 2536,7 auf der photographischen Platte erschien. So war es möglich, bei nur $1 \cdot 10^{-4}$ Amp. Elektronenstrom und 8 Volt Anodenpotential schon nach 1 Sek. Belichtung eine schwache Plattenschwärzung (Hauff Ultrarapidplatten) zu erhalten. Da ohne Schwierigkeit Elektronenströme von mehreren Milliampere angewandt werden können, stellt diese Anordnung eine monochro-

matische Ultraviolettlanpe von hoher Intensität dar. Eine geringe Verbreiterung der Resonanzlinie ist natürlich mit dem höheren Hg-Dampfdruck verbunden. Für die eigentlichen Messungen wurden schwächere Elektrodenströme ($1 \cdot 10^{-5}$ Amp.) bei meist 150 Sek. Belichtungszeit gewählt. Der Elektronenstrom wurde dabei ständig mit Spiegelgalvanometer gemessen und durch Regulieren der Heizstromstärke konstant gehalten. Ein Schema der Anordnung gibt die Abbildung.

Um die Photometrierung zu erleichtern, wurde der Spalt des Spektrographen auf 0,9 mm Weite geöffnet. Hierdurch wurde nachgewiesen, daß Fehler infolge Linienverbreiterung nicht auftraten, da das Anodennetz durch das Resonanzlicht scharf abgebildet werden konnte. Vor Beginn der Aufnahmen wurde das Rohr jedesmal hochgradig ($p < 10^{-5}$ mm) evakuiert. Um alle Gasreste zu entfernen, wurde dabei wie beim eigentlichen Versuch das Rohr erhitzt und die Resonanzstrahlung angeregt. Dann wurde ein Quantum Edelgas aus dem Vorratsgefäß eingelassen und das Resonanzlicht unter stets konstant gehaltenen Versuchsbedingungen photographiert. Für die weiteren Aufnahmen wurde das Gas nach und nach wieder fortgepumpt, bis bei der letzten Aufnahme schließlich alles Edelgas entfernt war. Der Druck des Edelgases wurde mit einem einseitig

Fig. 3.

geschlossenen U-förmigen Quecksilbermanometer gemessen. Die in den Spektrogrammen für die Linie 2536,7 erhaltenen Plattenschwärzungen wurden mit einem Hartmann-Mikrophotometer im Vergleich mit Intensitätsskalen ausgewertet. Diese Vergleichsschwärzungen wurden erhalten durch Aufnahme des Hg-Bogenspektrums unter Zwischenschaltung

zweier Nicolprismen zur meßbaren Schwächung des Lichtes. Die Skalen wurden mit den Intensitätsmarken 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ usw. hergestellt. Als Beispiel bringen wir in Fig. 3 zwei so gemessene Kurven.

Dabei ist zu bemerken, daß die spektralrein von der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron bezogenen Edelgase Argon und Neon-Heliumgemisch im allgemeinen ohne weitere Reinigung verwandt wurden. Nur bei einer Messungsreihe an Neon-Helium wurde durch Verwendung von Kohle und flüssiger Luft das Gemisch an Helium bereichert, um den Unterschied von He und Ne-He zu studieren. Bei Betrachtung der Intensitätskurven für die Schwächung durch Argon-

zusatz fällt sofort auf, daß bei geringem Zusatz von Argon (1 bis 1,5 mm) die Resonanzstrahlung noch intensiver wird. Diese Erscheinung erklärt sich, wie oben erwähnt, aus der Vermehrung der Zusammenstöße und Ablenkungen der Elektronen beim Durchlaufen des beschleunigenden Feldes. Bei weiterem Zusatz von Argon tritt dann starke Schwächung des Resonanzleuchtens ein. Einen ähnlichen Verlauf zeigt auch die Neon-Heliumkurve. Nur tritt hier bei gleichem Druck geringere Intensitätsschwächung ein. Die Schwächung durch reines Helium ist noch geringer, wie durch Variation des Heliumprozentsatzes in der erwähnten Weise festgestellt wurde. Eine Auswertung dieser Kurven wie bei der früher besprochenen Kurve für Auslöschung des Resonanzleuchtens durch Luftzusatz ist nicht möglich, da der Charakter der Kurven stark von der durch Formel (6) gegebenen Kurvenform abweicht. Vergleicht man jedoch die gemessenen Kurven mit gerechneten Kurven (als Durchmesser der Edelgasatome wurden folgende Werte eingesetzt: Ar: $\delta = 2,5 \cdot 10^{-8}$ cm, Ne: $\delta = 2,1 \cdot 10^{-8}$ cm, He: $\delta = 1,7 \cdot 10^{-8}$ cm), so läßt sich immerhin mit Sicherheit daraus entnehmen, daß bei Zusatz von Ne-He-Gemisch (23 Proz. He + 77 Proz. Ne) der Durchmesser des angeregten Quecksilberatoms mindestens dreimal größer und für Argonzusatz mindestens 5,5 mal größer angenommen werden muß, um einen genügenden Intensitätsabfall mit wachsendem Edelgaszusatz zu erhalten. Die Ausbeute an Stößen zweiter Art ist dabei wie früher zu 100 Proz. angenommen. Der Grund dafür, daß die Durchmesser des angeregten Hg-Atoms verschieden gefunden werden (für reines Helium würde ein noch kleinerer Wert erhalten werden), liegt jedenfalls darin, daß für die leichteren Edelgasatome, wie Helium, die Ausbeute an Stößen zweiter Art nicht mehr 100 Proz. erreicht. Ob dies durch die höhere Geschwindigkeit der leichten Atome zu erklären ist, muß durch weitere Untersuchungen entschieden werden. Jedenfalls ist man aus dem vorliegenden Resultat berechtigt anzunehmen, daß praktisch jeder Zusammenstoß eines Atoms mit einem angeregten Hg-Atom zu einem strahlungslosen Übergang führt, wenn der aus diesen Annahmen sich ergebende Durchmesser des Hg-Atoms sich auch aus von diesen Überlegungen unabhängigen Experimenten ergibt. Das ist nun in der Tat der Fall, wie sich aus neueren Untersuchungen von Füchtbauer über die Verbreiterung der Absorptionslinie 2536,7 durch Zusatz von Gasen unter hohem Druck entnehmen läßt. Man kann nämlich hieraus auf die Zahl der optischen Störungen schließen¹⁾. Wird die

¹⁾ Füchtbauer u. Schell, Phys. ZS. 14, 1164, 1913.

Verbreiterung durch Messung der Halbwertsbreite ν' bestimmt, so ergibt sich nach der klassischen Theorie die Zahl der optischen Störungen zu $z = \nu'/2$. Vergleichen wir diese mit der Zahl der Zusammenstöße nach der kinetischen Gastheorie unter Annahme der normalen aus Messung der inneren Reibung bestimmten Atomradien, so können wir wieder auf den Durchmesser des angeregten Hg-Atoms schließen, da jeder Zusammenstoß als optische Störung aufgefaßt werden darf. Aus der Beziehung $\frac{z}{\nu} = \frac{\sigma^2}{\sigma_0^2}$, wo σ wie früher die Summe der Radien für Zusatzgas und angeregtes Quecksilber, σ_0 die Summe der normalen Radien darstellt, ergibt sich der Durchmesser des angeregten Hg-Atoms. Für eine solche Rechnung wurde aus einer Arbeit von Füchtbauer und Joos¹⁾, die die Druckverbreiterung der Absorptionslinie $\lambda = 2536,7 \text{ \AA}$ bei Zusatz von N_2 und H_2 messen, die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte entnommen. Als Durchmesser des angeregten Hg-Atoms ergibt sich für N_2 : $\delta = 19,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, für H_2 : $\delta = 10,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, also ein 6,8 mal bzw. 3,6 mal größerer Wert als der normale Durchmesser. Folglich ist es berechtigt, die Ausbeute an Stößen zweiter Art bei Zusammenstößen von Atomen untereinander annähernd gleich 100 Proz. anzunehmen.

Tabelle 1. $\Theta \approx 300^\circ$.

	N_2	H_2
m_1	28,0	2,0
$p, \text{ mm}$	$3,8 \cdot 10^4$	$2,28 \cdot 10^4$
$\delta, \text{ cm}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$
ν'	$24,8 \cdot 10^{11}$	$21,3 \cdot 10^{11}$

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich, wie oben erwähnt, mit der Aufteilung der Energie auf niedrigere Quantensprünge und Translationsenergie²⁾. Solche Versuche lassen sich natürlich nur ausführen, wenn man an die Stelle der Edelgasatome solche Atome treten läßt, die niedrigere Anregungsspannung als das Quecksilberatom haben. Dabei wird man erwarten dürfen, daß der Übergang der Quantenenergie von einem Atom auf das andere um so eher erfolgt, je genauer³⁾ der am stoßenden Atom anzuregende Quantensprung mit der am gestoßenen zur Verfügung stehenden Energie

¹⁾ Füchtbauer u. Joos, Phys. ZS. **23**, 73, 1922.

²⁾ Anmerkung bei der Korrektur: S. a. die unterdes erschienenen Arbeiten von H. Kautsky u. H. Zocher, ZS. f. Phys. **9**, 267, 1922 und F. Haber u. W. Zisch, ZS. f. Phys. **9**, 302, 1922.

³⁾ Die Anregungsfunktion hat offenbar ihr Maximum ganz nahe oberhalb der kritischen zur Anregung notwendigen Minimalenergie.

übereinstimmt. Trifft diese Überlegung zu, so müssen bei optischer Anregung eines Hg-Gasgemisches mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 2536,7 \text{ \AA}$ außer der Hg-Resonanzlinie $\lambda 2536,7$ auch die Linien des Zusatzgases aufleuchten, deren Anregungsenergie kleiner ist als die der Linie $\lambda 2536,7$. Dabei muß das Zusatzgas so gewählt sein, daß seine Ionisierungsspannung größer ist als die Anregungsspannung des Quecksilbers, damit nicht durch die Einstrahlung dieser Linie die Atome ionisiert werden; natürlich darf auch die Linie $2536,7$ nicht in ein Absorptionsgebiet des Zusatzgases hineinfallen. Zur Prüfung wurde ein Gemisch von Quecksilber- und Thalliumdampf untersucht. In einem Gefäß aus Quarzglas (Fig. 4) befand sich auf

Fig. 4.

der einen Seite Quecksilber als Bodenkörper, auf der anderen reines Thallium. Zunächst wurde das ganze Gefäß unter starkem Erhitzen evakuiert und abgeschmolzen. Dann wurde die Quecksilberseite im elektrischen Ofen auf 100° , die Thalliumseite in gleicher Weise auf 800° erhitzt. Diesen Temperaturen entsprechen Sättigungsdampfdrucke von $0,25 \text{ mm}$ für Hg und etwa 2 mm für Tl. Sie wurden gewählt, weil dann nach Wood das Resonanzleuchten des Hg-Dampfes sich bei optischer Anregung in eine dünne Schicht an der Wandung des Rohres zusammenzieht und gleichzeitig die maximale Intensität erreicht. Nach den früheren Erfahrungen mußte außerdem für den gewählten Tl-Dampfdruck eine genügende Ausbeute an wirksamen Zusammenstößen erwartet werden. Die Anregung des Hg-Dampfes erfolgte mit dem Licht einer kleinen Heraeus-Quarz-Quecksilberbogenlampe, die zur Erzielung hoher Ausbeute an wirksamer Strahlung durch Anblasen mit Kohlensäure gekühlt wurde. Das Licht wurde durch eine Quarzlinse auf das Beobachtungsgefäß konzentriert. Die Beobachtung selbst erfolgte durch ein zweites Quarzfenster in der Ofenwandung in der Weise, daß die beleuchtete Fläche des Quarzgefäßes durch eine zweite Quarzlinse auf den Spalt des schon früher erwähnten Zeiss-Quarzspektrographen abgebildet wurde. Die Aufnahmen wurden auf gewöhnlichen wie auch auf panchromatischen Hauff-Ultrarapidplatten, die durch Baden in Pinaverdollsung sensi-

bilisiert waren, gemacht. Mit einstündiger Belichtung wurden folgende Thalliumlinien nachgewiesen:

Platte Nr. 33.

$\lambda = 5851 \text{ \AA}$	$1,5 s - 2 p_1$
3776	$1,5 s - 2 p_2$
3530	$3 d_2 - 2 p_1$
3519	$3 d_1 - 2 p_1$
3230	$2,5 s - 2 p_1$
2918	$4 d_1 - 2 p_1^1)$

Außerdem ist, wie auch aus dem wiedergegebenen Spektrogramm (Fig. 5) ersichtlich, die Hg-Resonanzlinie $\lambda 2536,7$ intensiv erschienen. Da sich die Reflektion des übrigen Quecksilberspektrums nicht gänzlich ausschalten ließ, so erscheint auch dieses in den Aufnahmen. Durch Vergleich mit einem daneben aufgenommenen Vergleichsspektrum des Quecksilberlichtbogens läßt sich die Trennung leicht durchführen. Durch Ausmessen des Gesamtspektrums und Bestimmung der

Fig. 5.

fraglichen Wellenlängen nach der Hartmannschen Dispersionsformel, wurden die Thalliumlinien sicher identifiziert. Um nachzuweisen, daß das Aufleuchten dieser Tl-Linien nur auf die vorher angegebene Weise zu deuten ist, wurden mehrere Kontrollversuche angestellt. Zunächst wurde aus dem Licht des Hg-Bogens $\lambda 2536,7$ durch Einschalten von Uviolglas in den Strahlengang fortabsorbiert. Die Tl-Linien blieben ans. Das Resonanzleuchten von 2536,7 trat bei einer zweiten Aufnahme, die mit nicht gekühlter Hg-Lampe gemacht wurde, nur schwach auf, und dementsprechend war von den Tl-Linien nur die stärkste 3519 ganz schwach sichtbar. Eine dritte Aufnahme wurde noch mit ausgefrorenem Quecksilber, also allein mit reinem Tl-Dampf im Beobachtungsgefäß hergestellt. Auch hier fehlten die

¹⁾ Diese Linie ist in der Reproduktion nicht erkennbar.

Tl-Linien vollständig. Andere Aufnahmen wurden bei anderen Temperaturen des Thalliums wie Quecksilber gemacht. Das Auftreten der Tl-Linien beginnt bei etwa 600° und ihre Intensität wächst mit steigendem Tl-Dampfdruck. Wird der Hg-Dampfdruck herabgesetzt, so verschwindet die Oberflächenresonanz, und damit wird auch die Intensität der Tl-Linien geringer. Durch all diese Versuche wird eindeutig bestätigt, daß die Energie zunächst als Licht der Wellenlänge $\lambda = 2536,7 \text{ \AA}$ durch das Hg-Atom absorbiert wird und daß das angeregte Hg-Atom beim Zusammenstoß mit einem Tl-Atom dieses direkt anregt. Stoßanregung, Molekülbildung oder -zerfall dürfen nicht zur Erklärung herangezogen werden. Eine weitere Bestätigung ergibt sich aber noch aus der Einordnung der auftretenden Tl-Linien in das Serienschema des Tl-Spektrums (Fig. 6).

Der Grundbahn des Elektrons entspricht beim Thallium der $2p_2$ -Term. Die Annahme eines hypothetischen $0,5s$ -Terms erscheint

Fig. 6.

auf Grund der vorliegenden Resultate nicht mehr möglich, wie später eingehend begründet wird. Mit der Energie des angeregten Hg-Atoms kann dann das Tl-Elektron höchstens bis auf eine Bahn gehoben werden, deren Wellezahl größer ist als $\nu(2p_2) - \frac{10^8}{2536,7}$, d. h. also,

daß die Terme $1,5s$, $2,5s$, $3d_1$, $3d_2$ vorkommen können. Beim Zurückfallen des Elektrons ist aber auch der Sprung auf die $2p_1$ -Bahn möglich und nach dem Auswahlprinzip der inneren Quantenzahlen¹⁾ zum Teil allein möglich. Dieses Auswahlprinzip ordnet den einzelnen Termreihen s , p_1 , p_2 , d_1 , d_2 , usw. sogenannte innere Quantenzahlen n_i zu und erlaubt nur die Übergänge:

$$n_i \rightarrow n_i \pm 1 \quad \text{und} \quad n_i \rightarrow n_i.$$

Dazu tritt noch die Intensitätsregel: Übergänge, bei denen sich azimutale und innere Quantenzahlen in gleichem Sinne ändern, haben

¹⁾ A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 3. Aufl. 447 S., 1922.

die größte Intensität. In der folgenden Tabelle sind die auftretenden Tl-Linien mit den zugehörigen Sprüngen der azimutalen und inneren Quantenzahlen und der Intensität ihres Auftretens zusammengestellt.

	λ	n	n_i	Intensität	
$3 d_1 - 2 p_1$	3519	3 — 2	3 — 2	s. st.	Entsprechend der Intensitäts- regel
$1,5 s - 2 p_1$	5351	1 — 2	1 — 2	st.	
$2,5 s - 2 p_1$	3230	1 — 2	1 — 2	st.	
$3 d_2 - 2 p_1$	3530	3 — 2	2 — 2	schw.	
$1,5 s - 2 p_2$	3776	1 — 2	1 — 1	schw.	Bedingt $2 p$ als Grundbahn
$4 d_1 - 2 p_1$	2918	3 — 2	3 — 2	s. schw.	
$3 d_2 - 2 p_2$	2768	3 — 2	2 — 1	fehlt	
$2,5 s - 2 p_2$	2580	1 — 2	1 — 1	fehlt	
$3 d_1 - 2 p_2$	—	3 — 2	(3 — 1)	fehlt	Nach Auswahl- prinzip verboten

st. = stark, schw. = schwach, s. st. = sehr stark, s. schw. = sehr schwach.

Die auftretenden Linien entsprechen also durchaus dem Auswahlprinzip und der Intensitätsregel. Daß die Sprünge $3 d_2 - 2 p_2$ und $2,5 s - 2 p_2$ nicht nachgewiesen wurden, wird auf die steigende Absorption des Quarzes und die gleichzeitig sinkende Plattenempfindlichkeit für ultraviolettes Licht dieser Wellenlängen zurückzuführen sein. Eine scheinbare Ausnahme bildet der Sprung $4 d_1 - 2 p_1$ entsprechend der Linie 2918, denn wenn man nur die $2 p_2$ -Bahn als Grundbahn zulassen würde, so würde die zur Anregung der Linie 2918 gehörige Energie größer sein, als die im angeregten Hg-Atom zur Verfügung stehende. Offenbar ist jedoch die $2 p_1$ -Bahn als Grundbahn vorhanden, wie schon aus der Tatsache zu folgern ist, daß schon bei etwa 5000 die Linie $5351 \text{ \AA}$ ($2 p_1 - 1,5 s$) als Absorptionslinie erscheint. Es hängt das damit zusammen, daß durch Zusammenstöße sehr wohl ein Übergang von $2 p_2$ nach $2 p_1$ entstehen kann, daß aber eine Rückkehr nach $2 p_2$ durch Ausstrahlung nach dem Auswahlprinzip verboten ist. Neben dem Thallium im $2 p_2$ -Zustand, muß folglich ein Thallium im metastabilen $2 p_1$ -Zustand sich schon bei den von uns angewandten Temperaturen in hinreichendem Maße finden. Im Widerspruch zu dieser Behauptung steht allerdings die von Foote und Mohler¹⁾ bestimmte Ionisierungsspannung des Thalliums, die auf einen optisch unbekannten $0,5 s$ -Zustand als Normalzustand schließen ließe. Es lassen sich jedoch Gründe experimenteller Natur angeben, die für die Unrichtigkeit des von Foote und Mohler angegebenen Wertes der Ionisierungsspannung sprechen. Eine zurzeit

¹⁾ Foote u. Mohler, Phil. Mag. **37**, 33, 1919.

im hiesigen Institut im Gange befindliche Arbeit über die Ionisierungsspannung des Thalliums wird diese Anschauung zu rechtfertigen haben. Zur Ergänzung dieser Versuche mit Thallium wurde unter Benutzung der gleichen Anordnung ein Gemisch von Silber- und Quecksilberdampf untersucht. Dabei ließ es sich zunächst nicht vermeiden, daß noch Spuren von Thallium in dem Beobachtungsgefäß zurückblieben. Die Versuchstemperatur lag für Silber über 1000°. Nach einstündiger Belichtung wurde ein Spektrum (Fig. 7) mit folgenden Linien erhalten:

$$\begin{array}{ll} \text{Ag: } \lambda = 3281 \text{ \AA} & \text{Tl: } \lambda = 3519 \text{ \AA} \\ & 3776 \text{ \AA} \\ & 3383 \text{ \AA} \end{array}$$

Ob die Tl-Linie $\lambda = 5351 \text{ \AA}$ auch auftrat, ließ sich nicht entscheiden, da nicht grünempfindliche Platten benutzt wurden. Wie aus dem in Fig. 8 wiedergegebenen Serienschema des Silbers ersicht-

Fig. 7.

lich ist, entsprechen die beiden Silberlinien den allein möglichen Sprüngen $1,5s - 2p_1$ und $1,5s - 2p_2$.

Weitere Linien können mit der zur Verfügung stehenden Energie nicht angeregt werden. Bei Wiederholung des Versuchs war das Thallium abdestilliert. Es erschien nur noch schwach angedeutet das Silberdublett, während die Tl-Linien fehlten. Es war also die Anwesenheit von Thallium erforderlich, um die Silberlinien zu größerer Intensität anzuregen. Auf dem ersten Spektrum zeigte sich ferner, daß $\lambda = 3519$ und $\lambda = 3776$, die im Tl-Hg-Gemisch mit sehr verschiedener Intensität auftraten, jetzt genau gleiche Schwärzungen gaben. Die Erklärung dieser Erscheinungen ergibt sich aus den Eigenschaften der Anregungsfunktion. Ist die zur Anregung verfügbare Energie gleich oder richtiger weniger größer als die erforderliche Anregungsenergie, so ist die Wahrscheinlichkeit für die Anregung in unserem Falle des Zusammenstoßes zwischen zwei Atomen nahezu

gleich 1 anzunehmen. Muß jedoch bei diesem Anregungsvorgang noch überschüssige Energie in Form von Translationsenergie verteilt werden, so sinkt die Wahrscheinlichkeit der Anregung mit wachsendem Energieüberschuß. Hiernach werden also für Thallium die Sprünge $2p_2$ auf $3d_1$, $3d_2$, $2,5s$ größere Wahrscheinlichkeit haben, als die Sprünge auf $1,5s$, und ebenso werden für Silber die Sprünge $2p_1$ und $2p_2$ auf $1,5s$ nur geringe Wahrscheinlichkeit haben. Stoßen aber angeregte Thalliumatome ($2,5s$, $3d_1$, $3d_2$), deren Zahl der Größenordnung nach mit der Zahl der angeregten Hg-Atome durchaus vergleichbar ist, mit Ag-Atomen zusammen, so werden die Tl-Atome vorzugsweise solche Energiebeträge abgeben, die der Anregungsspannung des Quecksilbers naheliegen. Die Energie des Sprunges $2,5s - 2p_1$ (λ 3230) wird also mit großer Wahrscheinlichkeit zur Anregung der Silberatome führen. Da aber auch schon vorher bei der Anregung des

Fig. 8.

Tl-Atoms die Wahrscheinlichkeit für den Sprung $2p_2 - 2,5s$ (λ 2580) groß war, so wird auf diesem Wege eine Intensitätssteigerung des Silberdoubletts zustande kommen. Die relativ hohe Intensität der Linie λ 3776 ist ähnlich auf die hohe Wahrscheinlichkeit der Anregung durch angeregte Ag-Atome zurückzuführen.

Auf Grund dieser Resultate ist zu erwarten, daß diese Methode auch bei der Anregung von anderen Gasen und Dämpfen zum Ziel führen wird und insbesondere dort, wo die Methode des Elektronenstoßes Schwierigkeiten experimenteller Natur bietet, eine brauchbare Ergänzung darstellt. Arbeiten, die auf diesem Wege die optischen Methoden zur Einordnung bisher nicht geklärter Spektren in Serien Gesetze zu ergänzen versuchen, sind zurzeit im hiesigen Institut im Gange.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Ausbeute an Stößen zweiter Art durch Untersuchung der Auslöschung des Quecksilber-Resonanzlichtes studiert

und gefunden, daß unter Zugrundelegung plausibler Annahmen über den Durchmesser des angeregten Hg-Atoms die Ausbeute 100 Proz. ist.

2. Bei Zumischung von Gasen kleiner Anregungsspannung zum fluoreszierenden Quecksilberdampf, wird der Übergang der Quantenenergie von einer Atomsorte auf die andere festgestellt.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Göttingen auf Anregung von Herrn Professor Dr. J. Franck ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle meinen besonderen Dank aussprechen möchte.