



Breedte van spectraallijnen

<https://hdl.handle.net/1874/259384>

2⁴ 192

1914

Phys 4 Jun 1914

BREEDTE VAN SPECTRAALLIJNEN



W. C. MANDERSLOOT

u.
2

A. qu.
192

BREEDTE VAN SPECTRAALLIJNEN

◻ ◻ ◻ BREEDTE ◻ ◻ ◻ VAN SPECTRAALLIJNEN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUUR-
KUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE
UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR
MAGNIFICUS Dr B. J. KOUWER, HOOGLEERAAR
IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE, VOL-
GENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNI-
VERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP DONDERDAG 4 JUNI
1914, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR DOOR
WILLEM CORNELIS MANDERSLOOT,
GEBOREN TE UTRECHT.



A. H. KRUYT — UITGEVER — AMSTERDAM

*AAN MIJN VADER,
AAN DE NAGEDACHTENIS MIJNER MOEDER,
AAN MIJNE AANSTAANDE VROUW.*

Aan het einde mijner universitaire studiën gekomen, gevoel ik mij gedrongen, U, Hoogleeraren der philosophische faculteit, mijn oprechten dank te betuigen voor het van U genoten onderwijs.

De jaren, gedurende welke het door treurige omstandigheden aan deze universiteit ontbrak aan de gewenschte leiding bij de studie in de theoretische physica, hebben voor mij toch eene bijzondere beteekenis gekregen door het toen eenigermate verworven inzicht in de physische geographie door Uwe colleges, en persoonlijk gesprek, Hooggeleerde OESTREICH.

U, Hooggeleerde JULIUS, zal ik steeds dankbaar blijven, niet alleen voor de geduldige welwillendheid, waarmede Gij mijn eerste pogen op het gebied van natuurkunde hebt willen gadeslaan, maar ook voor Uwe belangstelling in mijn laboratorium-werk, alsmede in het tot stand komen van dit geschrift.

In het bijzonder hebt Gij, Hooggeleerde DEBIJE, Hooggeachte Promotor, aanspraak op mijne duurzame erkentelijkheid voor de medewerking en de voorlichting bij het samenstellen van dit proefschrift gegeven. De goede invloed, welke Gij den nog betrekkelijk korten tijd van Uw professoraat alhier door Uwe groote inductieve kracht op mijne eindvorming hebt uitgeoefend, zal voor mijn verder leven van onberekenbare waarde zijn.

INHOUD

	Bldz.
INLEIDING	1
HOOFDSTUK I	
§ 1 Het beginsel van Doppler; translatie	3
§ 2 Stralingdemping	6
§ 3 De trilling van den vibrator gestoord	12
§ 4 Translatie en stralingdemping te zamen	18
HOOFDSTUK II	
§ 1 Roteerende moleculen; indeeling	22
§ 2 Het electron kan slechts in ééne richting trillen	23
§ 3 Het electron binnen het molecuul isotroop gebonden	27
§ 4 Het electron anisotroop gebonden	29
§ 5 Het electron in het atoom isotroop gebonden. Gezamenlijke invloed van translatie en rotatie	39
HOOFDSTUK III	
§ 1 Atoomtrillingen	48
§ 2 Twee-atomige gassen	49
§ 3 Drie- en meer-atomige gassen	58
§ 4 Asymmetrie der intensiteitskromme, en verplaatsingen door temperatuur-invloed	62
STELLINGEN	

INLEIDING

Het doel van dit proefschrift is, eene *theoretische* verhandeling te geven over de invloeden, welke eene verbreeding van spectraallijnen veroorzaken.

Hierbij is hooge druk buitengesloten, om uit te kunnen gaan van de onderstelling, dat alle medewerkende lichtbronnen dezelfde eigenfrequentie hebben, hetgeen onder hooge spanning niet meer schijnt aangenomen te mogen worden.

Met den voornaamsten invloed — het verschijnsel van Doppler — is begonnen, en de reeds bekende formule voor de halve breedte afgeleid.

Daarneven is de stralingdemping behandeld; dan deze gecombineerd met den invloed der storingen in de vrije trilling, om vervolgens — van dezen laatsten door zeer lage spanning en temperatuur bevrijd — het effect te berekenen van de niet te scheiden translatie en stralingdemping.

De uitkomst bewijst, dat het niet geoorloofd is het gezamenlijke bedrag te stellen als som der partiëele verbreedingen.

Het resultaat, dat de hier gevolgde rekenwijze voor de storingen alleen levert, stemt geheel overeen met de theorie van Lorentz, omtrent de stootdemping.

In het tweede hoofdstuk gaan wij den invloed na der rotatie op de electronen trillingen. Daarbij zullen eerst achtereenvolgens drie onderstellingen omtrent de binding worden behandeld, en wel bij eene draaiïng om ééne as.

De eerste onderstelling, namelijk dat het electron binnen het molecuul slechts in ééne richting kan trillen, geeft eene uitkomst, die in tegenspraak is met de praktijk, en vervalft daardoor.

De tweede — isotrope binding — geeft geene verbreeding, terwijl de derde — anisotrope binding — een quadruplet verlangt, welks onderlinge afstanden door de hoeksnelheid van het molecuul worden beheerscht, zoodat het totaal een duplet zal worden. Dit duplet heeft geene aansluiting bij de dupletten der alcaliën, terwijl het eene open vraag is, of de zoogenaamde diffuse lijnen (Helium, Waterstof) aldus verklaard kunnen worden.

Hierna is voor een twee-atomig gas de gezamenlijke invloed van translatie en rotatie met eenige benadering behandeld; en het blijkt, dat beiden ongeveer gelijk aandeel aan de verbreeding der spectraallijn hebben.

In alle behandelde gevallen worden geene uitwendige elektrische of magnetische krachten aanwezig geacht, alsmede geene koppelingen tusschen de electronen.

Nadat wij de onderstelling eener electronentrilling langs ééne vaste as voor de zichtbare lijnen van het spectrum hadden verworpen, bleek het, dat de absorptie-verschijnselen in het infra-rood van twee-atomige verbinding-gassen daarentegen zich geheel laten verklaren, wanneer men maar eene trilling langs de verbinding-as aanneemt.

Wij komen hierdoor in een gebied, waarin ons in zekeren zin reeds Bjerrum voorgegaan is. In het volgende hebben wij echter getracht den samenhang der ultra-roode absorptielijnen met de rotatie der moleculen uitvoeriger te ontwikkelen, dan tot nu toe geschied is; en meenen zodoende eene verklaring van den eigenaardigen habitus van zulke lijnen gevonden te hebben.

De resultaten zijn aan het einde van het laatste hoofdstuk kort samengevat.

HOOFDSTUK I

§ 1 *Het beginsel van Doppler — Translatie*

Heeft eene trillingbron eene eigenfrequentie ω_0 in 2π seconden, doch een veranderlijken afstand ten opzichte van den waarnemer, dan zal de schijnbare frequentie ω in 't algemeen verschillend zijn.

Het bedrag der afwijking wordt bepaald door de snelheid-component ζ in de richting van den waarnemer. Deze onderstellen we zeer klein in verhouding tot de snelheid c , waarmee de trilling zich in het medium uitbreidt.

Men kan dan volstaan met de formule:

$$\omega = \omega_0 \left(1 + \frac{\zeta}{c}\right),$$

waarmede de invloed der translatie per trillingbron bepaald is.¹⁾

Indien een enkel molecuul in zijne lichtemissie niet gestoord werd, en tevens in staat ware eene, hoewel oneindig smalle, toch zichtbare spectraallijn te verwekken, dan zou deze zich telkens verplaatsen, wanneer de ζ -component der snelheid eene verandering ondervond.

De lijn zou zich om een gemiddelde heen bewegen, tusschen uiterste standen, die over een langen tijd betrekkelijk zelden waargenomen zouden worden.

Meestentijds is ζ klein in verhouding tot de uiterste waarden, zoodat eene photographische opname van het verschijnsel integreerend eene spectraallijn zou vertoonen van merkbare breedte.

¹⁾ De derde term $+\frac{\zeta^2}{c^2}$, en de volgende hebben door de onderstelling $\zeta \ll c$ geen invloed.

De intensiteitverdeling dezer lijn zou statistisch uitspraak doen over de snelheidverdeling van het molecuul gedurende den belichtingstijd.

Nu is de emissie van een enkel molecuul niet alleen uiterst zwak en kort van duur, maar ook te midden van de andere, eveneens licht-uitstralende moleculen niet te isoleeren.

Toch is de spectraallijn zichtbaar te maken, daar volgens de kinetische gastheorie de snelheden van één molecuul over een (oneindig) langen tijd gelijk zijn aan die van (oneindig) vele moleculen van het gas op een zeker oogenblik.

Het licht, dat het gas als geheel uitzendt, levert dus eene volkomen analoge spectraallijn.

Wanneer nu maar het beginsel van Doppler de eenige oorzaak was der lijnenverbreeding, dan zou aan de intensiteitverdeling binnen elke spectraallijn de distributie der snelheden, zooals Maxwell haar in de waarschijnlijkheidskromme voorstelde, gewaarmerkt kunnen worden.

Evenwel, ook al neemt men aan, dat de elementaire lichtbronnen in bouw en vermogen aan elkaar volmaakt gelijk zijn, zoo bestaan er nog andere oorzaken, hierna te bespreken, waardoor de homogeniteit der samenstellende deelen van het licht, dat een verdund gas kan uitzenden, wordt verstoord, namelijk de straling-demping, de beperkte tijd van ongestoorde trilling, en onder bepaalde omstandigheden de rotatie der kleinste materiedeeltjes.

Beperken wij ons voorshand tot het beginsel van Doppler.

Om den gezamenlijken invloed te bepalen, dien de eigen snelheden der elementaire lichtbronnen, als hoofdfactor ¹⁾, op de breedte der spectraallijnen hebben, onderstellen we derhalve, dat het aantal moleculen, wier snelheidscomponent in de gezichtlijn inligt tusschen ζ en $\zeta + d\zeta$ evenredig is met

$$-\frac{m \zeta^2}{2KT} d\zeta,$$

1) Zie Ann. der Physik 20. 1906, waar op blz. 1006 O. Schönrock de bepalingen van A. A. Michelson (1892) in een tabel vereenigt, en vergelijkt met berekende waarden.

waarin:

m = massa v. e. molecuul,
 K = constante van Boltzmann
 T = absolute temperatuur.

Het beginsel van Doppler eischt:

$$\omega = \omega_0 \left(1 + \frac{\zeta}{c}\right)$$

Door eliminatie van ζ verkrijgt men terstond de intensiteitsverdeling:

$$I(\omega) d\omega = \varepsilon \frac{m c^3}{2 K T} \left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}\right)^2 d\omega,$$

waarbij eene multiplicatieve constante is weggelaten, zoodat de maximale waarde der intensiteit gelijk 1 is (waarschijnlijkheidskromme).

Het is eenvoudiger met het moleculair gewicht te rekenen, dan met de massa van één molecuul, en daarom vermenigvuldigen we van $\frac{m}{K}$ teller en noemer met N , de constante van Avogadro = het aantal moleculen per moleculairgewicht, tot

$$\frac{N m}{N K} = \frac{M}{R},$$

M = moleculairgewicht, R = de gasconstante ¹⁾ $8,31 \cdot 10^7$ erg.

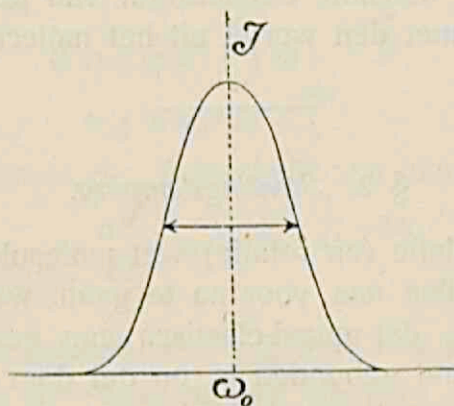


Fig. 1.

¹⁾ Planck Wärmestrahlung 1913. blz. 166.

De verbreeding is symmetrisch t. o. v. $I_{\max}$.

Definieeren we de halve breedte van de spectraallijn als den afstand van het maximum tot aan de plaats, waar de intensiteit de helft is.

Deze is maximaal voor $\omega = \omega_0$, en heeft, zooals aangenomen is, de waarde 1, terwijl zij gedaald is tot de helft van hare grootste waarde op de plaats ω , die voldoet aan

$$\frac{M c^2}{2 R T} \left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \right)^2 = \ln 2.$$

Noemen we den afstand van deze ω tot ω_0 voortaan $\Delta\omega$, dan

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\omega}{\omega_0} &= \frac{1}{c} \sqrt{2 R \cdot \ln 2} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \\ &= 3,58 \cdot 10^{-7} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}}. \end{aligned}$$

In golflengten uitgedrukt $\left(\lambda = \frac{2\pi c}{\omega} \right)$:

$$\Delta\lambda = 3,58 \cdot 10^{-7} \lambda \cdot \sqrt{\frac{T}{M}}$$

Het aandeel ¹⁾, dat het beginsel van Doppler bij de warmtebeweging der licht-uitstralende moleculen aan de verbreeding van eene spectraallijn heeft, is dus evenredig met de golflengte, den wortel uit de absolute temperatuur van het gas, en omgekeerd evenredig met den wortel uit het moleculair gewicht.

§ 2. Stralingsdemping.

Van eene translatie (en rotatie) van moleculen zien we voorloopig af, en stellen ons voor na te gaan, wat voor licht *één electron* uitzendt, dat quasi-elastisch aan een krachtcentrum binnen het molecuul gebonden is, en dat door eene uitwendige oorzaak uit zijn evenwichtstand is gestooten, en zich nu in eene harmonische trilling bevindt.

¹⁾ O. Schönrock, Ann. d. Physik. 20. 1906, blz. 1002.

Volgens de theorie ontstaat er in de omgeving der trilling-baan van het electron, — welke baan we ons gemakshalve rechtlijnig denken —, eene electro-magnetische achtertrilling, die, op eenigen afstand, in concentrische bolvormige golffronten met lichtsnelheid zich uitbreidt. De amplitude in de polen (verlengden der trillingas) is nul, en neemt over den bol naar den aequator toe.

Deze straling beteekent voor de elementaire lichtbron energie-verlies, en dat is gedurende ééne periode $\mathfrak{T}$

$$\frac{e^2 \omega_o^4}{12 \pi c^3} A_1^2 \mathfrak{T} \quad ^1)$$

waarin A_1 de amplitude gedurende die periode voorstelt, en e het electrisch elementair quantum in zoogenaamde rationeele eenheden ($\sqrt{4\pi} \times$ electrost. eenh.).

Daar het verlies aan energie op de beweging van den vibrator dempend inwerkt, geldt voor zijne amplitude x de vergelijking ²⁾

$$x = A \varepsilon^{-\delta t} \cdot \cos(\omega_o t - \theta)$$

De amplitude, $A_1 = A \varepsilon^{-\delta t}$, neemt geleidelijk af, en nadert tot nul. De waarde van δ kan men berekenen uit de verandering in de energie van den vibrator. ³⁾

Deze energie is

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} m \overline{\dot{x}^2} + \frac{1}{2} m \omega_o^2 \overline{x^2}, \\ &= \frac{1}{2} m \omega_o^2 A^2 \varepsilon^{-2\delta t}. \end{aligned}$$

De energie-afname per tijdeenheid zou zijn:

$$- \frac{dE}{dt} = m \omega_o^2 \delta \cdot A^2 \varepsilon^{-2\delta t},$$

¹⁾ Het eerst in de gedaante, $\pi^4 E^2 \frac{l^2}{3 \lambda^3}$, voor eene halve periode afgeleid door *H. Hertz*; Ann. der Physik 36, 1889, blz. 12.

²⁾ *Lommel*, Ann. der Physik 3, 1878, bl. 251.

Helmholtz, Vorlesungen Bd. I, § 32, Gedämpfte Schwingungen.

³⁾ *Godfrey*, Phil. Trans. 1901, blz. 355, § 54 Effect of damping in the widths of spectrumlines, bepaalt de waarde van δ niet.

dus gedurende de periode $\mathfrak{T}$ is dit verlies

$$m \omega_0^2 \delta A_1^2 \mathfrak{T}.$$

Door een boloppervlak om den vibrator ging gedurende ééne periode $\mathfrak{T}$ de energiestroom

$$\frac{e^2 \omega_0^4}{12 \pi c^3} A_1^2 \mathfrak{T}.$$

Deze laatste twee vormen moeten aan elkaar gelijk zijn, zoodat men voor δ vindt:

$$\delta = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{6 \pi c^3 m} \omega_0^2.$$

De amplitude-vergelijking is dus

$$x = A \cdot e^{-\frac{e^2 \omega_0^2}{12 \pi c^3 m} t} \cos(\omega_0 t - \theta),$$

en deze is tevens de oplossing van de lineaire differentiaal-vergelijking van de derde orde, welke door Planck ¹⁾ in 1897 voor een resonator met stralingdamping is afgeleid, en in het hier gebezigde maatsysteem den volgenden vorm zou hebben:

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x - \frac{e^2}{6 \pi c^3 m} \dddot{x} = 0,$$

zoodat de stralingdamping op de beweging van het trillende electron werkt als eene kracht ²⁾.

$$\mathfrak{R}_d = \frac{e^2}{6 \pi c^3} \dddot{x}.$$

De vorm, waarin de uitwijking van het electron uit zijn evenwichtstand is aangegeven, namelijk

$$x = A e^{-\delta t} \cos(\omega_0 t - \theta),$$

gebruiken we tevens voor de electriche component der straling in eenig punt der omgeving van den vibrator.

¹⁾ Planck, Ann. der Physik 60. 1897 blz. 577; Wärmestrahlung, 1906 blz. 110.

²⁾ Lorentz. Theory of electrons 1909 blz. 49, 258.

De aanwezigheid van den dempingfactor $\varepsilon^{-\delta t}$ is oorzaak, dat $x = f(t)$ geene „zuivere” cosinusbeweging is. Daar de uitwijking van het electron als functie van den tijd geheel bekend is, tot nul convergeert, en aan de overige eischen der theorie ¹⁾ voldoet, kunnen we $f(t)$ door middel van de dubbelintegraal van Fourier uiteenleggen in een „spectrum” van zuivere cosinusbewegingen.

Het theorema van Fourier toont dan aan, dat eene oorspronkelijk oneindig smalle spectraallijn door deze demping eene zekere breedte krijgt, welke wij willen bepalen.

Volgens dit theorema kan gesteld worden:

$$f(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\beta \cdot f(\beta) \cdot \cos \omega(t-\beta),$$

of

$$f(t) = R \cdot \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\beta \cdot f(\beta) \cdot \varepsilon^{i\omega(t-\beta)}$$

Dit is te schrijven:

$$f(t) = R \cdot \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \phi(\omega) \varepsilon^{i\omega t} d\omega,$$

waarin

$$\phi(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\beta) \cdot \varepsilon^{-i\omega\beta} \cdot d\beta.$$

In het onderhavige geval is nu

$$\begin{aligned} f(t) &= A \varepsilon^{-\delta t} \cos \omega_0 t \text{ } ^2) \\ &= R \cdot A \varepsilon^{(i\omega_0 - \delta) t} \end{aligned}$$

¹⁾ Riemann, Die partiellen Diff. Gleichungen I, blz. 47.

²⁾ Hierin is gemakshalve $\theta = 0$ gesteld, wat aan de geldigheid van bewerking niets afdoet.

Derhalve is:

$$f(\beta) = R \cdot A e^{(i\omega_0 - \delta)\beta}$$

en

$$\phi(\omega) = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-[i(\omega - \omega_0) + \delta]\beta} \cdot d\beta$$

Onderstellen we, dat $t=0$ de tijd is, waarop de vibrator door eene uitwendige oorzaak begon te trillen, dan was van $t_{-\infty}$ tot t_0 de $f(t) \equiv 0$, dus heeft de laatste integraal de grenzen 0 en ∞ , zoodat nu

$$\begin{aligned} \phi(\omega) &= A \int_0^{\infty} e^{-[i(\omega - \omega_0) + \delta]\beta} \cdot d\beta = \\ &= \frac{A}{\delta + i(\omega - \omega_0)} \end{aligned}$$

Het theorema van Fourier leidt derhalve tot

$$f(t) = R \cdot \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{A}{\delta + i(\omega - \omega_0)} e^{i\omega t} d\omega.$$

Het is ons echter om de intensiteit — of energieverdeeling te doen, en deze volgt uit den laatsten vorm terstond:

$$I(\omega) \sim \frac{1}{[\delta + i(\omega - \omega_0)] \cdot [\delta - i(\omega - \omega_0)]}$$

Vermenigvuldigen we nog met δ^2 , en vervangen we het teeken $\sim$ door $=$, dan ontstaat de betrekking:

$$I(\omega) = \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_0}{\delta}\right)^2},$$

welke een maximum heeft voor $\omega = \omega_0$ met daar, alsvoren, de waarde 1.

De intensiteit vermindert naar weerszijden symmetrisch. De

waarde is gedaald tot de helft van het maximum voor $\frac{\omega - \omega_0}{\delta} = 1$,
dus is de halve breedte der spectraallijn

$$\Delta \omega = \delta,$$

hetgeen we wilden berekenen.

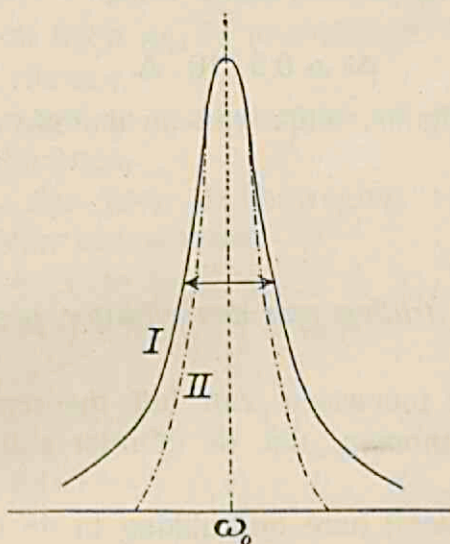


Fig. 2.

Vergelijken we de energievergelijking, geschreven als

$$I = \frac{1}{1 + m^2}$$

met haren benaderingvorm

$$II = \varepsilon - m^2$$

dan blijkt er om het maximum heen voldoende aansluiting te zijn.

Tevens rechtvaardigt ook hier de steile daling der kromme I op de plaatsen $m = \pm 1$ ($\Delta \omega = \pm \delta$) de definieering van de halve breedte der spectraallijn, als de afstand van het midden tot aan de plaats, waar de intensiteit tot de helft der maximale midden-waarde is verminderd.

Deze halve breedte is in het spectrum volgens λ (in centimeters).

$$\Delta \lambda = \frac{e^2}{6 c^2 m},$$

onafhankelijk van de plaats in het spectrum.

Om de getalwaarde van dezen vorm te krijgen, stellen we

$$e^{1)} = \sqrt{4\pi} \cdot 4,67 \cdot 10^{-10}; \quad \frac{e}{m}^{2)} = \sqrt{4\pi} \cdot 1,6 \cdot 10^7 c$$

dan is de halve breedte in Ångström-eenheden:

$$\Delta\lambda \approx 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ Å},$$

voor elke lijn, onafhankelijk van de materie der lichtbron en hare temperatuur.

§ 3. *De trilling van den vibrator gestoord.*

In § 2 is bij het toepassen van het theorema van Fourier stilzwijgend aangenomen, dat de vibrator zijn ruststand weer bereikt.

Deze aanname heeft hare uitdrukking in de bovenste grens, $+\infty$, der integraal voor $\Phi(\omega)$.

De berekening der vorige paragraaf geldt dus alleen voor het geval, dat de tijd van trilling oneindig lang ongestoord blijft.

Het feit evenwel, dat er bijv. in een Geisslerbuis een begin van het lichtverschijnsel is, veroorzaakt en onderhouden door den electrischen stroom, sluit in zich, dat in 't algemeen een voortijlend electron een vibrator kan treffen, vóórdat deze tot volmaakte rust is gekomen; en dit zal eene nieuwe trilling veroorzaken met geheel andere amplitude en phase.

Een enkele vibrator zal dus achtereenvolgens eene reeks van trillingen uitvoeren welke in grootte en duur verschillen, doch allen dit gemeen hebben, dat zij door hunne straling op gelijke wijze gedempt worden. De dampingfactor is steeds dezelfde.

Eene tweede oorzaak van storing zijn mogelijk de botsingen der moleculen tegen elkaar en tegen den wand. Wellicht heeft dit op de amplitude der trilling weinig invloed, maar ontstaat

1) *Planck*, Wärmestrahlung 1913, blz. 167.

2) *Voigt*, Magn. u. Elektro-optik, 1908. blz. 72.

er een phasesprong. Het zou daarbij zijn, alsof, na de botsing, eene nieuwe trilling begint ¹⁾.

Welke ook de oorzaken der storingen zijn, voorloopig zullen we aannemen, dat van een enkelen vibrator de trillende beweging op den tijd $t = \tau$ wordt onderbroken, en zullen we nagaan, welken invloed dit heeft op de intensiteitverdeeling, afkomstig van dien éénen vibrator.

Daarna breiden we de berekeningen uit over het geheel der elementaire lichtbronnen.

Gevonden is, dat voor de beweging van het gebonden electron geschreven kan worden:

$$x = f(t) = R \cdot \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \phi(\omega) \cdot e^{i\omega t} \cdot d\omega$$

waarin

$$\phi(\omega) = \int_0^{\infty} f(\beta) \cdot e^{-i\omega\beta} \cdot d\beta$$

Wordt de trillende beweging op den tijd $t = \tau$ afgebroken, dan heeft dit direct invloed op $\phi(\omega)$.

De grenzen der integraal zijn nu $\beta = 0$, en $\beta = \tau$, dus

$$\begin{aligned} \phi(\omega) &= A \int_0^{\tau} e^{-[i(\omega - \omega_0) + \delta]\beta} \cdot d\beta = \\ &= \frac{A}{\delta + i(\omega - \omega_0)} \left(1 - e^{-[i(\omega - \omega_0) + \delta]\tau} \right) \end{aligned}$$

Noemen we

$$\phi(\omega) = P(\omega) \cdot e^{iQ},$$

waarin $P(\omega)$ reëel is, dan is

$$P^2(\omega) = A^2 \cdot \frac{1 - e^{-\delta\tau} \cdot e^{-i(\omega - \omega_0)\tau}}{\delta + i(\omega - \omega_0)} \cdot \frac{1 - e^{-\delta\tau} \cdot e^{i(\omega - \omega_0)\tau}}{\delta - i(\omega - \omega_0)} =$$

1) Vergel. Buisson et Fabry. Journ. de Physique 1912, blz. 447.

$$= A^2 \cdot \frac{1 + \varepsilon \frac{-2\delta\tau}{\delta^2 + (\omega - \omega_0)^2} - 2\varepsilon \frac{-\delta\tau}{\delta^2 + (\omega - \omega_0)^2} \cos(\omega - \omega_0)\tau}{\delta^2 + (\omega - \omega_0)^2}$$

De beweging van den vibrator wordt nu

$$\begin{aligned} f(t) &= R \cdot \frac{1}{\pi} \int_0^\infty P(\omega) \cdot e^{i(\omega t + Q)} \cdot d\omega = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty P(\omega) \cdot \cos(\omega t + Q) d\omega. \end{aligned}$$

De intensiteitverdeeling in het spectrum wordt bepaald door $P^2(\omega)$.

Wanneer we hierin $\tau = \infty$ stellen, dan treedt natuurlijk het geval van § 2 op.

Daar in 't algemeen de tijd van ongestoorde trilling voor elk der elementaire lichtbronnen verschillend is, en men in het lichtverschijnsel het totale effect waarneemt van zeer vele afzonderlijke bijdragen, heeft het geen zin de verbreeding van eene lijn afkomstig van één enkelen vibrator te bepalen.

Evenwel is eene exacte afleiding¹⁾ van de verdeelingwet van τ voorhands nog niet mogelijk, daar men uit de verschijnselen, zooals deze zich bijv. in eene Geisslerbuis voordoen, nog geen zekere gevolgtrekkingen kan maken omtrent den invloed van den electrischen stroom op de moleculen en omgekeerd.

Nemen we echter eene verdeelingwet aan, die een analogon is van die bij den vrijen weg uit de kinetische gastheorie.

1) Tot een averechtsch resultaat (10% vernauwing der spectraallijn) komt *Godfrey*, Phil. Trans. A 195, 1901 blz. 353, waarop Lord Rayleigh, Proceed A 76. 1905 blz. 440, zijne aanmerking maakt, er tevens zonder meer op wijzende, dat niet de vrije weglengte, maar de vrije trillingtijd de bepalende grootheid is.

Stellen we de waarschijnlijkheid, dat de tijd van ongestoorde trilling van eenen vibrator in ligt tusschen τ en $\tau + d\tau$ voor door

$$w = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} d\tau,$$

waarin τ_0 de gemiddelde waarde van τ is.

De waarschijnlijkheid, dat de ongestoorde trillingstijd inligt tusschen 0 en ∞ (zekerheid), is de totale waarschijnlijkheid van bovenstaanden vorm, zich uitstreckende van 0 tot ∞ , een integraal dus:

$$\frac{1}{\tau_0} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} d\tau = 1.$$

Van de N elementaire lichtbronnen, die te zamen het spectrum in aanzijn roepen, bezitten er Nw een vrijen trillingstijd tusschen τ en $\tau + d\tau$.

Elk van deze N levert eene intensiteitverdeeling, die evenredig is met $P^2(\omega)$, dus alle N deeltjes te zamen:

$$I(\omega) \approx \frac{N}{\tau_0} \int_0^{\infty} d\tau \cdot e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} P^2(\omega) =$$

$$\frac{NA^2}{\tau_0 \{\delta^2 + (\omega - \omega_0)^2\}} \int_0^{\infty} d\tau \cdot e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} [1 + e^{-2\delta\tau} - 2e^{-\delta\tau} \cos(\omega - \omega_0)\tau].$$

Stellen we $\omega - \omega_0 = m\delta$, en vermenigvuldigen rechts met

$\frac{\delta^2}{NA^2}$, dan

$$I \approx \frac{1}{\tau_0} \cdot \frac{1}{1 + m^2} \int_0^{\infty} d\tau \left[e^{-\frac{\tau}{\tau_0} + \delta\tau} - (2\delta + \frac{1}{\tau_0})\tau e^{-\frac{\tau}{\tau_0} + \delta\tau} - (\delta + \frac{1}{\tau_0})\tau e^{-\frac{\tau}{\tau_0} + \delta\tau} \cos m\delta\tau \right]$$

Noemt men de drie deelen der integraal I_1 , I_2 en $2 I_3$, dan is

$$I_1 = \int_0^{\infty} \frac{\tau}{\tau_0} d\tau = \tau_0;$$

$$I_2 = \int_0^{\infty} \frac{\left(2\delta + \frac{1}{\tau_0}\right) \tau}{\tau_0} d\tau = \frac{\tau_0}{1 + 2\delta\tau_0}$$

$$I_3 = R \cdot \int_0^{\infty} \frac{\left[\delta + \frac{1}{\tau_0} - i m \delta\right] \tau}{\tau_0} d\tau = R \cdot \frac{\tau_0}{1 + \delta\tau_0 - i m \delta\tau_0} =$$

$$\frac{\tau_0(1 + \delta\tau_0)}{(1 + \delta\tau_0)^2 + m^2\delta^2\tau_0^2}.$$

Schrijven we voorts $\frac{1}{\delta\tau_0} = n$, dan wordt

$$I \propto \frac{1}{1 + m^2} \left[1 + \frac{n}{n + 2} - \frac{2n(n + 1)}{(n + 1)^2 + m^2} \right]$$

De intensiteit is maximaal voor $m = 0$, dus voor $\omega = \omega_0$; m komt slechts in 't kwadraat voor, dus is de spectraallijn symmetrisch.

Om de halve breedte te bepalen, kan men weer vragen: voor welke waarde van m is de intensiteit I de helft van het maximum, of

$$I = \frac{1}{2} I_{\max}.$$

Stellen we $m^2 = x$, en $I_{\max} = 1$ dan wordt de vergelijking

$$\frac{1}{1 + x} \cdot \frac{1 + \frac{n}{n + 2} - \frac{2n(n + 1)}{(n + 1)^2 + x}}{1 + \frac{n}{n + 2} - \frac{2n}{n + 1}} = \frac{1}{2}.$$

Voeren we tenslotte nog in $n + 1 = y$, en herleiden de vergelijking op nul, dan is

$$x^2 + (1 - y^2)x - y^2 = 0,$$

dus

$$x = y^2 \quad \text{of} \quad x = -1.$$

De laatste wortel geeft imaginaire waarden voor m , namelijk $\pm i$, en valt dus uit, zoodat overblijft $x = y^2$, of $m = \pm (n + 1)$.

Evenwel is

$$m = \frac{\Delta\omega}{\delta}, \text{ en } n = \frac{1}{\delta\tau_0},$$

dus blijkt de halve breedte van de spectraallijn te zijn

$$\Delta\omega = \delta + \frac{1}{\tau_0}.$$

Hierin is δ eene physische constante behoorende bij ω_0 ; en τ_0 afhankelijk van materie, druk, temperatuur en stroomsterkte.

De overgang van deze uitkomst op die van § 2 is wederom eenvoudig. Daar toch werd ondersteld, dat de trillingen niet gestoord werden. Dit wil zeggen, dat $\tau_0 = \infty$, zoodat dan de tweede term wegvalt, en we het resultaat van § 2 overhouden.

Opmerking:

Neemt men voor een oogenblik aan, dat alleen de botsingen der moleculen de bedoelde storingen vormen, dan kan men de verbreeding der spectraallijn uitdrukken in de gemiddelde weglengte L der moleculen, wanneer men afziet van de directe invloeden der translatie en stralingdamping.

De gemiddelde tijd van ongestoorde trilling τ_0 stellen we dan gelijk aan $\frac{L}{v_0}$, waarin v_0 de gemiddelde snelheid is, en dus

$$v_0 = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

De formule $\Delta\omega = \frac{1}{\tau_0}$ ¹⁾ wordt dan in het λ -spectrum.

$$\Delta\lambda = \frac{\sqrt{3R}}{2\pi c} \cdot \frac{\lambda^2}{L} \sqrt{\frac{T}{M}},$$

of

$$\Delta\lambda = 0,74655 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{\lambda^2}{L} \sqrt{\frac{T}{M}}.$$

¹⁾ Vergl. *H. A. Lorentz. Versl. Kon. Akad. XIV 1906 blz. 528 en volg.*

Bij gassen onder hoogen druk zou deze formule naar voren moeten treden.

Metingen van Füchtbauer en Hofmann¹⁾ over de intensiteit-verdeeling van absorptie-serielijnen bij ongeveer 3 atm. druk, toonen aan, dat bijv. voor caesium ($\lambda = 4555$) de lijn ruim dertig maal breeder is, dan uit bovenstaande formule zou volgen.

Daar het geheele verschijnsel eenigszins asymmetrisch geworden is, blijkt het, dat nog andere oorzaken werken, die in de berekeningen nog niet zijn opgenomen.

In het volgende bepalen wij ons evenwel uitsluitend tot gassen onder zóó lagen druk, dat de invloed der botsingen kan worden verwaarloosd.

§ 4 *Translatie en stralingdemping te zamen*

In § 2 is de intensiteit-verdeeling in de spectraallijn van ééne elementaire lichtbron bepaald op

$$I(\omega) = \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_0}{\delta}\right)^2},$$

wanneer alléén gelet werd op de stralingdemping.

Heeft deze lichtbron evenwel eene snelheid ζ in de richting van den waarnemer, dan is de schijnbare frequentie volgens § 1

$$\omega_1 = \omega_0 \left(1 + \frac{\zeta}{c}\right)$$

Het aantal lichtbronnen met eene translatie-snelheid inliggende tusschen ζ en $\zeta + d\zeta$ is evenredig met

$$-\frac{m \zeta^2}{2KT} d\zeta$$

In het geval van een één-atomig gas, welks spanning zóó laag is (ongeveer een honderdste mM. kwikdruk), dat de invloed

¹⁾ Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. d. Physik Bd. 43, 1914. blz. 96.

der storingen verzinkt tegenover dien der stralingdemping, dan is de intensiteit op de plaats ω aan te geven door:

$$I_{\omega} \sim \int_{\zeta = -\infty}^{\zeta = +\infty} \frac{\varepsilon}{1 + \frac{1}{\delta^2} \left\{ (\omega - \omega_0) - \omega_0 \frac{\zeta}{c} \right\}^2} - \frac{m \zeta^2}{2 K T} d\zeta.$$

Daar men voor $\frac{1}{1 + m^2}$ bij niet te groote waarden van m heel goed ε kan schrijven ¹⁾, vervangen we bovenstaande integraal door haren benaderingvorm:

$$I_{\omega} \sim \int_{\zeta = -\infty}^{\zeta = +\infty} \frac{\varepsilon}{1 + \frac{1}{\delta^2} \left\{ (\omega - \omega_0) - \omega_0 \frac{\zeta}{c} \right\}^2} - \frac{m \zeta^2}{2 K T} d\zeta.$$

Deze kan aldus bepaald worden (waarbij we den evenredigheid-factor weglaten, en ook het gelijktteken invoeren):

$$\begin{aligned} I_{\omega} &= \varepsilon \int_{\zeta = -\infty}^{\zeta = +\infty} - \left(\frac{\omega - \omega_0}{\delta} \right)^2 \left(\frac{m}{2 K T} + \frac{\omega_0^2}{\delta^2 c^2} \right) \zeta^2 + 2 \frac{\omega - \omega_0}{\delta} \cdot \frac{\omega_0}{\delta c} \cdot \zeta d\zeta = \\ &= \varepsilon \left[- \left(\frac{\omega - \omega_0}{\delta} \right)^2 + \frac{\left(\frac{\omega - \omega_0}{\delta} \cdot \frac{\omega_0}{\delta c} \right)^2}{\frac{m}{2 K T} + \frac{\omega_0^2}{\delta^2 c^2}} \right] = \\ &= \varepsilon \left[- \frac{\frac{m c^2}{2 K T}}{1 + \frac{m c^2}{2 K T} \cdot \frac{\delta^2}{\omega_0^2}} \left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \right)^2 \right]. \end{aligned}$$

¹⁾ Zie het laatste deel van § 2.

De intensiteit is wederom maximaal (gelijk 1 gesteld) op de plaats ω_0 , de eigenfrequentie. Zij is gedaald tot hare halve waarde op den afstand

$$\Delta \omega = \omega - \omega_0 = \pm \omega_0 \sqrt{\ln 2} \cdot \sqrt{\frac{2KT}{mc^2} + \frac{\delta^2}{\omega_0^2}}.$$

In het λ -spectrum is dus de halve breedte der spectraallijn:

$$\Delta \lambda = \lambda_0 \sqrt{\ln 2} \cdot \sqrt{\frac{2RT}{Mc^2} \left[1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{Mc^2}{2RT} \cdot \frac{e^4}{36 \cdot c^4 \cdot m^2 \cdot \lambda^2} \right]},$$

waarin voor δ de in § 2 afgeleide vorm is ingezet, terwijl M het moleculair gewicht, en m de massa van een electron voorstellen.

In getalwaarde:

$$\Delta \lambda = 3,58 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda \sqrt{\frac{T}{M}} \cdot \left[1 + 7,368 \cdot 10^{-13} \frac{M}{\lambda^2 T} \right].$$

Neemt men als voorbeeld krypton ($M=83$), onder uiterst geringen druk (om geene merkbare storingen te hebben), en bij de temperatuur van vloeibare lucht, dan komt bij de breedte door translatie nog de factor

$$\left[1 + 2,4 \cdot 10^{-4} \right].$$

Deze wijkt hier al heel weinig af van de eenheid, en het is zeer de vraag, of het experiment deze afwijking zal kunnen verifieeren.

Volgens den translatie-invloed van Doppler zou de halve breedte der spectraallijn zijn

$$\Delta \lambda = 1,994 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$$

Uit de waarnemingen van Fabry en Buisson¹⁾ is direct af te leiden, dat de halve breedte onder bovengenoemde omstandigheden was

$$\Delta \lambda = 2,55 \cdot 10^{-3} \text{ \AA},$$

zoodat uit deze meting hier geene gevolgtrekkingen kunnen worden gemaakt.

¹⁾ *Fabry et Buisson*, Journal de Physique 1912, blz. 450.

Wanneer de methode van Koch¹⁾ de intensiteitverdeling binnen de spectraallijn ook van de één-atomige gassen bij zeer lagen druk en temperatuur aan den dag heeft gebracht, en dan ook te groote waarden zouden gevonden worden, zoo zou men kunnen vermoeden; dat er mogelijk sterker effect bestaat

1e bij de stralingdemping

2e door eene andere demping (toch nog storingen), of

3e doordat de wet der snelheidverdeling (aequipartitie) niet is blijven gelden.

1) *P. P. Koch*, Ann. der Physik, Bd. 42, 1913, blz. 1.

HOOFDSTUK II

Roteerende Moleculen

§ 1 *Indeeling*

In dit hoofdstuk gaan wij den invloed na, dien de rotatie der moleculen op de samenstelling van het uitgestraalde licht heeft.

Ondersteld wordt, dat er voor de materie aequipartitie van energie is, waardoor bij draaiing om eene as de gemiddelde rotatie-energie der elementaire lichtbron gelijk is aan de energie behoorende bij één vrijheidgraad.

De drie reeds behandelde oorzaken van lijnenverbreeding, namelijk het Doppler-verschijnsel, de stralingdemping, en de storingen in de vrije trilling, laten we nu buiten beschouwing.

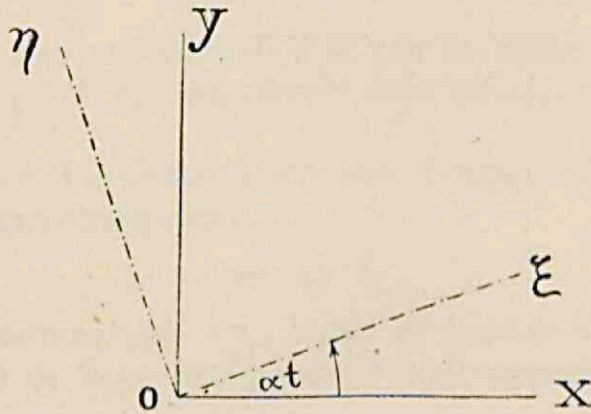


Fig. 3.

Evenals in vorig hoofdstuk, voeren wij de berekeningen eerst uit voor ééne elementaire lichtbron, en wel voor het eenvoudigste geval, dat de bewegingen in een vlak plaats hebben,

en trachten daarna het gezamenlijke effect tot uitdrukking te brengen.

Derhalve denken we ons twee coördinaatassenstelsels, waarvan de nulpunten samenvallen.

Het eene ($xy z$) heeft een vasten stand t. o. v. de omgeving, het andere ($\xi \eta \zeta$) is vast verbonden aan het molecuul, en draait dus mee.

De oorsprong o zij het middenpunt der quasi-elastische krachten binnen de moleculaire lichtbron.

De draaiing-as (ζ) moge nog samenvallen met de vaste z -as; de hoeksnelheid zij α .

De energie (E) van het gebonden electron bestaat uit kinetische (T) en potentieele (U) energie;

$$E = T + U.$$

De bewegingvergelijkingen leiden we af uit de vergelijking van Lagrange

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L}{\partial q} = 0$$

Wij maken achtereenvolgens drie onderstellingen:

1e het electron kan binnen het molecuul slechts in ééne richting trillen;

2e het electron is isotroop gebonden;

3e het electron is anisotroop gebonden;

om daarna terug te keeren naar de trilling langs eene vaste as, maar nu van geladen atomen (hoofdstuk III).

§ 2 *Het electron kan slechts in ééne richting (ξ) trillen*

Het verband tusschen de plaats van het trillende electron op de ξ -as en de x en y coördinaten is

$$x = \xi \cos \alpha t; \quad y = \xi \sin \alpha t,$$

waarin ξ varieert met den tijd, zoodat

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \dot{\xi} \cos \alpha t - \alpha \xi \sin \alpha t, \\ \dot{y} &= \dot{\xi} \sin \alpha t + \alpha \xi \cos \alpha t. \end{aligned}$$

De kinetische energie is dus

$$T = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2) = \frac{m}{2} (\dot{\xi}^2 + \alpha^2 \dot{\xi}^2).$$

De potentieele energie is

$$U = \frac{f}{2} \xi^2,$$

waarin f de mate der binding aangeeft.

De functie van Lagrange, $L = T - U$, is dus afhankelijk van ξ en $\dot{\xi}$; derhalve stellen we in

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L}{\partial q} = 0$$

$$\dot{q} = \dot{\xi} \text{ en } q = \xi$$

$$\text{Nu is} \quad L = \frac{1}{2} m \dot{\xi}^2 - \frac{1}{2} (f - m\alpha^2) \xi^2,$$

$$\text{en dus} \quad \frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}} = m \dot{\xi}; \quad \frac{\partial L}{\partial \xi} = -(f - m\alpha^2) \xi,$$

zoodat de differentiaalvergelijking der beweging wordt

$$m \ddot{\xi} + (f - m\alpha^2) \xi = 0.$$

Hierin is $m\alpha^2 \xi$ de centrifugale kracht, die tegengesteld gericht is t. o. v. de quasi-elastische kracht.

Deze vergelijking is te schrijven

$$\ddot{\xi} + (\omega_0^2 - \alpha^2) \xi = 0,$$

waarin ω_0 de eigenfrequentie is voor het geval, dat de hoeksnelheid gelijk nul is; $\omega_0 = \sqrt{\frac{f}{m}}$.

Door de rotatie is de eigenfrequentie verminderd tot ω_K , wanneer $\omega_K^2 = \omega_0^2 - \alpha^2$.

De oplossing der vergelijking, met weglating der tweede integratieconstante, is

$$\xi = A \cos \omega_K t$$

Langs de ξ -as is de aard der trilling dezelfde gebleven, als zonder rotatie, de frequentie is slechts, onder den invloed der middenpuntvliedende kracht iets verminderd.

In de omgeving der trilling-as van het electron ontstaat eene electro-magnetische lichtgolving, waarbij de amplitude langs de as nul is, en over een boloppervlak naar den aequator toeneemt.

De trilling-as (ξ) roteert in het (xy) -vlak, zoodat daar in de lichtgolving zwevingen optreden, welke direct uiteen te leggen zijn in twee regelmatige bewegingen, want ten opzichte van de x -as gold de betrekking $x = \xi \cos \alpha t$, en dit wordt dus $x = A \cos \omega_K t \cos \alpha t$, hetwelk te ontbinden is in

$$x = \frac{1}{2} A \cos (\omega_K + \alpha) t + \frac{1}{2} A \cos (\omega_K - \alpha) t.$$

Evenzoo ontstaat t. o. v. de y -as de betrekking

$$y = \frac{1}{2} A \sin (\omega_K + \alpha) t - \frac{1}{2} A \sin (\omega_K - \alpha) t.$$

Derhalve is in eenig punt van het (xy) -vlak het licht, dat de roteerende vibrator uitstraalt, te ontleden in een duplet, welks componenten $(\omega_K \pm \alpha)$ rechtlijnig gepolariseerd zijn.

In eenig punt der Z -as zou het duplet ook waargenomen worden, doch circulair gepolariseerd; hoeksnelheid $(\pm \omega_K + \alpha)$ bij positieve draaiing.

Indien de rotatie-as $\perp$ de trilling-as is, bestaat het duplet¹⁾ $(\omega_K \pm \alpha)$ in de geheele omgeving, en zoowel voor eene positieve-, als eene negatieve rotatiesnelheid van de elementaire lichtbron.

Vallen rotatie- en trillingas samen, zoo is er natuurlijk geen draaiing-effect.

Nemen we het eerste geval aan, en betrekken we de volgende beschouwingen op een twee-atomig gas.

Bepalingen der specifieke warmte toonen aan, dat de gemiddelde rotatie-energie per molecuul gelijk is aan de energie van eene beweging met twee vrijheidsgraden; dus is, indien Θ het traagheidsmoment van een molecuul is,

$$\frac{1}{2} \Theta \overline{\alpha^2} = K T.$$

De stand der rotatie-as t. o. v. den waarnemer is onverschillig, steeds ontstaat het duplet $(\omega_K \pm \alpha)$.

¹⁾ *Rayleigh*, *Scientif. Papers* IV, blz. 17.

Het aantal moleculen¹⁾, wier rotatiesnelheid inligt tusschen α en $\alpha + d\alpha$, zij evenredig met:

$$-\frac{\Theta \alpha^2}{2KT} d\alpha$$

Ieder molecuul levert een duplet van dezelfde intensiteit aan de spectraallijn; daar nu $\omega = \omega_K \pm \alpha$ is, wordt dus in het ω -spectrum de intensiteit-verdeeling symmetrisch t. o. v. ω_K , en wel

$$I(\omega) d\omega = \varepsilon - \frac{\Theta (\omega - \omega_K)^2}{2KT} d\omega.$$

Het maximum bij ω_K is wederom gelijk 1.

De intensiteit is gedaald tot de waarde $1/2$ op de plaats ω , die voldoet aan de betrekking

$$\frac{\Theta}{2KT} (\omega - \omega_K)^2 = \ln 2,$$

dan is dus de halve breedte

$$\Delta\omega = \sqrt{\frac{2KT \cdot \ln 2}{\Theta}}.$$

Zetten we voor het traagheidsmoment $\Theta = m r^2$, dus alsof de massa van het molecuul zich op den afstand r van het middenpunt bevindt, dan kunnen we voor de breedte schrijven

$$\begin{aligned} \Delta\omega &= \frac{1}{r} \sqrt{\frac{2NKT \cdot \ln 2}{Nm}} \\ &= \frac{1}{r} \sqrt{\frac{2RT \cdot \ln 2}{M}}, \end{aligned}$$

waarin R de gasconstante ($8,31 \cdot 10^7$ erg), M het moleculairgewicht, en r de traagheidstraal van een molecuul is.

¹⁾ Om hierna op eenvoudige wijze met de verbreeding door translatie te kunnen vergelijken, is de rotatie om ééne as gedacht. Vergelijk de afleiding in hoofdstuk III, § 2.

Het beginsel van Doppler leidde tot ¹⁾

$$\Delta \omega = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{2 R T \cdot \ln 2}{M}}.$$

De verhouding van de beide invloeden van verbreeding is dus

$$\frac{(\Delta \omega)_{\text{rotatie}}}{(\Delta \omega)_{\text{Doppler}}} = \frac{c}{\omega r} = \frac{\lambda}{2 \pi r}$$

De straal van het molecuul is van de orde $10^{-8} \text{ cm} = 1 \text{ \AA}$, en dit is dan tevens de grootst mogelijke waarde van den traagheid-sraal r , zoodat de verhouding voor rood licht ongeveer 1000 zou zijn. In het zichtbare spectrum evenwel levert het principe van Doppler reeds het hoofdbestanddeel voor de breedte der spectraallijnen, zoodat er voor een mogelijken invloed der rotatie al zeer weinig overblijft.

De aanname eener electronentrilling langs eene vaste as binnen het molecuul zou dus eene spectraallijn eischen, die een 1000 maal breeder was, dan welke in het zichtbare spectrum wordt waargenomen.

Het experiment weerspreekt dus de onderstelling, zoodat nu blijkt, dat het electron binnen het molecuul niet langs eene vaste as trilt.

Voor de electronentrillingen is deze onderstelling hiermede van de baan.

Anders staat de zaak bij de atoomtrillingen, gelijk wij in hoofdstuk III zullen aantoonen.

§ 3 *Het electron binnen het molecuul isotroop gebonden*

Onderstellen we nu, dat het trillende electron aan zijn evenwichtstand O, gebonden is door eene quasi-elastische kracht, die in alle richtingen dezelfde is.

De beide coördinatenstelsels nemen we aan alsvoren, zoodat

¹⁾ Zie blz. 6.

loodrecht op de rotatie-as het (xy) -vlak vast blijft, en het $(\xi\eta)$ -vlak medewentelt.

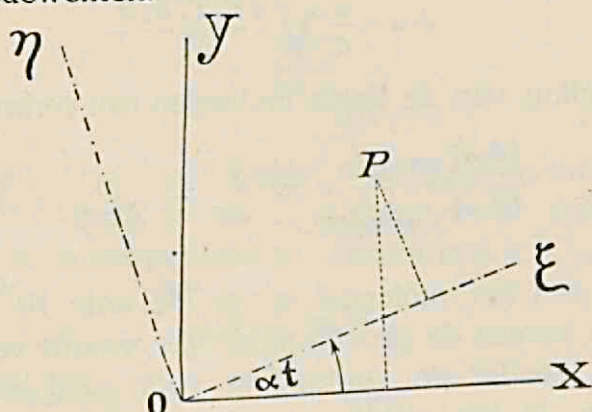


Fig. 4.

Tusschen de coördinaten x, y en ξ, η van een electron bestaan de volgende betrekkingen:

$$\begin{aligned}\xi &= x \cos \alpha t + y \sin \alpha t, \\ \eta &= -x \sin \alpha t + y \cos \alpha t.\end{aligned}$$

De potentieele energie is

$$U = \frac{f}{2} (\xi^2 + \eta^2) = \frac{f}{2} (x^2 + y^2)$$

De kinetische energie is

$$T = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2)$$

De totale energie $E = T + U$, en de functie van Lagrange $L = T - U$ zijn onafhankelijk van de draaiingsnelheid α . De bewegingvergelijkingen, die uit L kunnen worden afgeleid, zullen dan ook onafhankelijk van α zijn.

$$L = L(x, y, \dot{x}, \dot{y}) = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2) - \frac{f}{2} (x^2 + y^2).$$

Stellen we in de differentiaalvergelijking van Lagrange $\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L}{\partial q} = 0$ achtereenvolgens $q = x$ en y , $\dot{q} = \dot{x}$ en $\dot{y}$, dan worden de bewegingvergelijkingen:

$$m \ddot{x} + f x = 0 \text{ en } m \ddot{y} + f y = 0$$

Combineeren we deze door $x + iy = z$ tot

$$\ddot{z} + \omega_0^2 z = 0,$$

waarin $\omega_0^2 = \frac{f}{m}$, dan is de algemeene oplossing

$$z = x + iy = A \cos \omega_0 t + i B \sin \omega_0 t.$$

De trilling blijft, zooals ze was, en is niet onderhevig aan een rotatie-invloed. De isotropie doet het krachtveld van het electron hetzelfde blijven, wanneer de materie wentelt.

Op een spectraallijn is dus ook de invloed nihil.

§ 4 *Het electron anisotroop gebonden*

Nemen we evenwel aan, dat het electron in de ξ -richting gebonden is door de kracht $-f\xi$, en in de η -richting door de kracht $-g\eta$, dan zal blijken, dat de rotatie wel een invloed uitoefent op het uitgezonden licht, en dus ook op de spectraallijn.

De betrekkingen tusschen de coördinaten waren

$$x = \xi \cos \alpha t - \eta \sin \alpha t$$

$$y = \xi \sin \alpha t + \eta \cos \alpha t.$$

Derhalve zijn

$$\dot{x} = (\dot{\xi} - \alpha\eta) \cos \alpha t - (\dot{\eta} + \alpha\xi) \sin \alpha t$$

$$\dot{y} = (\dot{\xi} - \alpha\eta) \sin \alpha t + (\dot{\eta} + \alpha\xi) \cos \alpha t$$

De kinetische energie

$$T = \frac{m}{2} [\dot{x}^2 + \dot{y}^2]$$

wordt, uitgedrukt in ξ en η ,

$$T = \frac{m}{2} [(\dot{\xi} - \alpha\eta)^2 + (\dot{\eta} + \alpha\xi)^2]$$

De potentieele energie is

$$U = \frac{f}{2} \xi^2 + \frac{g}{2} \eta^2,$$

zoodat de functie van Lagrange is

$$L = T - U = \frac{m}{2} [(\dot{\xi} - \alpha \eta)^2 + (\dot{\eta} + \alpha \xi)^2] - \frac{f}{2} \xi^2 - \frac{g}{2} \eta^2,$$

dus

$$L = L(\xi, \eta, \dot{\xi}, \dot{\eta})$$

Stellen we in de diff. vergel. van Lagrange

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L}{\partial q} = 0,$$

achtereenvolgens $q = \xi$ en $q = \eta$, dan ontstaan de simultane diff.-vergelijkingen:

$$\begin{aligned} \ddot{\xi} + (\omega_1^2 - \alpha^2) \xi - 2\alpha \dot{\eta} &= 0 \\ \ddot{\eta} + (\omega_2^2 - \alpha^2) \eta + 2\alpha \dot{\xi} &= 0, \end{aligned}$$

waarin $\omega_1^2 = \frac{f}{m}$ en $\omega_2^2 = \frac{g}{m}$, en dus ω_1 en ω_2 de eigenfrequenties in 2π seconden resp. in ξ en η -richting voorstellen.

In deze vergelijkingen is het ongelijk zijn van ω_1 en ω_2 het eenige nieuwe element, en kunnen we tot het voorgaande geval terugkeeren door te stellen $\omega_1 = \omega_2 = \omega_0$.

Doen we dit voor een oogenblik, en combineeren we de beide simultane diff. vergelijkingen door in te voeren $\chi = \xi + i\eta$, dan ontstaat de vergelijking:

$$\ddot{\chi} + (\omega_0^2 - \alpha^2) \chi + 2i\alpha \dot{\chi} = 0,$$

welke tot oplossing heeft

$$\chi = C_1 e^{i(\omega_0 - \alpha)t} + C_2 e^{-i(\omega_0 + \alpha)t}$$

of

$$\begin{aligned} \xi + i\eta &= [C_1 \cos(\omega_0 - \alpha)t + C_2 \cos(\omega_0 + \alpha)t] + \\ &\quad i[C_1 \sin(\omega_0 - \alpha)t - C_2 \sin(\omega_0 + \alpha)t], \end{aligned}$$

zoodat in het geval van isotropie, een waarnemer, die met het (ξ, η) vlak zou meedraaien, indien dit kon, het duplet $(\omega_0 \pm \alpha)$ te zien zou krijgen, waarin het midden ω_0 niet door eene middenpuntvliedende kracht beïnvloed zou zijn, zooals bij de

trilling langs eene vaste as, waarbij $\omega_K = \sqrt{\omega_0^2 - \alpha^2}$ was. Om van de uitdrukking voor χ op het werkelijke effect te komen, kan men gebruik maken van de betrekking

$$z = \chi \cdot e^{i\alpha t},$$

waarin $z = x + iy$ is. Dan gaat de diff. vergelijking in χ over in den bekenden vorm

$$\ddot{z} + \omega_0^2 z = 0.$$

Tevens volgt uit den gevonden vorm voor χ nu $z = C_1 e^{i\omega_0 t} + C_2 e^{-i\omega_0 t} = A \cos \omega_0 t + iB \sin \omega_0 t$, zooals in de vorige paragraaf reeds is aangegeven.

Trachten wij thans voor het geval van anisotropie ($\omega_1 \neq \omega_2$) de simultane diff. vergel. op te lossen.

Zij waren

$$(1) \dots \begin{cases} \ddot{\xi} + (\omega_1^2 - \alpha^2) \xi - 2\alpha \dot{\eta} = 0 \\ \ddot{\eta} + (\omega_2^2 - \alpha^2) \eta + 2\alpha \dot{\xi} = 0 \end{cases}$$

Stellen wij

$$\xi = A \cdot e^{i\gamma t}, \text{ en } \eta = B \cdot e^{i\gamma t}$$

in (1), dan ontstaat het stel (2):

$$(2) \dots \begin{cases} (\omega_1^2 - \alpha^2 - \gamma^2) A - 2i\alpha\gamma B = 0 \\ 2i\alpha\gamma A + (\omega_2^2 - \alpha^2 - \gamma^2) B = 0 \end{cases}$$

Wanneer de vergelijkingen van (2) niet strijdig zullen zijn, moet de determinant der coefficient en van A en B nul zijn, dus

$$(\omega_1^2 - \alpha^2 - \gamma^2)(\omega_2^2 - \alpha^2 - \gamma^2) - 4\alpha^2\gamma^2 = 0$$

of

$$\gamma^4 - (\omega_1^2 + \omega_2^2 + 2\alpha^2)\gamma^2 + (\omega_1^2 - \alpha^2)(\omega_2^2 - \alpha^2) = 0.$$

Stel $\omega_1 = \omega_0 - b$, en $\omega_2 = \omega_0 + b$, dan gaat de vergelijking over in

$$\gamma^4 - 2(\omega_0^2 + b^2 + \alpha^2)\gamma^2 + (\omega_0^2 + b^2 - \alpha^2)^2 - 4\omega_0^2 b^2 = 0,$$

waaruit

$$\gamma^2 = (\omega_0^2 + b^2 + \alpha^2) \pm \sqrt{(b^2 + \alpha^2) \omega_0^2 + \alpha^2 b^2}.$$

De hoeksnelheid α is steeds zeer klein tegenover de frequentie ω_0 .

Onderstelt men de anisotropie gering, zoodat ook $b \ll \omega_0$, dan kan men den tweeden term $\alpha^2 b^2$ onder het wortelteeken zonder eenig bezwaar verwaarloozen, en krijgt men voor de vier wortels:

$$\gamma_1 = \omega_0 + \sqrt{b^2 + \alpha^2}$$

$$\gamma_2 = -\gamma_1$$

$$\gamma_3 = \omega_0 - \sqrt{b^2 + \alpha^2}$$

$$\gamma_4 = -\gamma_3.$$

Er zijn dus vier uitkomsten voor

$$\chi = \xi + i\eta = A_\varepsilon e^{i\gamma t} + iB_\varepsilon e^{i\gamma t},$$

welke, voor $b=0$, overgaan in het vorige geval. Dit is ééne voorwaarde, tevens contrôle. Een tweede voorwaarde stellen we nu, namelijk, dat voor $b \neq 0$, en $\alpha=0$ (dus wel anisotropie, maar geen rotatie), de beweging in het $(\xi\eta)$ -vlak te decomponeeren is in eene trilling van frequentie ω_1 in de ξ -richting, en eene van de frequentie ω_2 in de η -richting.

Gaan we dit na, dan zullen, voor $\alpha=0$:

$$\gamma_1 = -\gamma_2 = \omega_0 + b = \omega_2$$

$$\gamma_3 = -\gamma_4 = \omega_0 - b = \omega_1$$

worden.

Van de vier stellen wortels:

$$\xi_1 = A_1 e^{i\omega_2 t}, \quad \xi_2 = A_2 e^{-i\omega_2 t}, \quad \xi_3 = A_3 e^{i\omega_1 t}, \quad \xi_4 = A_4 e^{-i\omega_1 t}$$

$$\eta_1 = B_1 e^{i\omega_2 t}, \quad \eta_2 = B_2 e^{-i\omega_2 t}, \quad \eta_3 = B_3 e^{i\omega_1 t}, \quad \eta_4 = B_4 e^{-i\omega_1 t}$$

moeten dus $A_1 = A_2 = B_3 = B_4 = 0$ zijn, zoodra $\alpha=0$ wordt, en hieraan is te voldoen, wanneer men A_1, A_2, B_1 en B_2 berekent uit de eerste vergelijking van de groep (2); en A_3, A_4, B_3 en B_4 uit de tweede.

Men kan dan in 't algemeen schrijven:

$$A_1 = 2 i \alpha \gamma_1 \frac{C_1}{4 \omega_0 b}, \quad A_2 = 2 i \alpha \gamma_2 \frac{C_2}{4 \omega_0 b},$$

$$B_1 = [(\omega_0 - b)^2 - \alpha^2 - \gamma_1^2] \frac{C_1}{4 \omega_0 b}, \quad B_2 = [(\omega_0 - b)^2 - \alpha^2 - \gamma_2^2] \frac{C_2}{4 \omega_0 b}.$$

Door het bijschrijven van den noemer worden de vormen eenvoudiger, indien $\alpha = 0$, en wel

$$A_1 = A_2 = 0, \text{ en } B_1 = -C_1; B_2 = -C_2.$$

En zoo zijn dan:

$$A_3 = [(\omega_0 + b)^2 - \alpha^2 - \gamma_3^2] \frac{C_3}{4 \omega_0 b}, \quad A_4 = [(\omega_0 + b)^2 - \alpha^2 - \gamma_4^2] \frac{C_4}{4 \omega_0 b},$$

$$B_3 = -2 i \alpha \gamma_3 \frac{C_3}{4 \omega_0 b}, \quad B_4 = -2 i \alpha \gamma_4 \frac{C_4}{4 \omega_0 b},$$

Zoodat nu voor $\alpha = 0$

$$\begin{cases} \xi_1 = 0 \\ \eta_1 = -C_1 \varepsilon^{i \omega_2 t} \end{cases} \quad \begin{cases} \xi_2 = 0 \\ \eta_2 = -C_2 \varepsilon^{-i \omega_2 t} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \xi_3 = C_3 \varepsilon^{i \omega_1 t} \\ \eta_3 = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \xi_4 = C_4 \varepsilon^{-i \omega_1 t} \\ \eta_4 = 0 \end{cases}$$

En hiermede is aan de tweede grensvoorwaarde voldaan, en kan men de vormen voor $\xi_K = A_K \varepsilon^{i \gamma_K t}$ en $\eta_K = B_K \varepsilon^{i \gamma_K t}$ neerschrijven.

De gevonden vier groepen ξ_K en η_K leveren het spectraalverschijnsel nog niet, daar de uitgezonden stralingsenergie in de omgeving van de roteerende moleculen wordt waargenomen, en men dus eerst tot het vaste assenkruis moet overgaan.

Deze overgang wordt gevormd door de betrekking:

$$\begin{aligned} x_K + i y_K &= (\xi_K + i \eta_K) \cdot \varepsilon^{i \alpha t} \\ &= (A_K + i B_K) \varepsilon^{i(\gamma_K + \alpha) t} \end{aligned}$$

Denkt men zich den waarnemer eenvoudigheidshalve in de y -as, dan komt het aan op de beweging in de x -richting.

En deze is:

$$x_1 = \frac{C_1}{2b} (b - \alpha + \sqrt{b^2 + \alpha^2}) \cdot \sin (\omega_0 + \alpha + \sqrt{b^2 + \alpha^2}) t,$$

$$x_2 = \frac{C_2}{2b} (b + \alpha + \sqrt{b^2 + \alpha^2}) \cdot \sin (\omega_0 - \alpha + \sqrt{b^2 + \alpha^2}) t,$$

$$x_3 = \frac{C_3}{2b} (b + \alpha + \sqrt{b^2 + \alpha^2}) \cdot \cos (\omega_0 + \alpha - \sqrt{b^2 + \alpha^2}) t,$$

$$x_4 = \frac{C_4}{2b} (b - \alpha + \sqrt{b^2 + \alpha^2}) \cdot \cos (\omega_0 - \alpha - \sqrt{b^2 + \alpha^2}) t,$$

Een quadruplet dus.

Men kan voor de frequentie schrijven

$$\omega = \omega_0 \pm \alpha \pm \sqrt{b^2 + \alpha^2}.$$

Dit stelt, in een (ω, α) -diagram, vier hyperbolen voor, welke de α -as, door ω_0 gelegd, tot gemeenschappelijke asymptoot

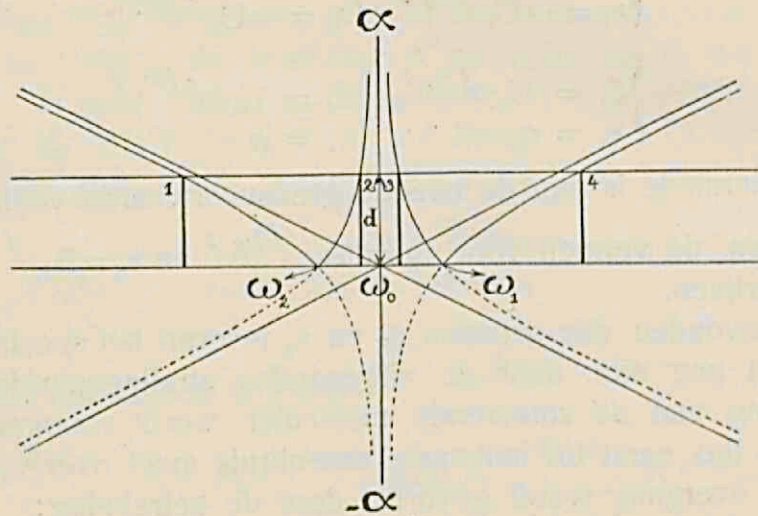


Fig. 5.

hebben, terwijl de andere asymptoten lijnen zijn door het punt ω_0 , die tot vergelijking hebben

$$\alpha = \pm \frac{1}{2} (\omega - \omega_0)$$

Het negatieve teeken behoort bij de andere asymptoot der

hyperbolen 1 en 3, en het positieve teeken bij die van 2 en 4.

In het eindige hebben de vier hyperbolen twee snijpunten, en wel op de ω -as in de punten $\omega_0 - b$ (ω_1) en $\omega_0 + b$ (ω_2).

Trekt men de lijn $\alpha = d$, dan kan men de plaats van het bijbehorend quadruplet in het ω -spectrum terstond aangeven.

Het licht eener roteerende anisotrope elementaire lichtbron kan dus ontleed worden in vier lijnen, welke zich symmetrisch om de plaats ω_0 groepeeren.

Gaat het molecuul langzamer roteeren (de lijn $\alpha = d$ daalt), dan trekken de lijnen van het quadruplet zich samen, totdat (1) en (2) den stand ω_2 , en (3) en (4) den stand ω_1 innemen, voor $\alpha = 0$.

Gaat het molecuul daarentegen sneller wentelen, dan verwijderen de lijnen zich van de plaatsen ω_1 en ω_2 . De binnenste (2, 3) schuiven steeds langzamer (asymptotisch) in de richting van ω_0 , dus naar elkaar toe. De buitenste lijnen (1, 4) verwijderen zich naar weerszijden weldra met eene snelheid evenredig aan de toename der hoeksnelheid der lichtbron.

Indien dus voor de beweging in het (xy) vlak de mate van anisotropie (in b) uitgedrukt was, zou men voor eene bepaalde frequentie ω_0 de plaats der vier spectraallijnen kunnen aangeven bij elke hoeksnelheid α .

Omtrent de intensiteitverhoudingen der vier lijnen evenwel zeggen de grensvoorwaarden niets. De grootheden C_K kunnen voor elk der vier hyperbolen verschillend zijn en op elke hyperbool van punt tot punt varieeren.

Wanneer bij overgang tot het isotrope geval de C_1 en C_4 maar niet oneindig groot worden, dan trekt het verschijnsel zich te zamen op de plaats ω_0 .

Voorts kan men het waarschijnlijk achten, dat voor $\alpha = 0$ de $C_1 = C_2$ en $C_3 = C_4$ wordt, en dat $C_1(\alpha) = C_2(-\alpha)$, $C_3(\alpha) = C_4(-\alpha)$ en omgekeerd, doch dit zou dan ook het eenige zijn, wat men er over kan vermoeden.

Wel wordt hieraan het eenvoudigst voldaan door $C_{1,4}(\alpha) = C_{2,3}(\alpha) = \text{constant}$ te stellen, maar wat hieruit voor de inten-

siteit-verdeeling van het licht, afkomstig van een gasmassa, voortvloeit is stellig bezijden de waarheid, daar, zooals straks uitgewerkt zal worden, de rotatie-snelheid dan de stralingsenergie, door ééne elementaire lichtbron uitgezonden, zoodanig beheerscht, dat een toevallig sneller wentelend molecuul meer electromagnetische energie zou uitzenden dan een, dat langzamer draait.

Ten opzichte van een warmte-spectrum zou hier geen bezwaar zijn, daar eene snellere draaiing op eene hoogere temperatuur zou wijzen, en dit weer op meerdere uitstraling; doch in het geval, dat in deze paragraaf ondersteld is, gaat het onderzoek in eene andere richting.

Hier toch denken we ons binnen een molecuul een anisotroop gebonden electron met eene bepaalde trillingenergie, welke door uitstraling vermindert.

Van de stralingsdemping en storingen afziende, hebben we de vraag trachten te beantwoorden: Welke is de invloed der rotatie van het molecuul op de samenstelling van het door een electron uitgestraalde licht?

De anisotropie der binding gaf het aanzijn aan vier lijnen, wier onderlinge afstanden beheerscht worden door de rotatie-snelheid.

De intensiteitverhoudingen der componenten evenwel lieten zich niet bepalen, zoodat nu ook het gezamenlijke effect, dat de zeer vele moleculen met verschillende rotatie-snelheden van een lichtend gas te weeg brengen, zonder meer niet van te voren langs theoretischen weg is af te leiden.

Om te doen zien, waarheen de aanname $C_K(\alpha) \equiv \text{Constant}$ ons brengt, voeren we de bewerking uit, ook al wordt zij door de uitkomst niet gerechtvaardigd.

Een blik op de vergelijkingen der vier componenten (blz. 34) doet zien, dat dan de lijnen tusschen ω_1 en ω_2 gelegen (2,3) helderder zijn, dan degenen, die ter weerszijden daarbuiten vallen (1,4).

Een molecuul, dat stilstaat, heeft evenwel een duplet met gelijkwaardige componenten in ω_1 en ω_2 .

Geven we in gedachte aan het molecuul eene eenparig versnelde (positieve) rotatie, dan splitsen zich elk der componenten van het duplet, en ontstaat het quadruplet.

Aanvankelijk zijn deze vier componenten even helder.

De lijnen 1 en 4 verwijderen zich, weldra met eenparige snelheid, terwijl ze tevens aan helderheid afnemen.

De lijnen 2 en 3 bewegen zich steeds langzamer (asymptotisch) naar hun midden, en nemen in lichtsterkte toe.

Nu zou het gewenscht zijn, dat bijv. de lijn 2 aan intensiteit toenam met het bedrag, dat de lijn 1 afneemt.

Hier, waar de C's constant zijn genomen, is dit evenwel niet zoo, hetgeen eene eenvoudige berekening kan doen zien.

Gaan we echter verder, en nemen we aan, dat in een twee-atomig gas het aantal moleculen, wier rotatiesnelheid inligt tusschen α en $d + d\alpha$ evenredig is met

$$\frac{\Theta \alpha^2}{2KT} d\alpha$$

Daar het verschijnsel der spectraallijnen naar weerszijden van ω_0 symmetrisch zijn zal, kan men zich bij het onderzoek naar de intensiteitverdeling in het ω -spectrum bepalen tot de omgeving van bijv. ω_2 .

Uit de betrekking

$$\omega = \omega_0 - \alpha + \sqrt{b^2 + \alpha^2} \quad (\alpha \text{ pos. en neg.})$$

volgt:

$$d\omega = d\alpha \left[-1 + \frac{\alpha}{\sqrt{b^2 + \alpha^2}} \right].$$

De intensiteitverdeling is derhalve:

$$I d\omega = \frac{1}{2} \frac{C^2}{4b^2 + [b + \alpha + \sqrt{b^2 + \alpha^2}]^2} \cdot \frac{\sqrt{b^2 + \alpha^2}}{\alpha - \sqrt{b^2 + \alpha^2}} \cdot \frac{\Theta \alpha^2}{2KT} d\omega.$$

Voor het gemiddelde kwadraat der rotatiesnelheid kan men zetten

$$\overline{\alpha^2} = \frac{2KT}{\Theta}.$$

Indien de anisotropie zoo gering is, dat $b^2 \ll \frac{2KT}{\Theta}$, dan

kan men zonder bezwaar voor de intensiteitverdeling den benaderingvorm stellen:

$$I d\omega = K \cdot \alpha^4 \cdot e^{-\frac{\Theta \alpha^2}{2KT}} \cdot d\omega,$$

en tevens $\omega = \omega_0 + \frac{b^2}{2\alpha}$.

Voor α klein zijn deze vormen minder nauwkeurig. Voor $\alpha = 0$ zou zelfs hier de intensiteit $I = 0$ zijn, terwijl door den exacten vorm wel eene waarde geleverd wordt. Deze verzinkt evenwel tegenover de intensiteit bij groote waarden van α .

Gaat men na voor welke waarde van α de intensiteit een maximum heeft, dan blijkt deze uit

$$\frac{dI}{d\alpha} = K \cdot \alpha^3 \left(4 - \frac{\Theta \alpha^2}{2KT} \right) e^{-\frac{\Theta \alpha^2}{2KT}} = 0$$

te bestaan voor

$$\alpha_m = 2 \sqrt{\frac{KT}{\Theta}} = \alpha \sqrt{2};$$

in het ω -spectrum dus op de plaats

$$\omega_m = \omega_0 + \frac{b^2}{2\alpha_m} = \omega_0 + \frac{1}{4} b^2 \sqrt{\frac{\Theta}{KT}}.$$

Een onderzoek naar de omgeving van ω_1 leidt tot een tweede maximum op de plaats

$$\omega_m = \omega_0 - \frac{b^2}{2\alpha_m} = \omega_0 - \frac{1}{4} b^2 \sqrt{\frac{\Theta}{KT}}.$$

Het duplet ligt dus tusschen ω_1 en ω_2 in.

Bovenstaande berekeningen zijn uitgevoerd voor het geval, dat geene uitwendige kracht op de electronen werkt.

Sommerfeld ¹⁾ heeft, niet zonder succes, het verschijnsel van Zeeman bij een anisotroop-gebonden electron berekend, en

¹⁾ A. Sommerfeld. Ann. d. Physik Bd. 40, 1913, blz. 748.

vergelijking gemaakt met de waarnemingen van Paschen en Back.¹⁾

De bespreking van dit artikel ligt buiten ons bestek.

Hoewel wij nog niet in staat waren de intensiteitverdeling in eene spectraallijn afkomstig van een gas als geheel naar bevrediging af te leiden, zoo meenen wij er wel op te mogen wijzen, dat bij eene hoeksnelheid α , wanneer deze voor alle moleculen dezelfde ware, de anisotropie een quadruplet doet ontstaan, waarbij de onderlinge afstanden beheerscht worden door de hoeksnelheid α , en de intensiteiten der midden-componenten grooter zijn, dan die aan den buitenkant.

§ 5 *Het electron in het atoom isotroop gebonden.* *Gezamenlijke invloed van translatie en rotatie*

In § 3 namen wij aan, dat trilling- en rotatiecentrum samenvielen. Eene spectraallijn wordt dan door de rotatie niet verbreed.

Evenwel bestaat de mogelijkheid, dat het middenpunt van trilling samenvalt met dat van een atoom, terwijl het rotatiecentrum daarbuiten ligt in het zwaartepunt van een molecuul.

Dan treedt bij wenteling het verschijnsel van Doppler op, en wel het sterkst, wanneer de rotatie-as loodrecht staat op de gezichtlijn.

De spectraallijn, afkomstig van een bepaald atoom zal dan om haren oorspronkelijken stand harmonisch trillen met eene frequentie gelijk aan de hoeksnelheid α der rotatie, en eene amplitude evenredig aan de sinus van den hoek ϕ , welke gezichtlijn en rotatie-as met elkaar maken.

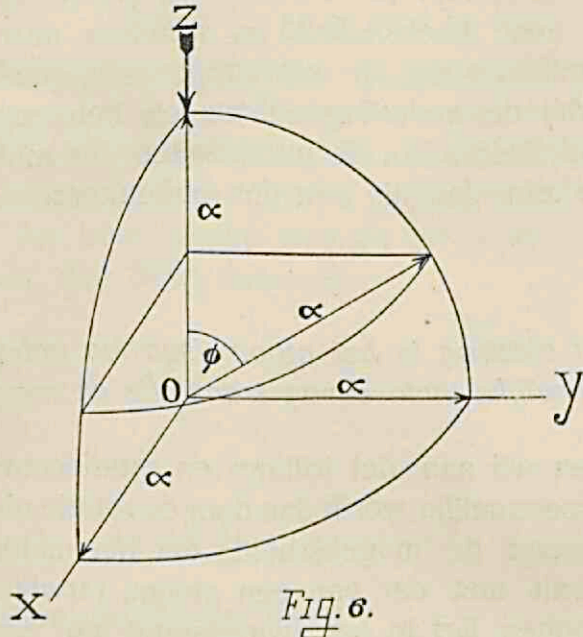
In hoofdstuk I § 1 leidden wij de verbreeding van een spectraallijn af, wanneer er alleen translatie bestond. In deze paragraaf echter willen wij trachten de verbreeding te bepalen door gelijktijdige translatie en rotatie, en wel bij een twee-atomig element-gas.

De atoomafstand zij l .

¹⁾ F. Paschen en E. Back. Ann. d. Physik Bd. 39, 1912, blz. 897.

Het rotatie-vlak wordt bepaald door den hoek ϕ tusschen de gezichtlijn OZ en de draaiing-as.

Den stand van het wentelende molecuul op een willekeurig oogenblik geeft hoek ψ aan, dien de lijn l vormt met de normaal van het vlak van ϕ in het rotatie-vlak (azimuth).



Passeert het atoom deze normaal, zoo is $\psi = 0$, en de uitwijking van zijne spectraallijn maximaal.

De snelheid-component (translatie + rotatie) in de gezichtlijn is dus:

$$\mathfrak{B}_z = \zeta + \frac{l\alpha}{2} \sin \phi \cdot \cos \psi,$$

waarbij

$$\begin{aligned} -\infty &< \zeta < \infty \\ 0 &< \alpha < \infty \\ 0 &< \phi < \pi \\ 0 &< \psi < 2\pi. \end{aligned}$$

De schijnbare frequentie is dus

$$\omega = \omega_0 \left[1 + \frac{\zeta}{c} + \frac{l\alpha}{2c} \sin \phi \cos \psi \right].$$

Indien men, van den oorsprong o uit, alle rotatie-snelheden α langs hare assen als pijlen kon teekenen, dan zouden de pijlpunten in een bolschil op den afstand α met de dikte $d\alpha$ gelijkmatig over alle richtingen verdeeld zijn, daar ieder rotatievlak in stand even waarschijnlijk is.

Van het midden O uit zou het aantal punten in de opeenvolgende concentrische lagen in het geval van een twee-atomig gas ¹⁾ evenredig zijn aan

$$\alpha \cdot e^{-\frac{\Theta \alpha^2}{2KT}} d\alpha.$$

Voor een waarnemer, in de Z -as gedacht, komt het aan op de componenten $\perp$ op deze richting ($\sin \phi$), terwijl alle hoeken ψ tusschen o en 2π even waarschijnlijk zijn.

Het aantal moleculen, dat derhalve eene translatie-snelheid heeft tusschen ζ en $\zeta + d\zeta$, eene rotatie-snelheid tusschen α en $\alpha + d\alpha$, op een kegelmantel zich bevindt tusschen ϕ en $\phi + d\phi$, en een azimuth heeft tusschen ψ en $\psi + d\psi$ is evenredig met:

$$\frac{1}{4\pi} A \cdot e^{-\frac{m \zeta^2}{2KT}} d\zeta \cdot \alpha e^{-\frac{\Theta \alpha^2}{2KT}} d\alpha \cdot \sin \phi d\phi \cdot d\psi.$$

Dit aantal heeft de schijnbare frequentie

$$\omega = \omega_0 \left[1 + \frac{\zeta}{c} + \frac{l\alpha}{2c} \sin \phi \cos \psi \right].$$

Neemt men nu aan, dat ieder molecuul licht van dezelfde intensiteit uitstraalt, zoo kan men uit deze twee vormen de intensiteit-verdeeling in de spectraallijn berekenen.

Daartoe voeren we eene nieuwe onbekende v in, van de atoomsnelheid de component in de gezichtlijn OZ , zoodat nu

$$v = \zeta + \frac{1}{2} l \alpha \sin \phi \cdot \cos \psi = c \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \text{ is.}$$

Gaan wij dan van de veranderlijken ζ , α , ϕ , ψ over tot

¹⁾ Vergel. hoofdst. III blz. 53.

de nieuwe veranderlijken ζ , v , ϕ , ψ , dan kan gesteld worden:

$$d\zeta \cdot dv \cdot d\phi \cdot d\psi = \frac{2}{l \sin \phi \cos \psi} d\zeta \cdot dv \cdot d\phi \cdot d\psi.$$

Met behulp van de nieuwe veranderlijke v blijkt het nu tamelijk gemakkelijk de intensiteitverdeeling te berekenen.

Elimineert men namelijk α door middel van de betrekking

$$\alpha = \frac{v - \zeta}{2 l \sin \phi \cos \psi},$$

en schrijft voor het traagheidsmoment Θ zijne waarde $\frac{1}{4} m l^2$, (m = massa v. h. molecuul), dan wordt de gezochte intensiteitverdeeling aangegeven door den volgende vorm:

$$I(\omega) d\omega = I_1(v) dv = \frac{A}{\pi l^2} dv \int_{\zeta=-\infty}^{\zeta=+\infty} \int_{\phi=0}^{\phi=\pi} \int_{\psi=0}^{\psi=2\pi} \frac{v - \zeta}{\sin \phi \cos^2 \psi} \cdot e^{-\frac{m}{2KT} \left[\frac{(v - \zeta)^2}{\sin^2 \phi \cos^2 \psi} + \zeta^2 \right]} d\zeta \cdot d\phi \cdot d\psi.$$

De integraties zullen we beginnen met ψ en ϕ .

De grenzen 0 en 2π van ψ omvatten vier perioden van de functie, en 0 en π van ϕ twee perioden. De grenzen zijn dus voor beiden te verleggen naar 0 en $\frac{\pi}{2}$, mits men de uitkomst met 4×2 vermenigvuldigt.

Voorts vervangen wij ter vereenvoudiging voorloopig $\frac{m}{2KT} (v - \zeta)^2$ door a^2 , zoodat

$$I_1(v) dv = \frac{8A}{\pi l^2} dv \int_{\zeta=-\infty}^{\zeta=+\infty} d\zeta (v - \zeta) e^{-\frac{m\zeta^2}{2KT}} \int_{\phi=0}^{\phi=\frac{\pi}{2}} \int_{\psi=0}^{\psi=\frac{\pi}{2}} \frac{e^{-\frac{a^2}{\sin \phi \cos^2 \psi}}}{\sin \phi \cos^2 \psi} d\phi d\psi.$$

Bepalen we de laatste twee integraties afzonderlijk (i_1), en voeren we in, zoolang over ψ geïntegreerd wordt, $b^2 = \frac{a^2}{\sin^2 \phi}$ dan zal

$$i_1 = \int_{\phi=0}^{\phi=\frac{\pi}{2}} \frac{d\phi}{\sin \phi} \int_{\psi=0}^{\psi=\frac{\pi}{2}} \frac{e^{-\frac{b^2}{\cos^2 \psi}}}{\cos^2 \psi} d\psi$$

zijn.

Noemt men de tweede integraal i_2 , dan kan men stellen:

$$i_2 = e^{-b^2} \int_{\psi=0}^{\psi=\frac{\pi}{2}} \frac{e^{-b^2 \left(\frac{1}{\cos^2 \psi} - 1 \right)}}{\cos^2 \psi} d\psi =$$

$$= e^{-b^2} \int_0^{\infty} \frac{e^{-b^2 \operatorname{tg}^2 \psi}}{e} d \cdot \operatorname{tg} \psi =$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{2b} e^{-b^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} \sin \phi \cdot e^{-\frac{a^2}{\sin^2 \phi}},$$

zoodat nu

$$i_1 = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} \int_{\phi=0}^{\phi=\frac{\pi}{2}} e^{-\frac{a^2}{\sin^2 \phi}} d\phi = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} e^{-a^2} \int_{\phi=0}^{\phi=\frac{\pi}{2}} e^{-a^2 \cot^2 \phi} d\phi.$$

Stelt men $\cot \phi = u$, dan wordt

$$i_1 = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} e^{-a^2} \int_0^{\infty} \frac{e^{-a^2 u^2}}{1+u^2} du$$

Bij benadering vervangen wij nu $\frac{1}{1+u^2}$ door e^{-u^2} , twee uitdrukkingen, die voor kleine waarden van u overeenstemmen.

Voor groote waarden van u is de teller van den integrant exponentieel klein, ¹⁾ zoodat de aangegeven substitutie geoorloofd, en de uitkomst van de gewenschte benaderde waarde is.

De integraal wordt dus

$$i_1 = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} e^{-a^2} \int_0^{\infty} e^{-(a^2+1)u^2} du = \frac{\pi}{4a\sqrt{a^2+1}} \cdot e^{-a^2},$$

waarin $a^2 = \frac{m}{2KT} (v-\zeta)^2$ is.

De oorspronkelijke integraal is derhalve:

$$I_1(v) dv = \frac{2A}{l^2 \sqrt{\frac{m}{2KT}}} dv \int_{\zeta=-\infty}^{\zeta=+\infty} \frac{e^{-\frac{m}{2KT} [(v-\zeta)^2 + \zeta^2]}}{\sqrt{\frac{m}{2KT} (v-\zeta)^2 + 1}} \cdot d\zeta.$$

Vervangen we op dezelfde wijze als boven

$$\frac{1}{\sqrt{\frac{m}{2KT} (v-\zeta)^2 + 1}} \text{ door } e^{-\frac{1}{2} \frac{m}{2KT} (v-\zeta)^2}$$

als benadering, dan volgt:

¹⁾ Tenminste, wanneer a^2 van ongeveer nul verschilt, d.w.z. buiten het midden.

$$\begin{aligned}
 I_1(v) dv &= \frac{2A}{l^2 \sqrt{\frac{m}{2KT}}} dv \int_{\zeta=-\infty}^{\zeta=+\infty} e^{-\frac{m}{2KT} [\zeta^2 + \frac{3}{2}(v-\zeta)^2]} d\zeta = \\
 &= \frac{2A}{l^2 \sqrt{\frac{m}{2KT}}} e^{-0,6 \frac{mv^2}{2KT}} dv \int_{\zeta=-\infty}^{\zeta=+\infty} e^{-\frac{5}{2} \cdot \frac{m}{2KT} \left(\zeta - \frac{3}{5}v\right)^2} d\zeta = \\
 &= \frac{A \sqrt{\pi}}{\frac{1}{4} m l^2 \sqrt{\frac{m}{KT}}} \cdot e^{-0,6 \frac{mv^2}{2KT}} dv.
 \end{aligned}$$

Substitueeren we ten slotte $v = c \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}$, dan wordt de intensiteit-verdeeling in het ω -spectrum verkregen:

$$I(\omega) d\omega = e^{-0,6 \frac{mc^2}{2KT} \left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}\right)^2} d\omega,$$

waarbij de waarde van het maximum gelijk aan 1 is gesteld.

Vergelijkt men dit resultaat met de intensiteitverdeeling, welke in hoofdstuk I § 1 berekend werd, voor het geval, dat de elementaire lichtbron wel translatie had, maar geene rotatie, zoo ziet men, dat het verschil, volgens bovenstaande benadering althans, alleen bestaat in de aanwezigheid van den factor 0,6 in den exponent.

In werkelijkheid zal de totaal-kromme wat breeder, en dus de factor iets kleiner zijn dan 0,6, terwijl de kromme, exact berekend, geringe afwijkingen van de waarschijnlijkheidskromme zal vertoonen.

Het zal dus niet gemakkelijk gaan om bij een twee-atomig

gas uit de breedte van eene spectraallijn, ook al zijn druk en temperatuur uiterst laag, met zekerheid te concludeeren, dat de massa der elementaire lichtbron het vrije atoom is, gelijk Fabry en Buisson ¹⁾ hebben gemeend voor de talrijke en onregelmatig geplaatste lijnen van het tweede spectrum van waterstof te kunnen doen.

In hoofdstuk I § 1 werd voor het geval, dat het verschijnsel van Doppler slechts door de translatie ontstond, de halve breedte van eene spectraallijn bepaald op

$$\Delta \lambda = 3,58 \cdot 10^{-7} \lambda \sqrt{\frac{T}{M}},$$

waarin M het moleculairgewicht voorstelt.

Wanneer de elementaire lichtbronnen vrije atomen zijn, die niet roteeren, of die het trillend electron isotroop aan het rotatiecentrum (zwaartepunt v. h. atoom) gebonden hebben, dan behoeft men M in bovenstaande formule voor de halve breedte slechts te vervangen door 0,5 M, het atoomgewicht.

Zijn de elementaire lichtbronnen evenwel moleculen, dan maakt de samenwerking van translatie en rotatie, dat in deze formule in de plaats van M hoogstens 0,6 M gesteld moet worden, terwijl de intensiteit-verdeeling binnen de lijn eenigszins afwijkt van de waarschijnlijkheidskromme.

Van waterstof zijn de bekende lijnen uit het eerste spectrum voor eene beslissing in dezen niet geschikt. De lijnen H_α, H_β, H_γ enz. zijn enge dubbellijnen met zeer ongelijke componenten, wier breedten niet alleen naar het violet toenemen, maar ook elk in verband met onze aannamen te breed zijn, hetgeen vooral bij zeer lage temperaturen duidelijk wordt.

Voorts is juist aan deze serie van „diffuse” lijnen het verschijnsel van Stark zeer duidelijk aangetoond, zoodat men aan eene andere plaatsing en binding van het electron binnen het atoom denken moet, dan boven is aangenomen.

De lijnen van het tweede spectrum schijnen veel beter geschikt. Fabry en Buisson vinden voor deze bij kamertem-

¹⁾ *Fabry et Buisson*, Journal de Physique 1912, blz. 454.

peratuur door verschuiving der glasplaten dezelfde limiet van interferentie, en daarvan gebruik makend komen zij tot de massa der elementaire lichtbron, en bepalen deze op $m \approx 1$ (0,5 M); de afwijkingen van de eenheid zijn inderdaad uiterst gering (eenige procenten te groot).

Zou men evenwel moleculaire translatie en rotatie aansprakelijk stellen, dan zou langs bedoelden weg afgeleid kunnen worden $M = 1,74$.

Te oordeelen, naar de bestaande gegevens is de meening, dat het atoom de lichtbron is van het tweede spectrum van waterstof, de meest waarschijnlijke.

Het zou echter niet ongewenscht zijn, dat de metingen ook bij deze zeer lage temperaturen uitgevoerd, en tevens de intensiteitskrommen volgens de methode van P. P. Koch¹⁾ bepaald werden, om afwijkingen van de waarschijnlijkheidskromme te kunnen constateeren.

Wellicht is dan ook door de intensiteitskrommen van lijnen afkomstig van andere twee-atomige gassen uit te maken, wat daar de elementaire lichtbron is, het vrije atoom of het molecuul.

¹⁾ P. P. Koch. Ann. der Physik 42, 1913, blz. 1.

HOOFDSTUK III

Atoom trillingen

§ 1

In § 2 van hoofdstuk II toonden wij aan, dat, te oordeelen naar de breedte der spectraallijnen, electronen trillende langs eene vaste as binnen het atoom of molecuul niet de trilling-bron konden zijn voor de zichtbare spectraallijnen, daar deze dan door de rotatie der moleculen ongeveer duizend maal breeder zouden moeten zijn, dan waargenomen wordt.

Voor het infra-rood geldt dit bezwaar niet. Daar zijn de lijnen veel breeder, en worden meestal banden genoemd.

Zoo bepaalde Bjerrum ¹⁾ uit metingen van Hertz ²⁾ de breedte van den absorptie-band van CO₂ bij 4,3 μ op ongeveer 0,1 μ ; bij 14,7 μ op circa 1 μ .

Nauwkeuriger metingen van Burmeister ³⁾ en Eva von Bahr ⁴⁾ hebben wel is waar aangetoond, dat deze banden dubbel zijn, doch de orde van breedte van deze en andere absorptiebanden in het infra-rood is juist, en gaat die der absorptielijnen in het zichtbare deel van het spectrum ver te boven.

Uit metingen van Füchtbauer en Hofmann ⁵⁾ omtrent de intensiteitverdeling binnen absorptielijnen in het zichtbare deel van het spectrum, kan men direct afleiden, dat de breedte van elk der D — (Na) lijnen bij een druk van meer dan 2 atmosfeer

1) N. Bjerrum, Nernst Festschrift 1912, blz. 93.

2) G. Hertz, Diss. Berlin 1911, blz. 22, 24.

3) W. Burmeister, Diss. Berlin 1913, blz. 31.

4) E. von Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. 1913, blz. 72.

5) Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. der Physik Bd. 43, 1914, blz. 117.

ongeveer 4 Ångström bedraagt, en van de Caesium-lijnen [4555; 4593] 3 Å., en wel bij 130° Celsius.

Al zijn de lijnen hier met opzet door hooger en druk en temperatuur verbreed, om den invloed der storingen in de vrije trilling na te kunnen gaan, zoo blijven de breedten toch aanmerkelijk achter bij de lijnen van het infra-rood, welke afkomstig zijn van gassen bij kamertemperatuur en een druk van 1 atmosfeer en minder.

Er bestaan dus lijnen van groote golflengten, die uitermate breed zijn, zoodat men aan eene trilling langs eene vaste as kan denken, en wel eene trilling van electrisch geladen materie-deeltjes, welke het molecuul vormen.

De onderstelling van deze trillingen is van Drude,¹⁾ die er toe geleid werd door de dispersieverschijnselen in het infra-rood van vaste stoffen.

Bij de gassen geeft de breedte en intensiteitverdeling der spectraallijnen in dit gebied er ons ook eene aanwijzing²⁾ voor.

§ 2 Twee-atomige Gassen

Gaan we uit van een twee-atomig gas. In een molecuul zij het eene atoom m_1 op een afstand l van het andere³⁾ m_2 .

Noemt men de verplaatsing van m_1 in de verbindinglijn ξ_1 en van het andere atoom ξ_2 , beide positief gerekend als de uitwijking van het zwaartepunt af gekeerd is, dan is de afstand-verandering $\xi_1 + \xi_2$.

Om de berekening eenvoudig te houden, laten we het

¹⁾ P. Drude. Ann. de Physik 14, 1904; blz. 682.

²⁾ Men komt hierdoor voor de breede lijnen van het warmtespectrum in zekeren zin terug op de meening van W. H. Julius, die het eerst gewezen heeft op de eigentrillingen der atomen. In zijn proefschrift (Utrecht 1888), getiteld: „Het warmte-spectrum en de trillingsperioden der moleculen van eenige gassen,” geeft hij over de mogelijke oorzaken der lijnenverbredening beschouwingen (zie loc. cit. blz. 127 en volgende), die door dit hoofdstuk worden aangevuld.

³⁾ m_1 en m_2 voorloopig als massapunten op te vatten.

zwaartepunt van het molecuul steeds op dezelfde plaats blijven, zoodat

$$m_1 (r_1 + \xi_1) = m_2 (r_2 + \xi_2).$$

De kracht, waarmede de atomen naar hun evenwichtstand worden teruggedreven, stellen we ons voorloopig uitsluitend quasie-elastisch voor, dus gelijk aan

$$-f(\xi_1 + \xi_2) = -f \frac{m_1 + m_2}{m_2} \xi_1 = -f \frac{m_1 + m_2}{m_1} \xi_2,$$

zoodat de differentiaal-vergelijkingen voor de beide atomen van een niet-roterend molecuul aldus geschreven kunnen worden:

$$\begin{cases} \ddot{\xi}_1 + f \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \xi_1 = 0 \\ \ddot{\xi}_2 + f \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \xi_2 = 0. \end{cases}$$

De gemeenschappelijke eigenfrequentie is dus

$$\omega_0 = \sqrt{f \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}},$$

welke zich kan manifesteren in het spectrum, wanneer de atomen eene elektrische lading dragen.

Wanneer het molecuul draait, dan ondervinden de atomen den invloed van de middenpuntvliedende kracht K , naar buiten gericht:

$$K = m_1 (r_1 + \xi_1) \alpha^2 = m_2 (r_2 + \xi_2) \alpha^2,$$

waarbij $r_1 + r_2 = l$, $m_1 (r_1 + \xi_1) = m_2 (r_2 + \xi_2)$ is, en α de hoeksnelheid voorstelt.

De bovenstaande vergelijkingen worden dus:

$$\ddot{\xi}_1 + \omega_0^2 \xi_1 = \frac{K}{m_1} = (r_1 + \xi_1) \alpha^2$$

$$\ddot{\xi}_2 + \omega_0^2 \xi_2 = \frac{K}{m_2} = (r_2 + \xi_2) \alpha^2$$

of

$$\ddot{\xi}_1 + (\omega_0^2 - \alpha^2) \xi_1 = r_1 \alpha^2$$

$$\ddot{\xi}_2 + (\omega_0^2 - \alpha^2) \xi_2 = r_2 \alpha^2.$$

De oplossingen van deze vergelijkingen zijn:

$$\xi_1 = r_1 \frac{\alpha^2}{\omega_K^2} + \frac{A}{m_1} \cos \omega_K t$$

$$\xi_2 = r_2 \frac{\alpha^2}{\omega_K^2} + \frac{A}{m_2} \cos \omega_K t,$$

waarin $\omega_K^2 = \omega_0^2 - \alpha^2$.

De atoomafstand is dus geworden:

$$l_\alpha = l_0 \left(1 + \frac{\alpha^2}{\omega_K^2} \right) \doteq l_0,$$

en de frequentie

$$\omega_K = \sqrt{\omega_0^2 - \alpha^2} \doteq \omega_0.$$

Dit geldt *in* de roteerende as van trilling. Volgens hoofdstuk II § 2 zal dan een buitenstaander een duplet waarnemen van de frequenties $\omega = \omega_K + \alpha$ en $\omega = \omega_K - \alpha$.

Gaan wij na, waartoe dit voor de emissie (en absorptie) van een gas, als geheel, leidt.

De rotatie van een molecuul kan in 't algemeen ontbonden worden in rotaties om de drie onderling loodrechte hoofdtraagheid-assen met de hoeksnelheden α_1 , α_2 en α_3 .

Het ligt voor de hand, om bij een twee-atomig molecuul ééne van deze assen (bijv. 3) in de verbindinglijn l der atomen te leggen.

Proeven over soortelijke warmte van gassen wijzen er op, dat eene rotatie om deze as zich bij twee-atomige gassen niet manifesteert, en dus waarschijnlijk niet bestaat.

Ook al kon zij bestaan, dan zou toch eene hoeksnelheid α_3 geen invloed hebben op de frequentie van de electro-magnetische golven. Deze as (3) kan dus buiten beschouwing blijven.¹⁾

¹⁾ Bjerrum (loc. cit.), die het eerst weer atoomtrillingen bij gassen aannam, denkt zich de trilling-as in een willekeurigen stand t. o. v. de hoofdtraagheid-assen, en meent, dat de absorptie-lijnen tripletten moeten zijn, welke bestaan uit ééne smalle, maar duidelijke lijn in het midden, geflankeerd door twee breede, doch vage lijnen. Dit is tot heden nog niet waargenomen.

De beide andere rotaties α_1 en α_2 , wier assen loodrecht op de as van trilling staan, zullen evenwel hun invloed doen gevoelen.

Ziet men af van polarisatie-richting, dan is, wat de frequenties betreft, de stand van het wentelende molecuul voor den waarnemer onverschillig, en komt het voor de uitstraling van een gas dus alleen aan op de traagheid-momenten Θ_1 en Θ_2 , en de rotatieverdeeling over de medewerkende moleculen.

De waarschijnlijkheid, dat de rotatiesnelheden om de hoofd-traagheid-assen 1 en 2 inliggen tusschen (α_1, α_2) en $(\alpha_1 + d\alpha_1, \alpha_2 + d\alpha_2)$ zij evenredig met

$$\frac{\Theta_1 \alpha_1^2 + \Theta_2 \alpha_2^2}{2KT} d\alpha_1 d\alpha_2$$

Leggen we door α_1 en α_2 een vlak. Daarin maakt de rotatie-as α op een bepaald oogenblik den hoek ϕ met bijv. de α_1 -as. Dan gelden de volgende betrekkingen:

$$\alpha = \sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}, \quad \text{tg} \phi = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}.$$

Gaat men van de veranderlijken α_1 en α_2 over op α en ϕ , dan bestaat er tusschen de vlakke-elementen het verband:

$$d\alpha \cdot d\phi = \begin{vmatrix} \frac{\partial \alpha}{\partial \alpha_1} & \frac{\partial \alpha}{\partial \alpha_2} \\ \frac{\partial \phi}{\partial \alpha_1} & \frac{\partial \phi}{\partial \alpha_2} \end{vmatrix} d\alpha_1 d\alpha_2,$$

of

$$d\alpha_1 d\alpha_2 = \alpha d\alpha \cdot d\phi$$

Het aantal moleculen, dat dus eene rotatie-snelheid heeft tusschen α en $\alpha + d\alpha$ is evenredig met

$$\alpha d\alpha \int_0^{2\pi} \frac{\alpha^2}{2KT} (\Theta_1 \cos^2 \phi + \Theta_2 \sin^2 \phi) d\phi =$$

$$= \alpha \cdot \varepsilon^{-\frac{\Theta \alpha^2}{2KT}} \cdot d\alpha,$$

daar in het onderhavige geval van een twee-atomig gas de beide traagheid-momenten gelijk zijn; $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta$.

De rotatie-snelheid α is oorzaak, dat een buitenstaander het duplet $\omega = \omega_K \pm \alpha$ waarneemt, zoodat men voor α zetten kan $\alpha = \pm (\omega - \omega_K)$, terwijl $d\alpha = \pm d\omega$, waarmee de overgang van het aantal elementaire lichtbronnen tot de intensiteit-verdeeling $I(\omega)$ verkregen is.

Deze blijkt nu te zijn

$$I(\omega) d\omega \propto |\omega - \omega_K| \cdot \varepsilon^{-\frac{\Theta}{2KT} (\omega - \omega_K)^2} d\omega.$$

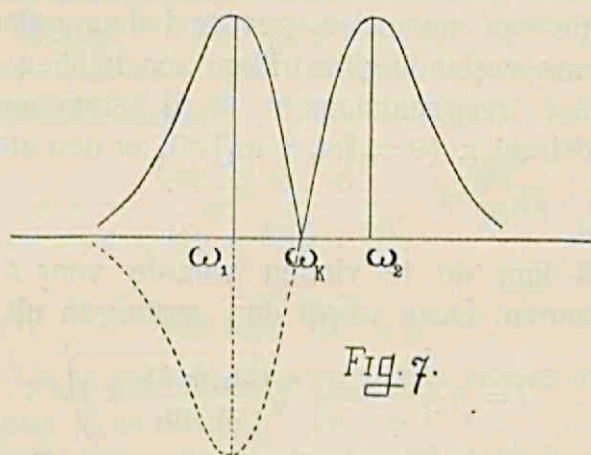


Fig. 7.

Indien langs de abscis de rotatie-snelheden van het midden af waren uitgezet, en langs de ordinaten de bijbehorende aantallen, dan zou links de gestippelde kromme gevolgd moeten worden.

De intensiteit-kromme kan verkregen worden door deze helft naar boven om te slaan, zoodat op de plaats ω_K de kromme een knik heeft, en geen minimum in den zin der differentiaal-rekening.

De beide maxima liggen, volgens de vergelijking $\frac{dI}{d\omega} = 0$, ter weerszijden van ω_K op de afstanden

$$\omega_{1,2} - \omega_K = \pm \sqrt{\frac{KT}{\Theta}},$$

zoodat

$$\omega_1 - \omega_2 = 2 \sqrt{\frac{KT}{\Theta}};$$

of in het λ -spectrum

$$2\pi c \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 \lambda_2} = 2 \sqrt{\frac{KT}{\Theta}}.$$

De atoomtrillingen van twee-atomige gassen verlangen dus bij quasi-elastische binding ééne dubbellijn in het spectrum, welke in het infra-rood herhaaldelijk is waargenomen.

Indien het juist is, deze breede dubbellijnen toe te schrijven aan de rotatie van moleculen, gevormd door geladen atomen, die langs hunne verbindinglijn trillen, zoo hebben we hier eene manier om het traagheidsmoment Θ te berekenen, en daaruit den traagheidstraal r , ($\Theta = [m_1 + m_2] r^2$), of den atoomafstand l , ($\Theta = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} l^2$).

Omgekeerd kan de te vinden waarde voor l onze onderstellingen steunen. Deze wordt dan verkregen uit de formule:

$$l = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\pi c (\lambda_2 - \lambda_1)} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} KT}.$$

In den laatsten tijd hebben Burmeister¹⁾ en Eva von Bahr²⁾ de infra-roode absorptiespectra van eenige gassen onderzocht.

Eva von Bahr vindt bij CO in overeenstemming met Burmeister, behalve een uiterst zwakken band bij $2,35 \mu$, waarvan de herkomst niet heel zeker lijkt, één duidelijk duplet³⁾ met de maxima $[4,62; 4,74 \mu]$; meer komt niet voor bij haar onderzoek tot ongeveer 20μ .

Berekenen wij hieruit den afstand l van het C-atoom (12) tot het O-atoom (16), dan is

¹⁾ W. Burmeister. Diss. Berlin. 1913.

²⁾ E. von Bahr. Verh. d. D. Phys. Ges. 1913. blz. 710, 1150.

³⁾ Zie fig. loc. cit. blz. 712.

$$l = \frac{4,62 \cdot 4,74 \cdot 10^{-8}}{\pi \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 0,12 \cdot 10^{-4}} \sqrt{\frac{28}{192}} RT,$$

of na ingezet te hebben $R = 8,31 \cdot 10^7$, en $T = 288^\circ$,

$$l = 1,14 \cdot 10^{-8} \text{ c.M.}$$

In haar tweede artikel geeft E. von Bahr eene kromme van het eenige absorptie-duplet van HCl.

Van de secundaire maxima en minima, die de schrijfster op dit duplet meent te kunnen aangeven, en welke dan eene rotatie-verdeeling in quanten zou aantoonen, zien we hier af.

Slechts den algemeenen gang volgend, welke overeenstemt met de kromme, die kort te voren Burmeister (loc. cit., blz. 15) met eenigszins andere hulpmiddelen bepaalde, kunnen we bovenstaande berekening van den atoom-afstand l voor HCl herhalen.

Nu zijn de maxima $[3,40 ; 3,55 \mu]$, en de atoomgewichten $H = 1$ en $Cl = 35$, zoodat

$$l = \frac{3,40 \cdot 3,55 \cdot 10^{-8}}{\pi \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 0,15 \cdot 10^{-4}} \sqrt{\frac{36}{35}} RT,$$

of

$$l = 1,34 \cdot 10^{-8} \text{ c.M.}$$

Ook HBr heeft één enkelen absorptie-dubbelband, ¹⁾ en wel met de maxima $[3,84 ; 4,01 \mu]$.

De atoomgewichten $H = 1$ en $Br = 80$ nemend, zou de afstand l worden:

$$l = \frac{3,84 \cdot 4,01 \cdot 10^{-8}}{\pi \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 0,17 \cdot 10^{-4}} \sqrt{\frac{81}{80}} RT,$$

of $l = 1,49 \cdot 10^{-8} \text{ c.M.}$

Aan Burmeister, en anderen, is het gebleken, dat er geen absorptie in het infra-rood tusschen 1μ en 20μ bestaat bij H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 en Br_2 .

Wij meenen de gevolgtrekking te kunnen maken, dat de

¹⁾ W. Burmeister, loc. cit. blz. 17.

atoomtrillingen zich bij elementgassen niet kunnen manifesteren in het spectrum, omdat de moleculen van deze gassen bestaan uit twee ongeladen atomen.

De afwezigheid van een electrisch moment is dan tevens de reden, dat de element-gassen geene afwijking vertoonen van de wet van Clausius-Mossotti, toegepast bij constanten druk en veranderlijke temperatuur:

$$\varepsilon - 1 = \rho \times \text{const.}$$

(ε de z.g. diëlectriciteit-constante van het gas, ρ de dichtheid).

Van de twee-atomige verbinding-gassen bezitten de moleculen een electrisch moment μ . Bij de bepaling van ε zullen deze electrische dipolen het bedrag volgens Clausius-Mossotti, dus afkomstig van den invloed der verschuiving-electronen, verhoogen, en wel des te meer, naarmate de warmtebeweging minder storend op het oriënteeren van het moment in de richting der uitwendige electrische kracht inwerkt, dus bij lage temperaturen.

De diëlectriciteit-constante van een verbinding-gas moet dus toenemen, als de temperatuur afneemt.

Volgens berekeningen van Debye ¹⁾ kan men eene afwijking van de wet van Clausius-Mossotti verwachten tot den volgende vorm:

$$\varepsilon - 1 = \rho \left(\text{const.} + \frac{a}{T} \right).$$

Daar deze kwestie evenwel buiten het bestek van dit proefschrift ligt, gaan wij er hier niet verder op in, en volstaan met op te merken, dat de berekening van den atoomafstand l gedaan is in de onderstelling, dat de atomen massa punten waren.

De electrische ladingen van den dipool behoeven zich in werkelijkheid volstrekt niet in deze punten te bevinden. De atomen zelve immers hebben afmetingen, zoodat het zeer goed mogelijk is, dat de beide ladingen tegenover elkaar op korter afstand dan l zetelen, zoodat het electrische moment $\mu < e l$.

De atoomafstand l van twee-atomige verbinding-gassen, uit de infra-roode dupletten berekend, stemt geheel overeen met

¹⁾ P. Debye, Phys. Zeitschrift 1912, blz. 97.

de voorstelling, welke men van de lengte der middenlijn van een molecuul heeft, zoodat onze uitkomsten de onderstelling van atoomtrillingen langs eene vaste as binnen een molecuul steunen.

Ten slotte eene opmerking.

Bij de berekening der chemische constante van gassen heeft Sackur¹⁾ den traagheidstraal r van een molecuul noodig.

Hij neemt ervoor als benaderde waarde den straal van een molecuul, als bol gedacht, afgeleid uit de van der Waals-constante b .

Later²⁾ worden door hem waarden gebruikt, welke voor den molecuulstraal volgens de theorie van Clausius-Mossotti uit de breking-index n zijn te bepalen.

Berekenen wij uit den afstand der dubbelbanden den traagheidstraal r voor bovengenoemde drie gassen [$\Theta = (m_1 + m_2) r^2$], en vergelijken we de uitkomsten met de waarden, die Sackur gebruikt, dan blijkt een niet gering verschil te bestaan, ook voor de chemische constante C :

gas	dubbelband	$r \cdot 10^8$ cM.			Chem. Const.	
		uit $[\lambda_1 \lambda_2]$	Sackur gebruikt		Sackur 1913	
			in 1912	in 1913		
C O	[4,62; 4,74 μ]	0,566	1,57	1,25	0,35	— 0,337
H Cl	[3,40; 3,55 μ]	0,22	1,60	1,37	— 0,25	— 1,843
H Br	[3,84; 4,01 μ]	0,165	ca. 1,65	1,50	+ 0,36	— 1,558

De getallen in de laatste kolom zijn verkregen door in de formule van Sackur, de door ons gevonden waarden voor den traagheidstraal r te plaatsen; uitsluitend om de verschillen met de voorgaande kolom te doen zien.

¹⁾ O. Sackur, Nernst Festschrift, 1912, blz. 415.

²⁾ O. Sackur, Ann. der Physik 40, 1913, blz. 97, 98.

§ 3 Drie- en meer-atomige gassen

Bij drie- en meer-atomige gassen komt men voor een groot bezwaar te staan. Atoomtrillingen zullen in 't algemeen wel voorkomen, daarvoor staat het absorptie-spectrum in het infrarood ons borg.

Onbekend is evenwel, hoe de atomen hunne trillingen uitvoeren.

De chemische formule van een molecuul geeft hierin geene bevredigende aanwijzing.

Denkt men zich echter in een stilstaand molecuul de drie hoofdtraagheid-assen. Indien een geladen atoom in trilling is langs eene der assen (bijv. 3), dan komt het nu niet alleen aan op de hoeksnelheden α_1 en α_2 om de beide andere hoofdtraagheid-assen (1 en 2), maar ook op de daarbij behorende traagheid-momenten Θ_1 en Θ_2 , die nu in 't algemeen van elkaar verschillend zijn, zoodat de intensiteitverdeling ¹⁾ in het ω -spectrum, welke wij reeds bepaalden op

$$I(\omega) d\omega = (\omega - \omega_K) d\omega \int_0^{2\pi} \frac{(\omega - \omega_K)^2}{2KT} (\Theta_1 \cos^2 \phi + \Theta_2 \sin^2 \phi) \cdot d\phi$$

niet meer zoo eenvoudig wordt, als toen $\Theta_1 = \Theta_2$ was.

Evenwel kan men voor $\Theta_1 \cos^2 \phi + \Theta_2 \sin^2 \phi$ zetten $\frac{\Theta_1 + \Theta_2}{2} + \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{2} \cos 2\phi$. Stellen we $2\phi = \psi$, dan wordt de intensiteitverdeling:

$$I(\omega) d\omega = (\omega - \omega_K) \varepsilon \frac{(\omega - \omega_K)^2}{2KT} \cdot \frac{\Theta_1 + \Theta_2}{2} d\omega \int_0^\pi \frac{(\omega - \omega_K)^2}{2KT} \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{2} \cos \psi \cdot d\psi,$$

waarbij de integraal zelve evenredig is met de Bessel-coëfficiënt van de orde nul.

¹⁾ waarbij = inplaats van ∞ gebruikt wordt; ook verder.

Immers is

$$I_0(ix) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} x \cos \psi \cdot d\psi,$$

terwijl men voor $x = \text{klein}$, het voorste deel kan gebruiken van de reeks

$$I_0(ix) = 1 + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{(1!)^2} + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^4}{(2!)^2} + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^6}{(3!)^2} + \dots,$$

en voor $x = \text{groot}$

$$I_0(ix) = \frac{x}{\sqrt{\frac{\pi}{2}}},$$

waarbij $x = \frac{\theta_2 - \theta_1}{2} \cdot \frac{(\omega - \omega_K)^2}{2KT}$ is.

Zoolang $\theta_1 = \theta_2$ is, blijft x steeds nul, en derhalve $I_0(ix) \equiv 1$, $x=0$ gelijk het geval is bij twee-atomige gaspen (§ 2).

Indien $\theta_1 \neq \theta_2$ is, zal toch $I_0(ix) = 1$ zijn op de plaats $\omega = \omega_K$, zoodat we daar steeds eene inzinking houden, met twee maxima ter weerszijden.

Hoe ver deze evenwel van dit minimum afleggen, wordt beheerscht door het verschil der beide traagheid-momenten $\theta_2 - \theta_1$. Is dit verschil uiterst gering dan zullen de maxima slechts een weinig minder ver uiteenliggen, dan wanneer $\theta_2 = \theta_1$.

Hoe grooter het verschil is, des te dichter de maxima elkaar naderen.

Het grootste verschil verkrijgt men door een der beide traagheid-momenten gelijk nul te stellen, bijv. $\theta_2 = 0$, dan wordt het minimum bij $\omega = \omega_K$ zelfs geheel overvleugeld, en houden we de intensiteitverdeling van een enkelvoudigen band:

$$I(\omega) d\omega = \varepsilon \frac{(\omega - \omega_K)^2}{2KT} \theta_1 \cdot d\omega,$$

welke betrekking heeft op de rotatie in een vlak binnen het molecuul, waarin de trilling langs de vaste as dan tevens plaats grijpt.

Er komen in de absorptiespectra van drie- en meer-atomige gassen, behalve vele dubbelbanden ook enkelvoudige banden voor, doch de meting is nog te grof, dan dat men eenige zekerheid omtrent wezenlijke enkelvoudigheid van een band zou kunnen verkrijgen.

Om daarenboven dan nog het traagheid-moment Θ te bepalen, zou men zeker moeten zijn, dat de vorm der intensiteitverdeling eene zuivere waarschijnlijkheid-kromme is, en ontgaan van den invloed van het spectraalapparaat.

Het voordeel van een dubbelband is, dat daar de maxima het belangrijkst zijn. De vorm van het geheel moet wel behoorlijk aansluiten bij de theoretische kromme, doch zoolang men maar kan vermoeden, dat de plaatsen der maxima juist bepaald zijn, heeft men nog wel iets aan de bestaande metingen.

Wij stellen ons voor bij benadering de traagheid-straal r van eenige drie- en meer-atomige gassen te berekenen uit de dubbelbanden, wederom uitgaande van de geciteerde publicaties van W. Burmeister en Eva von Bahr.

Zoo bezit dan CO_2 in het infra-rood twee lijnen, ¹⁾ die buiten beschouwing blijven, en twee dubbelbanden, namelijk bij $2,71 \mu$; $2,78 \mu$; $[4,30; 4,33 \mu]$ en $[14,70; 15,05 \mu]$. Het verschil der traagheid-momenten $\Theta_2 - \Theta_1$ is en blijft onbekend.

Nemen we evenwel aan, dat het halve verschil in maximo gelijk is aan het traagheid-moment Θ van CO , dan kan uit de plaatsen der maxima berekend worden, dat men van de reeks

$$I_0(ix) = 1 + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{(1!)^2} + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^4}{(2!)^2} + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^6}{(3!)^2} + \dots,$$

waarin dan $x = \frac{\Theta}{2KT} (\omega_m - \omega_k)^2$, den eersten term 1 kan

¹⁾ E. v. Bahr vermoedt (loc. cit. blz. 1158), dat deze lijnen bij grotere dispersie zullen blijken elk dubbelbanden te zijn.

behouden zonder eene groote fout te maken, daar x resp. gelijk zou zijn aan 0,043 en 0,04.

Door alleen den eersten term te nemen zetten we eigenlijk $\Theta_2 = \Theta_1$, en dus $I_0(ix) = 1$ in plaats van resp. 1,00046 en 1,0004, welke getallen behooren bij bovengenoemde onderstelling

$$\left(\frac{\Theta_2 - \Theta_1}{2}\right)_{\text{CO}_2} = (\Theta)_{\text{CO}}.$$

Wij willen dus de traagheid-stralen r van CO_2 en van eenige andere gassen bij benadering berekenen, behoorende telkens bij één dubbelband, en zullen daarbij steeds voor den eenvoud $\Theta_2 = \Theta_1 = \Theta = m r^2$ stellen, waarin m de massa van een molecuul is.

Uit de oude betrekking

$$\omega_1 - \omega_2 = 2 \sqrt{\frac{KT}{\Theta}},$$

in λ geschreven

$$2\pi c \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 \lambda_2} = \frac{2}{r} \sqrt{\frac{RT}{M}},$$

volgt dus voor den traagheid-straal r

$$r = \frac{\lambda_2 \lambda_1}{\pi c (\lambda_2 - \lambda_1)} \sqrt{\frac{RT}{M}}.$$

Uit de beide CO_2 dubbelbanden berekent men dan, dat het molecuul een traagheid-straal $r = 1,536 \cdot 10^{-8}$ cM. heeft bij de rotatie, welke de eigentrilling van ongeveer $4,31 \mu$, doet merkbaar worden in den dubbelband ¹⁾ $[4,30; 4,33 \mu]$; terwijl de dubbelband $[14,70; 15,05 \mu]$ met meerdere juistheid wijst op eene rotatie, waarbij de lengte van den traagheid-straal zou zijn $r = 1,56 \cdot 10^{-8}$ cM.

Past men, zonder verdere voldoende aanwijzing van juistheid, de bovenstaande formule ook toe op andere dubbelbanden,

¹⁾ De componenten zijn niet zoo duidelijk gescheiden. Zie Eva v. Bahr loc. cit. blz. 712, 728.

welke genoemde schrijvers aangeven, dan komt men tot de tabel:

	gas ²⁾	dubbelband	r. 10 ⁸ c.M.
Paschen ¹⁾	H ₂ O	[5,948 ; 6,512 μ]	0,266
Eva von Bahr	C O ₂	[4,30 ; 4,33 μ]	1,536
		[14,70 ; 15,05 μ]	1,56
"	N ₂ O	[4,49 ; 4,54 μ]	1,007
"	S O ₂	[7,29 ; 7,41 μ]	0,924
Burmeister	H C N	[6,95 ; 7,22 μ]	0,587
		[13,60 ; 14,33 μ]	0,843
"	C ₂ H ₂	[7,36 ; 7,66 μ]	0,695
		[13,50 ; 13,95 μ]	1,34
"	(C N) ₂	[3,79 ; 3,93 μ] zwak	0,242
Eva von Bahr	C ₂ H ₅ O C ₂ H ₅	[3,37 ; 3,50 μ]	0,173

§ 4 *Asymmetrie der intensiteitskromme en verplaatsing door temperatuur-invloed*

De intensiteit-kromme, waartoe wij in § 2 op grond van atoomtrillingen en molecuul-rotaties kwamen, is symmetrisch.

Het door de centrifugaal-kracht veroorzaakte verschil tussen ω_k en ω_o is zóó gering, dat de plaats ω_k over een temperatuur-interval van eenige honderden graden niet merkbaar verschoven wordt.

In werkelijkheid is de intensiteitskromme slechts zelden symmetrisch. Dubbelbanden zijn gebleken in de absorptie-spectra van de meeste stoffen te bestaan, waarbij asymmetrie regel schijnt.

¹⁾ Zie E. v. Bahr, loc. cit. blz. 732.

F. Paschen, Ann. d. Physik, Bd. 52, 1894, blz. 336.

²⁾ Bij kamertemperatuur.

Het hoogere maximum is smaller, het lagere is breeder en vloeit langzamer uit.

Men kan dit zoo opvatten, dat er eene of andere kracht werkt, die bij snellere rotatie van het molecuul de eigenfrequentie wijzigt.

In eene spectrale dubbelband komen dan de bijdragen, afkomstig van moleculen met alle mogelijke hoeksnelheden, bijv. rechts dichter opeen dan links, terwijl de inzinking in het midden onscherp gaat worden.

Het rechter maximum wordt derhalve hoger, en het linker lager, maar breeder.

Verhoogt men de temperatuur, en worden de gemiddelde snelheden grooter, dan zullen de maxima der dupletten niet alleen uiteengaan, maar ook zullen de middens zich verplaatsen in de richting van het kleinere maximum, en het intensiteitsverschil zal toenemen.

Uit de intensiteitskromme en het hoogteverschil der maxima van een gas bij eene willekeurige, constante temperatuur zou men dus vooruit kunnen aangeven, dat indien de temperatuur verhoogd werd, het midden der maxima zich zal verplaatsen, en wel op de zoo juist gezegde wijze, in de richting van het kleinere maximum.

Bij de meeste gasen (als HCl , HBr , CO , CO_2 , N_2O) is dit gelegen aan den kant der grootere golflengten, zoodat de eigentrilling zich in deze richting verplaatst, wanneer het gas verwarmd wordt.

De verhouding komt echter ook andersom ¹⁾ voor, bijv. bij water-, aetherdamp en cyaan. De asymmetrie, het uiteenwijken der maxima en de verschuiving van het midden [$\lambda_m = \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)$] is zeer goed te constateeren in de metingen van F. Paschen ²⁾ omtrent de emissie van waterdamp.

De dubbelband $[5,900 ; 6,527 \mu]$ heeft bij de temperatuur $t = 100^\circ$ eene intensiteitverhouding van 69,7 tot 82,3.

¹⁾ Zie W. Burmeister, loc. cit. blz. 18.

Vergel. Eva von Bahr, loc. cit., blz. 725 en 729.

²⁾ F. Paschen. Ann. d. Physik. Bd. 53, 1894, blz. 336.

Uit de gegevens, in onderstaande tabel geplaatst, is daarenboven de traagheidstraal r berekend, en bijgevoegd.

Paschen geeft de dupletten van waterdamp bij zes verschillende temperaturen aan.

t	$[\lambda_1 \lambda_2]$	$\lambda_2 - \lambda_1$	λ_m	$r \cdot 10^8$ cM.
17°	[5,948; 6,512 μ]	0,564 μ	6,230 μ	0,2666
100°	[5,900; 6,527 μ]	0,627	6,214	0,2704
600°	[5,607; 6,563 μ]	0,956	6,085	0,2593
1000°	[5,416; 6,597 μ]	1,181	6,007	0,2461
1470°	[5,377; 6,620 μ]	1,243	5,999	0,2725

Het midden λ_m moest zich volgens § 2 bijna onmerkbaar weinig naar de grootere golflengten verplaatsen. Evenwel is de extraverschuiving anders gericht, en veel sterker van invloed, ongeveer 2,5 Ångström per graad (zoo goed als lineair met de temperatuur over een gebied van meer dan 600°), zoodat het kleinste maximum, evenals bij cyaan en aetherdamp, aan den kant der kleinere golflengten ligt.

Het schijnt een algemeen geldende wet te zijn, dat in 't infrarood het midden van een dubbelband met ongelijke componenten zich bij verhooging van temperatuur verplaatst in de richting van het kleinere maximum.

Men kan deze verschuiving nog verifieeren aan den dubbelband [4,30; 4,33 μ] van CO₂. De componenten van dezen band heeft Eva von Bahr niet duidelijk kunnen scheiden.

Het staat evenwel vast, dat het kleinere maximum ligt aan den kant der grootere golflengten, zoodat men hierheen eene verschuiving verwachten kan bij verhooging van temperatuur.

Dit verschijnsel is door Paschen¹⁾ ook reeds in 1894 bij minder dispersie door het opschuiven van het emissie-maximum aldus aangegeven:

¹⁾ F. Paschen, loc. cit. blz. 335.

bij	$t = 17^\circ$	$\lambda_m = 4,270 \mu$,
	$= 600^\circ$	$= 4,344 \mu$,
	boven 1000°	$= 4,388 \mu$,
in de Bunsenvlam,		$= 4,403 \mu$.

Ook manifesteert zich deze CO_2 -band in het warmtespectrum van een lichtboog met koolspitsen.

Bij zijn onderzoek van ultra-roode emissie-spectra der alcaliën in booglicht vindt Moll ¹⁾ dezen band steeds in de spectra van Na, K, Rb en Cs met het maximum op de plaats $4,44 \mu$ ($4,41 \mu$ volgens Paschen).

Zijne dispersie was ook niet groot genoeg, om de componenten te scheiden.

Het blijkt dus, dat bij CO_2 de eigenfrequentie zich verplaatst in de richting van het kleinere maximum.

Daar asymmetrie en verschuiving steeds te zamen en op de aangegeven wijze optreden, meenen wij, dat er eene gemeenschappelijke oorzaak voor bestaat.

In de eerste plaats komt daarvoor in aanmerking eene afwijking van het lineaire verband ²⁾ tusschen uitwijking en kracht, m. a. w. een toevoegsel aan de hoofdkracht evenredig aan het kwadraat van de uitwijking, zoodat voor een twee-atomig gas de differentiaal-vergelijkingen van § 2 nu worden:

$$\begin{cases} m_1 \ddot{\xi}_1 = -f(\xi_1 + \xi_2) - g(\xi_1 + \xi_2)^2 + m_1(r_1 + \xi_1)\alpha^2 \\ m_2 \ddot{\xi}_2 = -f(\xi_1 + \xi_2) - g(\xi_1 + \xi_2)^2 + m_2(r_2 + \xi_2)\alpha^2 \end{cases}$$

waarin de coëfficiënt g zóó klein gedacht wordt, dat men in de volgende ontwikkelingen niet verder dan tot termen met de eerste macht van g behoeft te gaan.

Daar $\xi_1 + \xi_2 = \frac{m_1 + m_2}{m_2} \xi_1 = \frac{m_1 + m_2}{m_1} \xi_2$ is, kan men de simultane vergelijkingen schrijven:

¹⁾ W. J. H. Moll, Diss. Utrecht, 1907.

²⁾ P. Debye. Phys. Zeitschr. XIV, 1913, blz. 260.

$$\left\{ \begin{aligned} \ddot{\xi}_1 + \omega_K^2 \xi_1 \left[1 + \frac{g(m_1 + m_2)}{\omega_K^2 \cdot m_1 m_2} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_2} \xi_1 \right] &= r_1 \alpha^2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} l \alpha^2 \\ \ddot{\xi}_2 + \omega_K^2 \xi_2 \left[1 + \frac{g(m_1 + m_2)}{\omega_K^2 \cdot m_1 m_2} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_1} \xi_2 \right] &= r_2 \alpha^2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} l \alpha^2 \end{aligned} \right.$$

Als benaderde particuliere oplossingen voldoen:

$$\xi_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} l \frac{\alpha^2}{\omega_K^2}, \quad \xi_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} l \frac{\alpha^2}{\omega_K^2},$$

zoodat de beide vergelijkingen lineair gemaakt en zonder tweede lid nu geschreven kunnen worden:

$$\begin{aligned} \ddot{\xi}_1 + \omega_K^2 \xi_1 \left[1 + \frac{g}{\omega_K^4} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} l \alpha^2 \right] &= 0 \\ \ddot{\xi}_2 + \omega_K^2 \xi_2 \left[1 + \frac{g}{\omega_K^4} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} l \alpha^2 \right] &= 0. \end{aligned}$$

Met het molecuul meedraaiende wordt de eigenfrequentie derhalve geoordeeld:

$$\omega_m = \omega_K \left[1 + \frac{1}{2} \frac{g}{\omega_K^4} \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} l \alpha^2 \right],$$

hetgeen verkort aldus wordt:

$$\omega_m = \omega_K [1 + a \alpha^2]$$

of

$$\lambda_m = \lambda_K [1 - a \alpha^2].$$

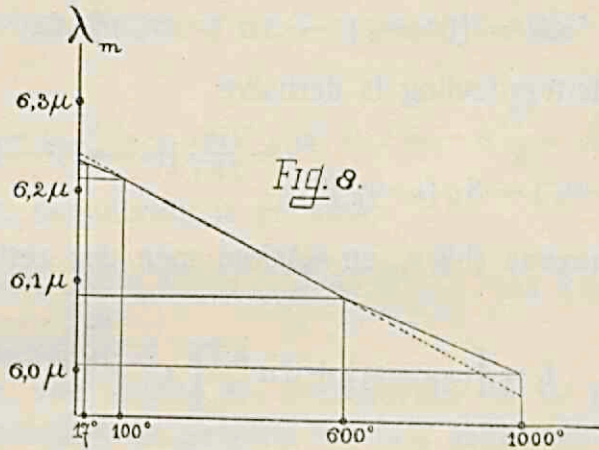
Al naar gelang g , en dus ook a , positief of negatief is, wordt de frequentie met het kwadraat der hoeksnelheid α grooter of kleiner; en de golflengte kleiner of grooter, en wel lineair met de temperatuur ($\alpha^2 \propto T$).

Een buitenstaander neemt wederom een duplet waar, namelijk

$$\begin{cases} \omega_m + \alpha \\ \omega_m - \alpha. \end{cases}$$

Het eenige duplet, waarvan de componenten bij zeer ver-

schillende temperaturen gescheiden bepaald zijn, is dat van waterdamp (Paschen). Ook al is het molecuul drie-atomig, zoo is de verschuiving van het midden λ_m zeer duidelijk lineair en gericht naar den kant van het kleinere maximum.



Werden deze verschijnselen ook bij twee-atomige gassen over een groot temperatuur-gebied waargenomen, dan zou men uit deze metingen een middel hebben om g , de mate van binding uit bovenstaande formules te berekenen, daar de andere grootheden bekend kunnen worden geacht.

Eene andere manier, om g (of a) te vinden, is uit de intensiteitverhouding der maxima, door derhalve aandacht te schenken aan de asymmetrie.

Trachten wij dit voor een twee-atomig gas benaderenderwijze te doen.

Een molecuul, met eene hoeksnelheid tusschen α en $\alpha + d\alpha$ zendt electro-magnetische golven uit, die ontleedt kunnen worden in het duplex $\omega_m + \alpha$, $\omega_m - \alpha$.

Het aantal moleculen, dat dit duplex helpt tot stand komen is evenredig met

$$-\frac{\theta \alpha^2}{2KT} d\alpha.$$

De overgang op het ω -spectrum wordt gevormd door

$$\pm x = \omega - \omega_m = \omega - \omega_K - a (\omega - \omega_K)^2,$$

zoodat

$$x^2 = (\omega - \omega_K)^2 - 2a (\omega - \omega_K)^3$$

is, en dus

$$x dx = [(\omega - \omega_K) - 3a (\omega - \omega_K)^2] d\omega.$$

De intensiteitverdeling is derhalve

$$I(\omega) d\omega = [(\omega - \omega_K) - 3a (\omega - \omega_K)^2] \cdot \varepsilon^{-\frac{\Theta}{2KT} [(\omega - \omega_K)^2 - 2a (\omega - \omega_K)^3]} \cdot d\omega$$

Voor de maxima (bij ω_1 en ω_2) kan men dus zetten:

$$I_1 = [(\omega_m - \omega_1) + 2a \frac{KT}{\Theta}] \varepsilon^{-\frac{\Theta x_m^2}{2KT}}$$

$$I_2 = [(\omega_2 - \omega_m) - 2a \frac{KT}{\Theta}] \varepsilon^{-\frac{\Theta x_m^2}{2KT}}$$

De verhouding is bijgevolg:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{1 + 2a \sqrt{\frac{KT}{\Theta}}}{1 - 2a \sqrt{\frac{KT}{\Theta}}} = 1 + 4a \sqrt{\frac{KT}{\Theta}},$$

zoodat a (en dus ook g) te bepalen is uit de intensiteitverhouding der maxima eener dubbellijn van een twee-atomig gas bij constante temperatuur.

Tenslotte zij nog opgemerkt, dat eene samengestelde binding, als boven is aangenomen, een samengesteld spectrum moet leveren.

Is de quasi-elastische binding de allervoornaamste, dan kunnen de anderen aan de waarneming ontglippen.

Ook in het bovenstaande zijn deze bij de berekening van ω_m onderdrukt, omdat ze daar niet van belang waren.

Werkt men evenwel nauwkeuriger, dan zijn zij als veelvouden van de hoofdfrequentie te bepalen.

Gaan we, zonder aan rotatie te denken, uit van de niet-lineaire differentiaal-vergelijking zonder tweede lid:

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x + a x^2 = 0,$$

waarin a zéér klein is t. o. v. ω_0^2 .

De eerste benadering, $x = A \cos \omega_0 t$, is rechts te schrijven, zoodat

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = -a x^2 = -a A^2 \cos^2 \omega_0 t = -a \frac{A^2}{2} - a \frac{A^2}{2} \cos 2 \omega_0 t.$$

De tweede benadering is derhalve:

$$x = A \cos \omega_0 t - a \frac{A^2}{2 \omega_0^2} - a \frac{A^2}{6 \omega_0^2} \cos 2 \omega_0 t.$$

Dit wil zeggen:

het centrum van trilling is verschoven, en in het spectrum treedt op, behalve de gewone ω_0 , nog eene zeer zwakke lijn bij $2\omega_0$ ($\frac{1}{2} \lambda_0$).

Burmeister ¹⁾ geeft het absorptie-spectrum van CO op tusschen 2 en 6 μ . Het hoogteverschil van den dubbelband [4.60; 4.72 μ] doet vermoeden, dat op de plaats $\frac{1}{2} \lambda_m = \frac{1}{2} \cdot 4.66 = 2.33 \mu$ eene geringe verheffing zal worden aangetroffen.

Deze komt inderdaad voor bij 2.35 μ .

Het hoogteverschil in den dubbelband van HCl [3.40; 3.55 μ] is nog iets meer, zoodat wij bij ongeveer 1.74 μ ook een uiterst zwakken band vermoeden.

Metingen in dit deel van het spectrum zijn voor HCl evenwel niet gepubliceerd.

Indien het bovenstaande zou blijken juist te zijn, dan zou men uit de intensiteiten-verhouding der beide banden (λ_0 en $\frac{1}{2} \lambda_0$) wederom de a kunnen berekenen.

Dit ware dan de derde manier om te komen tot de maat der asymmetrie-binding.

Vatten wij de resultaten van dit hoofdstuk aldus samen:

¹⁾ W. Burmeister, loc. cit. blz. 29.

1) De absorptie-spectra van gassen worden veroorzaakt door trillingen van geladen atomen;

2) De rotatie der moleculen beïnvloedt sterk den vorm der absorptie-kromme;

3) Twee-atomige verbinding-gassen hebben één duidelijken dubbelband, waaruit, onder toepassing der aequipartitie-wet op de energie bij rotatie, de atoomafstand l berekend kan worden (en de traagheidstraal r);

4) Twee-atomige elementgassen hebben geen absorptieband. De atomen zijn dus niet electrisch geladen;

5) Bij meer-atomige gassen komen ook dubbelbanden voor (vaak meer dan een), waaruit men bij benadering den traagheidstraal r kan vinden;

6) Tengevolge van de rotatie ontstaat eene verandering van eigenfrequentie, deze beoordeeld van een meedraaiend coördinatensysteem uit;

7) Het verschil in de hoogte der maxima van een dubbelband is een maat voor deze frequentie-verandering;

8) De verplaatsing in het λ -spectrum bij verhooging van temperatuur is steeds in de richting van het kleinere maximum.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

1000 S. EAST ASIAN AVENUE
CHICAGO, ILL. 60607

Acquisition of 1000 S. East Asian Avenue
Chicago, Ill. 60607
1000 S. East Asian Avenue
Chicago, Ill. 60607

1000 S. East Asian Avenue
Chicago, Ill. 60607

1000 S. East Asian Avenue
Chicago, Ill. 60607

1000 S. East Asian Avenue
Chicago, Ill. 60607

1000 S. East Asian Avenue
Chicago, Ill. 60607

1000 S. East Asian Avenue
Chicago, Ill. 60607

STELLINGEN

I

Uit de bestaande metingen der breedte van spectraallijnen is niet te beslissen, of bij twee-atomige gasen de elementaire lichtbron het molecuul is, dan wel het vrije atoom.

II

Ten onrechte leidt H. A. Lorentz uit de breedte van den absorptieband van koolzuurgas bij ongeveer 2.6μ den gemiddelden tijd van ongestoorde trilling af.

(Versl. Kon. Acad. XIV 1e ged. 1906, blz. 529)

CO_2 heeft in dit gebied twee banden, namelijk bij 2.78 en 2.71μ , die elk nog onopgeloste dubbelbanden zijn.

(Verh. d. D. Phys. Ges. 1913 blz. 1157)

III

Het in den regel intensiver worden van absorptiebanden in het infra-rood bij drukverhooging (door toevoering van een vreemd gas) tot eene voor elk gas eigene spanning, wijst er op, dat de atoomtrilling primair, en het absorbeeren secundair is.

VI

De aanname van Bjerrum, dat de atoomtrilling eene willekeurige richting heeft, en dus ook eene component evenwijdig aan eene rotatie-as, wordt door het experiment niet bevestigd.

(Nernst. Fertschrift 1912, blz. 91)

V

Verbinding-gassen hebben in het reststralengebied een continu spectrum.

Van de twee-atomige geldt voor het intensiteit-maximum de betrekking $\lambda_m^2 T = \text{const.}$

VI

Het bewijs van Eva von Bahr voor het bestaan van rotatie-quanten is aan ernstige bedenkingen onderhevig.

VII

De proeven van Millikan over de lading van het electrisch elementair-quantum, stellen die van Ehrenhaft in de schaduw.

VIII

De wijze, waarop Sackur den traagheidstraal van drie-atomige gassen berekent, mist voldoende grond.

(Ann. d. Physik. Bd 40, 1913 blz. 93)

XI

De transmutatie van normale zilver-atomen in meta-elementen, door P. de Heen uit de variabiliteit der eigenschappen van chloorzilver afgeleid, is niet bewezen.

(Bull. Acad. Roy. Belg. 1913, blz. 680)

X

De bewering van Hawksworth Collins: „sodium takes a prominent part in the formation of all elements of greater atomic weight than itself,” is fantasie.

(Vergel. Journ. of the Chem. Soc. 1194 *ii* 192)

XI

Aan het ontstaan van helium en neon uit waterstof — hetgeen de proeven van Collie en Patterson willen aantoonen —, moet, vooral na de pogingen van R. J. Strutt, ernstig worden betwijfeld.

(Trans. Chem. Soc. 103, 1913, blz. 419)

(Proc. Roy. Soc. A 89, 1914, blz. 499)

XII

De verklaring der zgn. Marskanalen als areotectonische lijnen is niet bij machte hunne aanwezigheid meer plausibel te maken.

(Journ. de Physique, 1912, blz. 81)

XIII

De basis der theorie van A. Brun: „Il est donc parfaitement certain que le volcan paroxysmal n'exhale pas d'eau" (Rech. exh. volc. 1911, blz. 249), wordt door de waarnemingen van Day en Shepherd ernstig bedreigd.

(C. R. 157, 1913, blz. 958)

XIV

In tegenstelling met R. D. Oldham (Nat. Science IV, 1894, blz. 452) komt W. W. Coblentz met meer recht tot de conclusie: „that anchor ice is formed by radiation rather than by conduction".

(Investigations Part. VII Washington 1908, blz. 148).

A