

**7. Das Emissionsspektrum  
zweiatomiger Verbindungsgase im ferneren  
Ultrarot;  
von W. Mandersloot.**

---

*Einleitung.* Im folgenden wird auf Grund der klassischen Theorie angenommen, daß, sei es bei mittleren und höheren Temperaturen, das Äquipartitions-gesetz der Energie gilt für die Translation und Rotation von Gasmolekülen. Zuerst möge das Spektrum der rotierenden Dipole abgeleitet werden; dann wird gezeigt, daß die Translation hierauf keinen merklichen Einfluß hat; und danach wird das Maximum berechnet, ein Verschiebungsgesetz für Gase angegeben und eine Beziehung festgestellt zwischen den näheren und ferneren Ultrarot.

**§ 1. Die Intensitätsverteilung durch Rotation.**

Bestimmungen der spezifischen Wärme machen es klar, daß ein zweiatomiges Molekül nur zwei Hauptträgheitsachsen (1. und 2.) hat, welche außerdem noch gleichwertig sind.

Die Wahrscheinlichkeit einer Winkelgeschwindigkeit um Achse 1, zwischen  $\omega_1$  und  $\omega_1 + d\omega_1$  sei proportional

$$e^{-\frac{1/2 L \omega_1^2}{k T}} \cdot d\omega_1,$$

worin  $L$  das Trägheitsmoment,  $k$  die Boltzmannsche Konstante und  $T$  die absolute Temperatur bedeuten.

Die gleiche um Achse 2, zwischen  $\omega_2$  und  $\omega_2 + d\omega_2$  sei proportional

$$e^{-\frac{1/2 L \omega_2^2}{k T}} \cdot d\omega_2.$$

Die beiden Hauptträgheitsachsen gehen durch den Schwerpunkt des Dipols und stehen senkrecht zur Halterachse, so auch die immer wechselnde Rotationsachse  $\omega$ .

Für jedes Molekül ist die Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = \sqrt{\omega_1^2 + \omega_2^2},$$

und

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\omega_2}{\omega_1}.$$

Die Wahrscheinlichkeit einer Rotationsfrequenz in  $2\pi$  Sekunden zwischen  $(\omega_1, \omega_2)$  und  $(\omega_1 + d\omega_1, \omega_2 + d\omega_2)$  ist proportional

$$e^{-\frac{1/2 L(\omega_1^2 + \omega_2^2)}{kT}} \cdot d\omega_1 d\omega_2,$$

und von  $(\omega, \varphi)$  bis  $(\omega + d\omega, \varphi + d\varphi)$  mit

$$\omega \cdot e^{-\frac{1/2 L\omega^2}{kT}} \cdot d\omega d\varphi,$$

und weiter zwischen  $\omega$  und  $\omega + d\omega$ , also unabhängig von der Richtung der Rotationsachse,

$$\frac{L}{kT} \cdot \omega \cdot e^{-\frac{1/2 L\omega^2}{kT}} \cdot d\omega.$$

Der Faktor,  $L/kT$ , kommt hinzu, um nach Integration von 0 bis  $\infty$  den Wahrscheinlichkeitswert 1 zu liefern.

Pro Mol ist die gesamte Rotationsenergie der zweiatomigen Gase

$$\int_0^{\infty} \frac{1}{2} L \omega^2 \cdot N \cdot \frac{L\omega}{kT} e^{-\frac{1/2 L\omega^2}{kT}} \cdot d\omega.$$

Setzt man

$$\frac{1}{2} \frac{L\omega^2}{kT} = \xi,$$

so wird das Integral:

$$NkT \int_0^{\infty} \xi \cdot e^{-\xi} d\xi = NkT \cdot \Gamma(2) = NkT = RT.$$

Der Poyntingsche Energiestrom eines rotierenden Dipols ist proportional  $\omega^4$ ; die Anzahl Dipolen mit einer Rotationsfrequenz von  $\omega$  bis  $\omega + d\omega$  war proportional

$$\frac{L\omega}{kT} \cdot e^{-\frac{1/2 L\omega^2}{kT}} \cdot d\omega.$$

Die Intensitätsverteilung wird also:

$$J(\omega) d\omega = \frac{L \omega^5}{k T} \cdot e^{-\frac{1/2 L \omega^2}{k T}} \cdot d\omega.$$

§ 2. Einfluß der Translation.

Hat ein rotierender Dipol von der Frequenz  $\omega'$  (in  $2\pi$  Sekunden) eine Translationskomponente  $\zeta$  in der Gesichtslinie, so ist die scheinbare Frequenz der durch Rotieren ausgestrahlten Energie

$$\omega = \omega' \left(1 + \frac{\zeta}{c}\right).$$

Die Anzahl der elementaren Strahlungsquellen von  $\omega'$  bis  $\omega' + d\omega'$  war proportional

$$\frac{L \omega'}{k T} \cdot e^{-\frac{1/2 L \omega'^2}{k T}} \cdot d\omega',$$

und ihre Intensität:

$$\frac{L \omega'^5}{k T} \cdot e^{-\frac{1/2 L \omega'^2}{k T}} \cdot d\omega'.$$

Von dieser Anzahl haben die Komponenten zwischen  $\zeta$  und  $\zeta + d\zeta$  eine Menge proportional

$$e^{-\frac{1/2 m \zeta^2}{k T}} \cdot d\zeta,$$

so daß die Intensität an der Stelle  $\omega$  im Spektrum bedingt wird durch das Integral:

$$J_\omega = \frac{L \omega^5}{k T} \int_{\zeta=-\infty}^{\zeta=+\infty} \left(1 - \frac{\zeta}{c}\right)^5 \cdot e^{-\frac{1/2 m \zeta^2}{k T}} \cdot e^{-\frac{1/2 L \omega^2}{k T}} \left(1 - \frac{\zeta}{c}\right)^2 \cdot d\zeta,$$

oder annäherungsweise:

$$J_\omega = \frac{L \omega^5}{k T} \cdot e^{-\frac{1/2 L \omega^2}{k T}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(1 - 5 \frac{\zeta}{c}\right) \cdot e^{-\frac{1}{2kT} \left[ m \zeta^2 - \frac{2L\omega^2}{c} \zeta \right]} \cdot d\zeta.$$

Nach Aufspaltung:

$$J_{\omega} = \frac{L \omega^5}{k T} \cdot e^{-\frac{1/2 L \omega^2}{k T}} \left[ 1 - \frac{L \omega^2}{m c^2} \right]$$

$$\left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2kT} \left[ \zeta \sqrt{m} - \frac{L \omega^2}{c \sqrt{m}} \right]^2} \cdot d \zeta - \frac{5}{c} \int_{-\infty}^{+\infty} \zeta \cdot e^{-\frac{1}{2kT} \left[ \zeta \sqrt{m} - \frac{L \omega^2}{c \sqrt{m}} \right]^2} \cdot d \zeta \right\}$$

$$= \frac{L \omega^5}{k T} \cdot e^{-\frac{1/2 L \omega^2}{k T}} \left[ 1 - \frac{L \omega^2}{m c^2} \right] \left\{ \sqrt{\frac{\pi \cdot 2kT}{m}} - \frac{5}{c} \frac{L \omega^2}{c m} \sqrt{\frac{\pi \cdot 2kT}{m}} \right\}.$$

Vereinfacht:

$$J_{\omega} \sim \frac{L \omega^5}{k T} \cdot e^{-\frac{1/2 L \omega^2}{k T}} \left[ 1 - \frac{L \omega^2}{m c^2} \right] \left\{ 1 - 5 \frac{L \omega^2}{m c^2} \right\}.$$

Schätzen wir die Korrektionsglieder

$$\frac{L \omega^2}{m c^2}$$

ab. Das Trägheitsmoment  $L$  ist gleich  $m r^2$ , wobei  $r$  von der Größenordnung  $10^{-8}$  cm sei. Bei  $\lambda \simeq 100 \mu$ , oder  $\omega \simeq 2 \cdot 10^{13}$ , kann man setzen:

$$\frac{L \omega^2}{m c^2} = \frac{r^2 \omega^2}{c^2} = \frac{10^{-16} \cdot 4 \cdot 10^{26}}{9 \cdot 10^{20}} \simeq 4 \cdot 10^{-11}.$$

Dies fällt gegen Eins fort, so daß die Translation keinen merklichen Einfluß auf das Rotationsspektrum der Dipole ausübt.

### § 3. Das Maximum.

Die Intensitätsverteilung bleibt also

$$J(\omega) d\omega = \frac{L \omega^5}{k T} \cdot e^{-\frac{1/2 L \omega^2}{k T}} \cdot d\omega.$$

Durch Differentiation berechnet man aus:

$$\frac{dJ}{d\omega} = \frac{L \omega^4}{k T} \left( 5 - \frac{L \omega^2}{k T} \right) \cdot e^{-\frac{1/2 L \omega^2}{k T}} = 0$$

für das Maximum  $\omega_m$

$$\omega_m^2 = 5 \frac{k T}{L}.$$

Bei zweiatomigen Verbindungsgasen gilt deshalb das Verschiebungsgesetz:

$$\lambda_m^2 T = \frac{4\pi^2 c^2 L}{5k} = \text{Konst.},$$

oder

$$\lambda_m = \frac{2}{5} \sqrt{5} \cdot \pi c \sqrt{\frac{L}{k T}}.$$

Auf Grund der klassischen Theorie hat ein zweiatomiges Verbindungsgas (HCl, HBr, CO usw.) ein kontinuierliches Spektrum im fernerem Ultrarot durch die Rotation der geladenen Moleküle. Merkwürdigerweise besitzen diese Gase im näheren Ultrarot noch eine einzige Doppelbande, das nur erklärt wird, wenn die elektrisch geladenen Atome lineare Schwingungen in der Halterachse, also senkrecht zur Rotationsachse ausführen. Durch die Rotationsgeschwindigkeit  $a$  spaltet sich die ursprünglich gemeinsame Schwingungsfrequenz  $\omega$  in der ganzen Umgebung der elementaren Schwingungsquelle auf in zwei Komponenten  $\omega \pm a$ , wie an anderer Stelle vom Verfasser<sup>1)</sup> behandelt ist.

Das Verteilungsgesetz der Rotationsfrequenzen beherrscht auch hier die Intensitätskurve der Doppelbande, und für die Entfernung der beiden Maxima  $[\omega_1; \omega_2]$  wurde gefunden:

$$\omega_1 - \omega_2 = 2 \cdot \sqrt{\frac{k T}{L}}.$$

Setzt man dies in die oben abgeleitete Intensitätsverteilung ein, so entsteht:

$$J(\omega) d\omega = \frac{4\omega^5}{(\omega_1 - \omega_2)^2} \cdot e^{-\frac{2\omega^2}{(\omega_1 - \omega_2)^2}} \cdot d\omega,$$

worin alle mechanischen Größen eliminiert sind und eine direkte Beziehung zwischen dem näheren und fernerem Ultrarot angegeben ist.

Für das Maximum gilt:

$$\omega_m = \frac{1}{2} \sqrt{5} \cdot (\omega_1 - \omega_2),$$

oder im  $\lambda$ -Spektrum

$$\lambda_m = \frac{2}{5} \sqrt{5} \cdot \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}.$$

1) W. C. Mandersloot, Breite von Spektrallinien, p. 25 u. 54; Diss. Utrecht 1914; Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 13. Kap. II § 2, Kap. III § 2; 1916.

In der Nernst-Festschrift (1912) hat N. Bjerrum, noch bevor die ultraroten Absorptionsbanden getrennt worden waren, eine Beziehung zwischen dem näheren und fernerem Ultrarot durch Rotation der Moleküle angedeutet.

Im Jahre 1913 haben W. Burmeister<sup>1)</sup> und Eva von Bahr<sup>2)</sup> die Absorptionsbanden im näheren Ultrarot getrennt, wodurch es möglich ist, das Maximum numerisch zu bestimmen.

Allerdings hat Eva von Bahr<sup>3)</sup> schon Werte für  $\lambda_m$  mitgeteilt, welche aber von den hiernach folgenden systematisch abweichen. Aus den beiden Maxima  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  berechnet sie sofort die wahrscheinlichste Rotationsfrequenz, und die entsprechende Wellenlänge  $\lambda_m$ , indem der Poyntingfaktor  $\omega^4$  dann außer Betracht bleibt, wozu man bei Absorption wohl berechtigt sein wird.

Gas	[ $\lambda_1$ $\lambda_2$ ]	$\lambda_m$	$\lambda_m$ nach E. v. B.
HCl	[3,40; 3,55 $\mu$ ]	72 $\mu$	160 $\mu$
HBr	[3,84; 4,01 $\mu$ ]	81 $\mu$	180 $\mu$
CO	[4,62; 4,74 $\mu$ ]	163 $\mu$	365 $\mu$

Bemerkenswert ist noch, daß die Elementgase ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  usw.) im näheren Ultrarot keine Absorption zeigen. Die betreffenden Moleküle sind deshalb keine Dipole, so daß eine chemische Bindung nicht rein elektrisch sein kann. Auch im fernerem Ultrarot werden die Elementgase weder emittieren noch absorbieren, was für die Strahlung der Erdoberfläche nicht ohne Deutung ist.

Delft, Lab. f. Physik u. Elektrotechnik, 1916.

1) Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 15. p. 589. 1913.

2) Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 15. p. 710 u. 1150. 1913.

3) Eva v. Bahr, l. c. p. 727.

(Eingegangen 9. März 1916.)