



# De relatieve overgangswaarschijnlijkheden in het spectrum van magnesium

<https://hdl.handle.net/1874/358363>

A. qu. 192, 1941

DE RELATIEVE OVERGANGS-  
WAARSCHIJNLIJKHEDEN IN HET  
SPECTRUM VAN MAGNESIUM

J. A. H. KERSTEN

s.  
cht

11

1000 07







DE RELATIEVE OVERGANGSWAARSCHIJNLIJK-  
HEDEN IN HET SPECTRUM VAN MAGNESIUM



*Diss Utrecht 1941*

# DE RELATIEVE OVERGANGSWAARSCHIJNLIJK- HEDEN IN HET SPECTRUM VAN MAGNESIUM

## PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR  
IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-  
UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN  
RECTOR MAGNIFICUS DR. H. R. KRUYT, HOOG-  
LEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-  
KUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER  
UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE  
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE  
VERDEDIGEN OP MAANDAG 30 JUNI 1941, DES  
NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JOHANNES ANTONIUS HENDRIKUS KERSTEN

GEBOREN TE REEK

1941

DRIUKKERIJ Fa. SCHOTANUS & JENS — UTRECHT





*Aan mijn Ouders.*



PROMOTOR: PROF. DR. L. ROSENFELD.  
DIT PROEFSCHRIFT WERD GOEDGEKEURD DOOR  
DR. J. M. W. MILATZ; HET WERD GROOTENDEELS  
ONDER LEIDING VAN WIJLEN PROF. DR. L. S. ORNSTEIN  
BEWERKT.



## INLEIDING.

### A. Overgangswaarschijnlijkheden: definitie en meetmethode.

De kans per seconde, dat een aangeslagen vrij atoom *spontaan* in een bepaalden lageren energietoestand overgaat, is onafhankelijk van de wijze, waarop het atoom in den hoogerem toestand is geraakt. Deze kans (overgangswaarschijnlijkheid) is dus een constante, karakteristiek voor den betreffenden overgang.

Overgangswaarschijnlijkheden zijn in principe quantenmechanisch te berekenen, maar om hierbij eenige nauwkeurigheid te kunnen bereiken, dient men de golffuncties van het atoom heel precies te kennen. Voor atomen, zooals magnesium, waarbij de golffuncties niet nauwkeurig bekend zijn, is men voor de kennis van de waarden der overgangswaarschijnlijkheden dan ook aangewezen op het experiment.

Ter bepaling van overgangswaarschijnlijkheden hebben wij de methode gebruikt, waarbij de intensiteit van de straling wordt gemeten, welke door geëxciteerden damp van de betreffende stof wordt uitgezonden. Bij iederen overgang wordt een photon met energie  $h\nu$  geëmitteerd. De energie, per seconde uitgestraald in den vorm van de bijbehorende spectraallijn, staat dus in direct verband met de waarschijnlijkheid van den overgang. Dit verband luidt:

$$I = N_a \cdot A \cdot h\nu \dots \dots \dots (1)$$

Hierin beteekent:

- $I$  de bij den betreffenden overgang uitgestraalde energie in ergs per sec. en per  $\text{cm}^3$  damp;  
 $N_a$  het aantal atomen per  $\text{cm}^3$  in het bijbehorende boven-niveau;  
 $A$  de waarschijnlijkheid van den overgang in  $\text{sec.}^{-1}$ ;  
 $h$  de constante van P l a n c k;  
 $\nu$  de frequentie van de spectraallijn in  $\text{sec.}^{-1}$ .

Met behulp van deze betrekking is het mogelijk overgangswaarschijnlijkheden te bepalen door de intensiteiten der betreffende spectraallijnen te meten ( $h$  en  $\nu$  bekend), mits de aantallen atomen in de verschillende energietoestanden (de bezettingen der niveaux) te vinden zijn.

In geval van thermodynamisch evenwicht bij bekende temperatuur zijn deze bezettingen met de formule van Boltzmann te berekenen. We zouden dus ons doel kunnen bereiken door de lichtemissie en de temperatuur te meten van damp, welke zich in thermodynamisch evenwicht bevindt bij zóó hooge temperatuur, dat een voldoende aantal atomen in hogere energietoestanden verkeert..... althans, indien een dergelijke situatie realiseerbaar ware.

De temperatuur in een *vlam* ( $2000^\circ$ — $3000^\circ$  K.) is te laag om een voldoende bezetting der bovenniveaux te veroorzaken, wanneer deze een grootere aanslagenergie hebben dan ca. 5 eV. Voor de meeste elementen, waaronder magnesium, is de spectrale emissie in een vlam dan ook veel te klein om intensiteitsmetingen te kunnen verrichten.

In den *electrischen lichtboog* hebben we een middel om hogere temperaturen te bereiken. Voor de gassen en dampen in de kern van gelijkstroombogen tusschen koolectroden zijn temperaturen van  $6000^\circ$  K. en hoger gemeten (1). De vraag is nu in hoeverre hier nog van een Boltzmann-bezetting sprake is.

Wat de straling betreft is de toestand, zoowel in een vlam

(1) L. S. Ornstein en W. R. van Wijk, Proc. Amsterdam 33, 44, 1930. Overzicht: H. Brinkman, dissertatie Utrecht, 1937.

als in een boog, zeer verschillend van thermodynamisch evenwicht: de energie-uitstraling wordt voor het grootste gedeelte *niet* gecompenseerd door absorptie. (In verband hiermee is het spectrum niet continu, maar een lijnen- en bandenspectrum). De rol, welke de stralingsprocessen spelen bij het vormen en vernietigen van aangeslagen toestanden der atomen, is echter te verwaarloozen; de bezetting der niveaux wordt vrijwel geheel door de botsingsprocessen bepaald. Snelheidsverdeling, bezetting der niveaux, ionisatiegraad etc. zijn in een vlam dan ook bij zeer goede benadering gelijk aan die bij thermodynamisch evenwicht, d.w.z. te beschrijven met een temperatuur.

In een boog echter — zooals in elke ontlading — is er een extra storingsbron, doordat de ionen en electronen gemiddeld voortdurend energie winnen door hun beweging in het elektrische veld en zodoende een grootere gemiddelde kinetische energie hebben dan de gasmoleculen. Voor een boog tusschen koolectroden in lucht van één atmosfeer is de axiale veldsterkte buiten de onmiddellijke nabijheid der elektroden klein, evenals de gemiddelde vrije weglengte der electronen. In dat geval geldt:  $E \cdot e \cdot \lambda_e \ll k \cdot T^*$  en is de snelheidsverdeling der electronen in eerste benadering een Maxwell'sche, behoorende bij de temperatuur van het gas. Bovendien is het aantal electronen per volume-eenheid veel kleiner dan dat der atomen. Uit beschouwingen van Ornstein en Brinkman<sup>(2)</sup> is dan ook gebleken, dat in de gaszuil van een dergelijken boog, aanslag, ionisatie en dissociatie — evenals de omgekeerde processen — overwegend door de onderlinge botsingen der atomen en moleculen geschieden, en dat de rol, die de electronen en ionen daarbij

---

\*)  $E$ : veldsterkte,  $e$ : lading van het electron,  $\lambda_e$ : gemiddelde vrije weglengte der electronen,  $k$ : constante van Boltzmann en  $T$ : absolute temperatuur van het gas.

(<sup>2</sup>) L. S. Ornstein en H. Brinkman, *Physica* I, 797, 1934.



spelen, verwaarloosd mag worden. Men moet dus verwachten, dat de bezetting der energieniveaux in zoo'n boog bij goede benadering gelijk is aan die bij thermodynamisch evenwicht, welke gegeven wordt door de verdeelingswet van Maxwell-Boltzmann:

$$N_a = N \cdot \frac{g_a \cdot e^{-\frac{\epsilon_a}{kT}}}{\sum_n g_n \cdot e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}} \dots \dots \dots (2)$$

Hierin beteekent:

- $N$  het totale aantal atomen per  $\text{cm}^3$ ;  
 $N_a$  het aantal atomen per  $\text{cm}^3$ , dat zich op een bepaald energieniveau bevindt;  
 $g_a$  het statistische gewicht van dat niveau;  
 $\epsilon_a$  de energie van hetzelfde niveau;  
 $k$  de constante van Boltzmann;  
 $T$  de absolute temperatuur van het gas;  
 $e$  het grondtal van de natuurlijke logarithmen.

De sommatie in den noemer moet worden uitgestrekt over alle energieniveaux;  $\epsilon$  en  $g$  zijn bij vele atomen, waaronder magnesium, voor ieder niveau bekend.

De temperatuur van het emitterende gas geeft ons dus de bezetting der energieniveaux, mits  $N$  bekend is. Daar het in den electricchen lichtboog practisch niet mogelijk is om het totale aantal atomen per  $\text{cm}^3$  van de betreffende soort te bepalen, vinden we daar alleen de verhoudingen der bezettingen. Uit de verhoudingen van de intensiteiten der spectraallijnen kunnen dan, aan de hand van de uit de vergelijkingen (1) en (2) volgende betrekking

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{A_a \cdot g_a \cdot \nu_a}{A_b \cdot g_b \cdot \nu_b} \cdot e^{-\frac{\epsilon_b - \epsilon_a}{kT}} \dots \dots \dots (3a)$$

de relatieve waarschijnlijkheden van de betreffende overgangen gevonden worden. Hierbij kan worden opgemerkt, dat in het gebied, waarvan de lichtemissie gemeten wordt,  $T$  wel doch  $N$  niet constant behoeft te zijn, wil relatie (3a) gelden. Bovendien moet aan de volgende voorwaarden voldaan worden:

1. *De te meten spectraallijnen moeten vrij zijn van storende zelfabsorptie.* Dit is een voorwaarde voor de geldigheid van formule (1).
2. *Het aanslagmechanisme moet thermisch zijn.* Immers dan alleen geldt vergelijking (2).
3. *De temperatuur moet ter plaatse van en — indien zij niet voldoende constant is — gelijktijdig met de lichtemissie gemeten worden.*

Het doel van het hier te beschrijven onderzoek was, op bovengenoemde wijze relatieve overgangswaarschijnlijkheden te bepalen in het spectrum van Magnesium I.

Voor de intensiteitsmeting gebruikten we daarbij de photographisch-photometrische methode (3), waarbij gebruik werd gemaakt van kwartsoptiek.

## B. Spectrum en niveauschema van Mg I.

Het spectrum van Magnesium I is, evenals dat der andere aard-alkaliën, een twee-electronen spectrum. Het bestaat uit een singulet- en tripletsysteem. In fig. 1 is het niveauschema weergegeven (4).

*Het singuletsysteem:* In verband met de gevolgte meet-

---

(3) L. S. Ornstein, W. J. H. Moll en H. C. Burger, Objektive Spektralphotometrie (Braunschweig 1932).

(4) Notaties en energieën der niveaus: R. F. Bacher en S. Goudsmit, Atomic Energy States (New-York, London 1932).

Golflengten: M.I.T., Wavelength Tables (New-York 1939).



methode was van de hoofdserie ( $m^1P^{\circ}_1 - 3^1S_0$ ) alleen de eerste lijn meetbaar. Van de scherpe nevenserie ( $m^1S_0 - 3^1P^{\circ}_1$ ) kwam — ook bij de grootste Mg-concentratie — geen enkele lijn op de photographische plaat. Voor deze lijnen is het ons slechts mogelijk geweest een bovenste grens voor de waarden der overgangswaarschijnlijkheden aan te geven. In de diffuse nevenserie ( $m^1D_2 - 3^1P^{\circ}_1$ ) konden drie lijnen gemeten worden. De overige waren te veel gestoord door andere lijnen en banden van het spectrum van den boog.

*Het tripletsysteem:* De lijnen van de hoofdserie ( $m^3P^{\circ}_{2,1,0} - 4^3S_1$ ) en van de Bergmannserie ( $m^3F^{\circ}_{4,3,2} - 3^3D_{3,2,1}$ ) liggen in het ultra-roode spectraalgebied en zijn daarom niet gemeten. Naast de lijnen van de eerste ( $m^3D_{3,2,1} - 3^3P^{\circ}_{2,1,0}$ ) en de tweede nevenserie ( $m^3S_1 - 3^3P^{\circ}_{2,1,0}$ ), zijn ook gemeten de lijnen, behorende bij de overgangen  $(3p)^2\ 3P'_{2,1,0} - (3s3p)^3P^{\circ}_{2,1,0}$ .

*De intercombinatie-lijn*  $(3s3p)^3P^{\circ}_1 - 3^1S_0$  bleek zoo zwak te zijn, dat zij alleen bij de grootste Mg-concentratie te onderscheiden was in het continue boogspectrum. Door omstandigheden (zie hoofdstuk III, § 1 C) kon voor deze lijn slechts een benaderde waarde voor de overgangswaarschijnlijkheid worden bepaald.

Doordat alle overgangswaarschijnlijkheden in het singuletsysteem bepaald zijn ten opzichte van een overgangswaarschijnlijkheid in het tripletsysteem, is hiermede het verband gelegd tusschen de twee systemen.

### C. Variatie van de temperatuur in een boogontlading.

Een contrôle op de resultaten der meting en van de thermische theorie der emissie is mogelijk, door bij verschillende temperaturen de overgangswaarschijnlijkheden te bepalen. Blijken de gemeten waarden niet af te hangen van de temperatuur, dan is dat een bewijs, dat het juist is de theorie toe te passen. Uit eventueele afwijkingen zouden

conclusies getrokken kunnen worden aangaande den invloed van het elektrische veld in den boog.

Om de mogelijkheid van variatie van de temperatuur na te gaan, is het noodig den boog wat nader te beschouwen. Door de elektrische energie-dissipatie ontstaat in de gaszuil tusschen de electroden een hooge temperatuur, waardoor de lichtemissie optreedt. In den koolboog heeft deze gaszuil een violette kern, waaromheen zich een geel-groene aureool bevindt. Hierin worden voornamelijk atoomlijnen van Na, Ca en Fe geëmitteerd, welke elementen als verontreinigingen in de koolstaven voorkomen. In de violette kern worden banden van CN en C<sub>2</sub> uitgezonden. Vult men één of beide koolstaven met een magnesium-verbinding (MgO), dan wordt de violette kern groen gekleurd door atoomlijnen van Mg ( $\lambda = 5184 \text{ \AA}$ ), terwijl de aureool vrijwel hetzelfde blijft. De stroom gaat voornamelijk door de kern en dáár is de temperatuur dan ook veel hooger dan in de aureool.

In den *gelijkstroomboog* blijft, zoodra de stationaire toestand is bereikt, de totale energie-productie per tijds-eenheid practisch constant en daarmee ook de temperatuur. Bij verandering van de stroomsterkte blijft het product van stroomdichtheid en veldsterkte ongeveer hetzelfde, zoodat de energie-productie per volume- en tijdseenheid — en daarmee de temperatuur — weinig verandert. Zie fig. 2, ontleend aan H. B r i n k m a n, dissertatie Utrecht 1937.

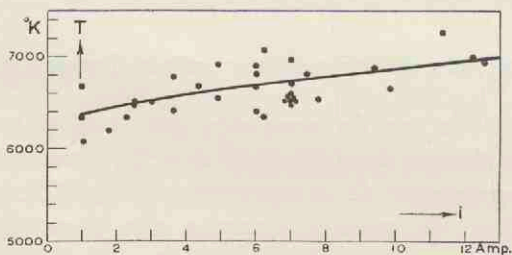


Fig. 2.

Temperatuur in de violette kern van den koolboog als functie van de stroomsterkte.

De temperatuur is daarentegen sterk afhankelijk van de concentraties van gemakkelijk ioniseerbare bestanddeelen in het gas. Door deze concentraties te wijzigen kan men dus de temperatuur varieëren.

In den *wisselstroomboog* blijkt de energie-productie per volume- en tijdseenheid in sterkere mate van de momentane stroomsterkte af te hangen dan bij den *gelijkstroomboog* het geval is <sup>(5)</sup>. In verband hiermee is de temperatuur een functie van de phase <sup>(6)</sup>. De snelheid, waarmee de stationaire toestand in den gewonen koolboog zich instelt, is zoodanig, dat bij een *wisselstroomboog* met een frequentie van 50 perioden per sec., de temperatuur varieert tusschen ca. 4000° en 7000° K. Bij hogere frequenties wordt de temperatuurfluctuatie kleiner en gaat de boog zich in dat opzicht meer als een *gelijkstroomboog* gedragen. Stroboscopische metingen in verschillende fasepunten van den *wisselstroomboog* (frequentie 50 per./sec.) zijn dus metingen bij verschillende temperaturen. Deze verschillen in temperatuur zijn nog te vergrooten door tegelijk met de beschouwde phase de concentraties van gemakkelijk ioniseerbare bestanddeelen in de gaszuil te varieëren.

---

<sup>(5)</sup> D. Th. J. ter Horst, *Physica* III, 131, 1936.

<sup>(6)</sup> D. Th. J. ter Horst, H. Brinkman en L. S. Ornstein, *Physica* II, 652, 1935.

## HOOFDSTUK I.

### BIJZONDERHEDEN OMTRENT DE MEETMETHODE.

Zooals in de inleiding werd vermeld, zijn, ter bepaling van overgangswaarschijnlijkheden, intensiteitsmetingen en temperatuurbepalingen noodig. De methoden, die we hierbij toegepast hebben, worden in onderstaande paragrafen behandeld.

#### § 1. Meting van de intensiteiten in de spectra.

Ons doel is, intensiteitsverhoudingen van magnesium-lijnen in de emissie van de boogkern te bepalen. Daar in een boog de afzonderlijke intensiteiten der lijnen minder constant zijn dan hun verhoudingen, moeten we de verschillende lijnen gelijktijdig meten. Hiervoor is de photographische methode de aangewezen. Daarbij wordt het spectrum van de te onderzoeken lichtbron met een spectrograaf gephotographeerd, te zamen met spectra van een lichtbron met bekende spectrale intensiteitsverdeling. Voor deze laatste gebruikten we het midden van het bandje van een wolfram-bandlamp, waarvan de ware temperatuur als functie van de stroomsterkte bekend was <sup>(7)</sup>. Met behulp van de stralingswet van Planck en de emissie-coëfficiënten van wolfram <sup>(8)</sup> is dan — voor elke stroomsterkte en bij iedere golflengte — de spectrale oppervlaktehelderheid van het bandje te berekenen. De zwartingen

---

<sup>(7)</sup> L. S. Ornstein, J. G. Eymers en D. Vermeulen, Zs. f. Phys. 75, 575, 1932. J. G. Hagedoorn, Ned. T. Natuurk. 7, 49, 1940.

<sup>(8)</sup> L. S. Ornstein, Physica III, 561, 1936.

bij de vereischte golflengten zijn in de continue spectra, die opgenomen werden bij verschillende stroomsterkten van de bandlamp, photometrisch bepaald \*). Met behulp hiervan werd voor ieder van die golflengten de ijking-skromme — de zgn. zwartingskromme — van de photographische plaat bepaald d.i. het verband tusschen opgevallen bestralingsintensiteit en teweggebrachte zwarting.

De vereischte correctie voor de golflengte-afhankelijkheid van de dispersie van den spectrograaf werd steeds aangebracht.

Van de lijnen in de boogspectra werd met denzelfden photometer het verloop van de zwarting in de dispersie-richting vastgelegd. Aan de hand van de zwartingskrommen en met behulp van een apparaat volgens Wouda<sup>(9)</sup> werden de gevonden zwarting-profielen van de lijnen omgezet in energie-profielen, en hieruit werden door planimetreeren de relatieve totaalintensiteiten der lijnen verkregen.

Daar boog en bandlamp op gelijke wijze scherp werden afgebeeld op de spleet van den spectrograaf, werd op bovenbeschreven wijze de verhouding der oppervlaktehelderheden bij de betreffende golflengte gevonden. Daar de absolute waarde van deze grootheid voor de bandlamp uit de ijking en den emissie-coëfficiënt berekend kon worden, was het mogelijk uit de gemaakte opnamen de absolute waarden van de intensiteiten der booglijnen te vinden (zie voor toepassing hoofdstuk III).

## § 2. Bepaling van de temperatuur van den boog.

In verband met de mogelijkheid, dat de temperatuur van den gebruikten boog niet voldoende constant zou zijn, moest

\*) Hiervoor gebruikten we den microphotometer van Moll. De zwartingsmerken werden bij de benodigde golflengten loodrecht op de dispersie-richting doorgephotometreerd, waarbij de spleet van den photometer zoo laag mogelijk genomen is (hoogte van het lichtbeeld op de photographische plaat: 0,1 mm.).

<sup>(9)</sup> J. Wouda, Zs. f. Phys. 79, 511, 1932.



de temperatuur van het booggas *gelijktijdig* met de intensiteiten der Mg-lijnen gemeten worden. Bovendien mocht daarbij de ontlading uiteraard niet gestoord worden. Aan beide voorwaarden is voldaan bij de gevolgde methode, die berust op intensiteitsmetingen in het tevens door den boog geëmitteerde spectrum van het molecule CN.

Uit de relatieve intensiteiten van de opeenvolgende rotatielijnen van één band is gebleken, dat de verdeling van de moleculen over de toestanden met verschillende rotatie-energie en gelijke overige energie — in een boog, onder geschikte omstandigheden — een Boltzmann-verdeling is <sup>(10)</sup> (vergelijk pag. 12). Met behulp van de theoretische rotatieovergangswaarschijnlijkheden kan dan de temperatuur, behorende bij die Boltzmann-verdeling, bepaald worden. Bij thermischen aanslag is deze temperatuur gelijk aan de temperatuur van het niet aangeslagen gas (ware gas-temperatuur), hetgeen dus bij den koolboog zeer waarschijnlijk (zie pag. 11) bij goede benadering het geval zal zijn. Deze methode eischt echter een spectraal-apparaat met groot oplossend vermogen, wat allerlei practische moeilijkheden meebrengt.

Dank zij het thermische mechanisme in den koolboog is het in het Utrechtsche laboratorium gelukt een analoge methode uit te werken, die in haar toepassing veel eenvoudiger is <sup>(11)</sup>. Daartoe zijn in het violette bandensysteem van CN (electronenovergang  ${}^2\Sigma^+ - {}^2\Sigma^+$ ) de totaalintensiteiten der verschillende banden in de emissie van den boog bepaald. Daarmee is ook de som der intensiteiten van alle banden, die van één trillingsniveau in het aangeslagen molecule uitgaan, bekend. Onderstelt men, dat de levensduur voor alle trillingstoestanden bij een bepaalden electronentoestand dezelfde is (sommenregel voor bandenspectra), dan volgt uit

<sup>(10)</sup> L. S. Ornstein en W. R. van Wijk, Proc. Amsterdam 33, 44, 1930.

<sup>(11)</sup> L. S. Ornstein en H. Brinkman, Proc. Amsterdam 34, 33, 1931.

deze intensiteitssommen direct de verdeling van de moleculen over de toestanden met verschillende vibratie-energie. Dit bleek — overeenkomstig de verwachting — eveneens een Boltzmann-verdeeling te zijn <sup>(11)</sup> en wel van dezelfde temperatuur als uit de intensiteiten der rotatielijnen van één band volgde.

Hierdoor werd het mogelijk de relatieve vibratie-overgangswaarschijnlijkheden te bepalen van de banden in het betreffende bandensysteem.

Met behulp van de zoo experimenteel verkregen en door den sommenregel bevestigde waarden der overgangswaarschijnlijkheden ( $A_{v'-v''}$ ) van de banden in de bandengroepen  $\Delta v = 0$  ( $\lambda = 3883 \text{ \AA}$  etc.) en  $\Delta v = -1$  ( $\lambda = 4216 \text{ \AA}$  etc.) zijn de intensiteiten der rotatielijnen in al deze banden bij een aantal temperaturen berekend met de formule:

$$I(K) = C \cdot A_K \cdot g_{K \pm 1} \cdot \nu_K \cdot e^{-\frac{\epsilon_{v'} + \epsilon_{K \pm 1}}{kT}}$$

Hierin is: C een constante, gelijk voor alle betreffende banden; K = nummer van de rotatielijne = rotatiequantengetal van haar onderniveau;  $\epsilon_{K \pm 1}$  = rotatie-energie van het bijbehorende bovenniveau;  $\nu'$  = vibratie-quantengetal en  $\epsilon_{\nu'}$  = trillings-energie. Voor een P-lijn geldt het - teeken, voor een R-lijn het + teeken.

$A_K \cdot g_{K-1} = 2K \cdot A_{v'-v''} \cdot \nu_K^3$  voor een P-lijn en  $A_K \cdot g_{K+1} = 2(K+1) \cdot A_{v'-v''} \cdot \nu_K^3$  voor een R-lijn.

Voor iederen band zijn de K-waarden en de bovenniveau-energieën van de in aanmerking komende rotatielijnen bekend. Daarmee is voor iederen band (bijv. gerekend tot aan den kop van den volgenden) de totaalintensiteit

$$I_{v'-v''} = \sum_K I(K)$$

te berekenen als functie van de temperatuur (sommatie over alle rotatielijnen \*) tusschen twee opeenvolgende bandenkoppen). We beschikten over graphieken <sup>(12)</sup>, waarin tegen T waren uitgezet de verhoudingen

$$\frac{I_{1-1}^{**}}{I_{0-0}}; \frac{I_{2-2}}{I_{0-0}}; \frac{I_{1-2}}{I_{0-1}}; \frac{I_{2-3}}{I_{0-1}}; \frac{I_{2-3}}{I_{1-2}}.$$

Door nu omgekeerd een of meer van deze verhoudingen experimenteel te bepalen, kan men met behulp van deze graphieken de temperatuur van het emitteerende gas aflezen. De zoo gevonden temperatuur is alleen in geval van thermischen aanslag de ware gastemperatuur.

### § 3. Berekening van de overgangswaarschijnlijkheden uit de experimenteele data.

Is op de wijze, zooals in § 2 is uiteengezet, de temperatuur

\*) Hun aantal is eenigszins afhankelijk van de verhouding van lijnbreedte tot bandlengte, dus o.a. van de spleetbreedte en het oplossend vermogen van den gebruikten spectrograaf.

<sup>(12)</sup> Voor  $\Delta\nu = 0$ : zie H. Brinkman, dissertatie Utrecht, 1937 (pag. 17) en J. L. Spier en M. M. Smit—Miessen, Physica (verschijnt binnenkort).

Voor  $\Delta\nu = -1$ : zie W. Vijverberg, dissertatie Utrecht, 1937 (pag. 9).

\*\*\*) Speciaal berekend voor de bij dit onderzoek gebruikte lijnbreedte (zie tabel 1).

Tabel 1.

T in °K	4000	5000	5500	6000	7000
$\frac{I_{1-1}}{I_{0-0}}$	0,636	0,712	0,744	0,775	0,829

Nagegaan is nog, dat de invloed van den lijnvorm (bij gegeven breedte) verwaarloosd mag worden. Men vergelijkte in het bijzonder de publicatie van J. L. Spier en M. M. Smit—Miessen, die ik hier voor hun welwillende hulp dank zeg.

van het emitteerende gas bepaald, dan zijn volgens formule (2) (pag. 12) de relatieve bezettingen der energieniveaux bekend. Uit de relatieve intensiteiten der spectraallijnen zijn dan de relatieve overgangswaarschijnlijkheden te bepalen. Uit vergelijking (3a) volgt:

$$A_a : A_b = \frac{I_a \cdot \lambda_a \cdot e^{\frac{\epsilon_a}{kT}}}{g_a} : \frac{I_b \cdot \lambda_b \cdot e^{\frac{\epsilon_b}{kT}}}{g_b} \dots \dots (3b)$$

Berekent men  $e^{\frac{\epsilon}{kT}}$  voor twee temperaturen en zet men de verkregen waarden logarithmisch uit tegen  $\frac{1}{T}$ , dan geeft de rechte door die twee punten het verband tusschen  $e^{\frac{\epsilon}{kT}}$  en  $\frac{1}{T}$ .

Doet men dit voor alle aanvangsniveaux der gemeten lijnen, dan kan men bij een willekeurige temperatuur de waarden der (omgekeerde) Boltzmann-factoren uit de evenzoovele rechten aflezen. Door de gemeten intensiteiten met de betreffende golflengten en (omgekeerde) Boltzmann-factoren te vermenigvuldigen, en vervolgens door de respectievelijke statistische gewichten te deelen, vindt men de relatieve overgangswaarschijnlijkheden.

In geval men slechts met één temperatuur te maken heeft, is het eenvoudiger de Boltzmann-factoren als functie van  $\epsilon$  te bepalen. (Dit worden — logarithmisch uitgezet — ook rechten). Aangezien wij steeds bij verschillende temperaturen zullen meten, is voor ons de eerste manier efficiënter.

## HOOFDSTUK II.

### VOORBEREIDENDE METINGEN.

#### § 1. Contrôle op zelfabsorptie.

Daar de CN-banden en Mg-lijnen *tegelijk* gemeten moesten worden, was het noodig beide tegelijk in meetbare zwartingen op de photographische plaat te krijgen. Uit opnamen met een koolectrode ( $\varnothing = 11$  mm), waarin een doorboring van enkele mm doorsnede met MgO gevuld was, bleek, dat hierbij de CN-banden en de continue ondergrond veel te sterk waren ten opzichte van de Mg-lijnen. Door de koolectrode wijder uit te boren (binnendiameter ca. 9 mm) werd de intensiteit der CN-banden en die van den continuen ondergrond sterk verminderd. Hierbij kon echter de koolectrode niet met louter MgO gevuld worden, daar dan waarschijnlijk storende zelfabsorptie zou optreden. Wanneer dit het geval is, is de uitgestraalde intensiteit niet meer evenredig met de bezetting der niveaux, zoodat de bepaling van overgangswaarschijnlijkheden volgens onze methode bezwaarlijk wordt. Het was daarom noodig het MgO met een andere stof te mengen. De ionisatie-spanning van deze stof moet van dezelfde orde zijn als van Mg, althans niet veel lager, daar anders de temperatuur van het booggas zóó zeer wordt verlaagd, dat de Mg-lijnen te zwak worden. Na enkele proefnemingen bleek ZnO zeer geschikt te zijn.

Om na te gaan wanneer storende zelfabsorptie optrad, hebben we de verhoudingen der totaalintensiteiten van de tripletlijnen  $4^3S_1 - 3^3P_{2, 1, 0} \sim$  en ook die van  $3^3D_{3, 2, 1} -$

$^{33}\text{P}_{2,1,0} \sim$  gemeten in afhankelijkheid van de concentratie van het Mg. Deze tripleten kwamen n.l. het eerst voor zelf-absorptie in aanmerking, omdat zij — na de resonantielijnen — het sterkst bleken te zijn.

Daar o.m. bij den verticaal brandenden *gelijkstroomboog* alleen de onderste positieve koolectrode met MgO, ZnO en NaCl \*) gevuld was, waardoor de concentratie van Mg in het booggas naar de kathode toe afneemt, is steeds op dezelfde plaats in den boog gemeten en wel midden tusschen de electroden. De booglengte was ca. 1,5 cm en de stroomsterkte 5 Amp., terwijl de boog via een weerstand gevoed werd met 220 Volt gelijkspanning. De resultaten van deze metingen zijn in tabel 2 samengevat. In de bovenste rij staan de gewichtsprocenten MgO in het mengsel.

Tabel 2

$\lambda$ in Å	1/2 0/0	2 0/0	5 0/0	10 0/0	100 0/0	Theoretisch	
						zonder zelfab.	„volledige“ zelfab.
5184	5	5	5	5	5	5	
5173	2,93	2,92	3,03	2,96	3,34	3	3,87
5167	0,97	0,97	1,01	0,99	1,29	1	2,24
3838	5	5	5	5		5	
3832	2,97	2,98	3,06	2,92		3	
3829	1,0	0,96	0,95			1	

Theoretisch verhouden zich de intensiteiten in één triplet met gemeenschappelijk bovenniveau — indien geen zelf-absorptie optreedt — als de statistische gewichten der onder-niveaux, t.w.  $2j + 1$  (waarin  $j$  het rotatie-quantengetal van

\*) Behalve om het rustig branden van den boog te bevorderen, is nog om een andere reden NaCl — 1 % van het totaal — aan het mengsel toegevoegd. Het was n.l. gewenscht om zooveel mogelijk hetzelfde mengsel te gebruiken als bij de definitieve metingen (zie hoofdstuk III), waar we NaCl hebben toegevoegd om verschillende temperaturen in den boog te realiseren.

het onderste niveau is). Bij „volledige” zelfabsorptie verhouden ze zich als  $\sqrt{2j+1}$  <sup>(13)</sup>.

Uit tabel 2 blijkt, dat aan de theoretische verhouding wordt voldaan tot minstens 10 % MgO en dat voor concentraties kleiner dan 10 % de gemeten verhouding niet systematisch afhangt van de concentratie van het magnesium. Zelfs bij 100 % MgO zijn de afwijkingen niet groot. Dit staat waarschijnlijk in verband met het hoge smeltpunt van MgO (2800° K.), waardoor de concentratie van Mg in het booggas klein blijft. Het afbranden van de koolectrode geschiedt ook sneller dan het verdwijnen van de vulling.

De definitieve metingen zijn uitgevoerd met 2 % MgO en zijn dus vrij van zelfabsorptie.

Voor de zelfabsorptie-contrôle van de singuletlijnen is een methode toegepast, die berust op absolute intensiteitsmeting en welke in hoofdstuk III behandeld zal worden.

Uit gewone (niet stroboscopische) opnamen met den *wisselstroomboog* (effectieve stroomsterkte 5 Amp.) bleek, dat de intensiteit der Mg-lijnen kleiner was dan in den gelijkstroomboog bij dezelfde concentratie van het Mg, zelfs indien nu beide elektroden gevuld werden. Dit staat waarschijnlijk in verband met het feit, dat nu de elektroden niet die hoge temperatuur bereiken van de positieve elektrode bij den gelijkstroomboog, want de gemeten temperatuur van het gas bleek zelfs hooger te zijn.

In verband met het bovenstaande zijn uitvoerige stroboscopische metingen achterwege gelaten en werd volstaan met de bepaling van intensiteitsverhoudingen in de reeds genoemde tripletten uit gewone opnamen, waarbij 10 % van het mengsel, waarmede de elektroden gevuld waren, uit MgO bestond. Het grootste deel van de intensiteit wordt dan geleverd door de maximale fase, waar de temperatuur het hoogst is en we dus het eerst zelfabsorptie kunnen ver-

(13) Zie bijv.: E. F. M. van der Held, dissertatie Utrecht, 1932.

wachten. Voor de intensiteitsverhoudingen van de tripletlijnen  $4^3S_1-3^3P_{2,1,0}$  werd gevonden 5 : 2,97 : 0,98 en de intensiteitsverhouding van de lijnen  $3^3D_{3,2,1}-3^3P_{2,1}$  bleek 5 : 2,95 te zijn.

De definitieve metingen zijn uitgevoerd met 5 % MgO of minder. We mogen dus aannemen, dat daar geen storende zelfabsorptie heeft plaats gehad.

## § 2. Meting van de axiale veldsterkte in den gelijkstroomboog en in den wisselstroomboog.

De door ons gevolgde methode voor de bepaling van overgangswaarschijnlijkheden berust op het gelden van de verdeelingswet van Maxwell—Boltzmann voor de bezetting der energieniveaux. Door de extra energie der electronen, die zich in het elektrische veld in den boog bewegen, kunnen afwijkingen van deze verdeling ontstaan (pag. 11). Uit onderzoekingen in den koperboog is gebleken, dat daar de storing door electronen niet meer verwaarloosd mag worden, zoodra de veldsterkte grooter wordt dan ca. 40 Volt/cm<sup>(14)</sup>. Zoowel in den gelijkstroomboog als in den wisselstroomboog tusschen koelelectroden wordt deze grens bij stroomsterkten van enkele ampères niet overschreden<sup>(15)</sup> (5). Door de aanwezigheid van Zn, Mg en Na in het booggas kan men verwachten, dat de veldsterkte — indien ze al constant blijft over de heele booglengthe — verschilt van de bekende waarden bij den boog tusschen zuivere koelelectroden. In verband hiermee hebben we de veldsterkten voor ons geval bepaald.

In den *gelijkstroomboog* is, voor een aantal stroomsterkten tusschen 3 en 7 Amp., de spanning tusschen de electroden gemeten in afhankelijkheid van de booglengthe. Deze varieerde hierbij van 0,5 tot 2 cm. Van het mengsel bestond 3 % uit

<sup>(14)</sup> D. van Lingen, dissertatie Utrecht, 1936.

<sup>(15)</sup> H. Brinkman, dissertatie Utrecht, 1937.

(5) D. Th. J. ter Horst, l.c.



MgO en 1% uit NaCl. Het verband tusschen booglenkte en spanning bij constante stroomsterkte bleek ook hier door een rechte lijn voorgesteld te kunnen worden. Uit de hellingen van deze lijnen werd de veldsterkte bepaald als functie van de stroomsterkte. Fig. 3 geeft een graphische voorstelling der resultaten.

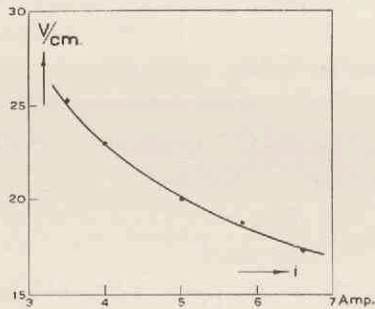


Fig. 3.

Axiale veldsterkte in den gelijkstroomboog als functie van de stroomsterkte.

Hieruit blijkt, dat de veldsterkte in den door ons gebruikten boog ongeveer de helft is van de veldsterkte in den koolboog bij dezelfde stroomsterkte. Ook hier voldoet de veldsterkte bij goede benadering aan de formule van Ayrton:

$$E = b + \frac{d}{i} \left( \text{de kromme in fig. 3 voldoet aan } E = 8,5 + \frac{58}{i} \right).$$

In verband hiermee zijn de definitieve metingen uitgevoerd bij een stroomsterkte van 5 Amp. en we mogen dus aannemen, dat daarbij geen afwijking van de Boltzmann-verdeeling is ontstaan door electronenaanslag. We zullen dit door bepalingen van overgangswaarschijnlijkheden bij verschillende temperaturen in den gelijkstroomboog bevestigd zien.

Voor den *wisselstroomboog* is het nog noodzakelijker om na te gaan of er van een constante veldsterkte over de geheele booglenkte gesproken kan worden in ieder phasepunt. Is dit het geval, dan kan — voor iedere waarde van de

effectieve stroomsterkte — de veldsterkte als functie van de phase bepaald worden.

Om dit te onderzoeken hebben we gebruik gemaakt van een Philips kathodestraaloscillograaf (GM 3152), welke opgenomen werd in een schakeling als in fig. 4 is weergegeven.

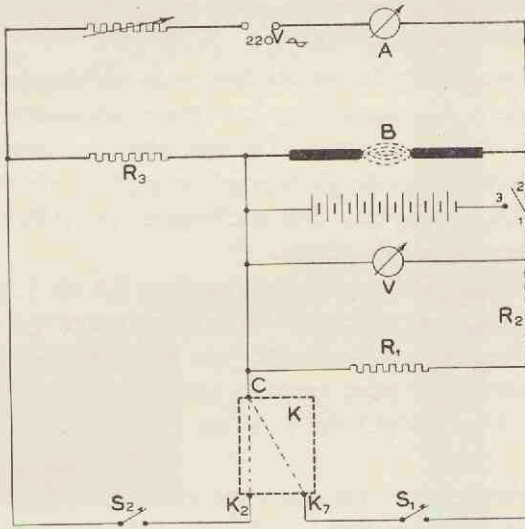


Fig. 4.

Schakelschema voor de meting van de veldsterkte in den wisselstroomboog. K: kathodestraal-oscillograaf. B: boog.  $R_1$  en  $R_2$ : inductievrije weerstanden van 50.000 Ohm. (Deze complicatie was noodig, wijl niet de geheele spanning van den boog tot den oscillograaf kon worden toegelaten). A: ampèremeter. V: voltmeter.  $R_3$ : inductievrije weerstand van 6,6 Ohm.  $S_1$  en  $S_2$ : stroomsleutels.

Bij  $K_7$  en C komt de spanning van den boog op het ééne stel platen van den oscillograaf. De spanning, die bij  $K_2$  en C op het andere stel platen gebracht wordt, is evenredig met de oogenblikkelijke stroomsterkte.

Nadat de boog ontstoken, en 1 met 2 verbonden was, werden de stroomsleutels  $S_1$  en  $S_2$  gesloten. Op het scherm van den oscillograaf ontstaat dan een beeld, zooals in fig. 5

(zie bijlage) is weergegeven. Dit beeld werd gefotografeerd en vergroot. Dit geeft dan het verband tusschen spanning en stroomsterkte. Eerst is nog, nadat de stroomsleutels  $S_1$  en  $S_2$  geopend waren, een nul-lijn van de spanning opgenomen.

Om een lijn in plaats van een punt te krijgen — een lijn geeft een nauwkeuriger snijpunt met de kromme — werd aan het tweede stel platen van den oscillograaf een wisselende spanning aangelegd met behulp van de ingebouwde „tijdbasis” (16).

Daarna werd 1 met 3 verbonden en  $S_1$  gesloten, waardoor een bekende gelijkspanning op het eerste stel platen van den oscillograaf kwam te staan. De lijn, die dan ontstaat (bij 89 Volt) is op dezelfde photographische plaat als ijking opgenomen. De uitslag van den oscillograaf is recht-evenredig met de spanning op de platen.

Voor een aantal booglengten tusschen 0,3 en 1,3 cm zijn dergelijke opnamen gemaakt. Al deze opnamen geschieden bij een effectieve stroomsterkte van 5 Amp., terwijl beide koolectroden met zout gevuld waren. Van het mengsel bestond 5% uit MgO en 1% uit NaCl (zie noot \*) op pag. 25).

Volledigheidshalve zijn nog twee opnamen afgedrukt van spanning en stroomsterkte als functie van de phase (fig. 6 en fig. 7, zie bijlage). Hieruit blijkt, dat het maximum van de spanning in het begin van iedere phase relatief — d.w.z. ten opzichte van het gemiddelde over een halve periode — even groot is als men dat bij een *gewonen* koolboog met een effectieve stroomsterkte van 5 Amp. moet verwachten (17).

Met behulp van een reeds genoemd apparaat volgens Wouda (9) werd uit de spanning-stroomsterkte oscillogrammen voor 30 fasepunten de spanning bepaald als functie van de booglengte. Dit bleken — graphisch uitgezet —

(16) G. P. Ittmann, Philips Techn. Tijdschrift 1, 147, 1936.

(17) Vergelijk: D. Th. J. ter Horst, l.c. (20 Amp.) en R. Seelinger, Hdb. d. Exp. Physik (Leipzig 1929), XIII, 3, pag. 688 (2 Amp.).

(9) J. Wouda, l.c.

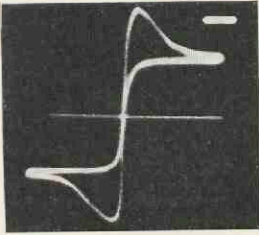


Fig. 5.

Spanning-stroomsterkte oscillogram (spanning verticaal).

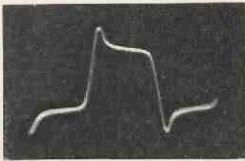


Fig. 6.

Spanning-tijd oscillogram (spanning verticaal).

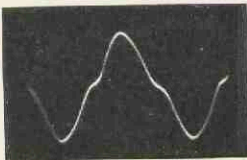


Fig. 7.

Stroomsterkte-tijd oscillogram (stroomsterkte verticaal).

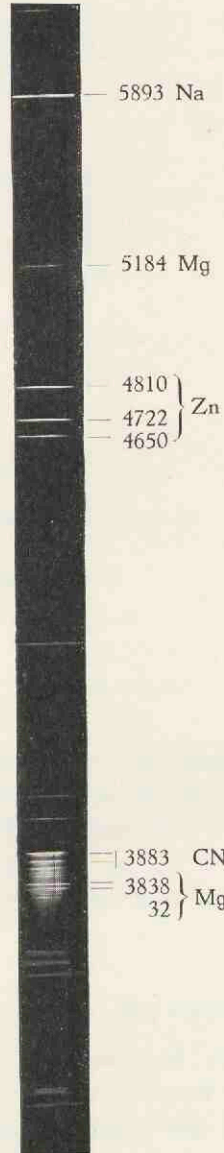


Fig. 9.

„Dwarsopname“ van een koolboog met Mg.



wederom rechte lijnen te zijn, zoodat we in ieder fase-punt kunnen spreken van een constante veldsterkte over de geheele booglengte. Uit de hellingen van deze lijnen is de veldsterkte bepaald als functie van de phase (zie fig. 8).

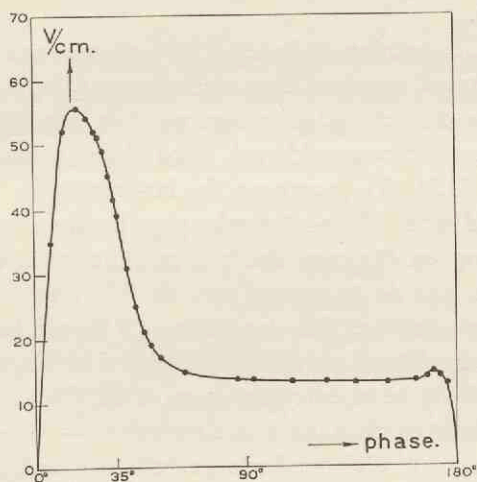


Fig. 8.

Veldsterkte in den wisselstroomboog als functie van de phase.

We zien hieruit, dat — in tegenstelling met den boog tusschen zuivere koelelectroden — de veldsterkte in het begin van de phase vrij groot is, om daarna snel af te nemen. Tot  $35^\circ$  na het beginpunt is daarom storing van de Boltzmann-bezetting te verwachten. De definitieve metingen zijn dan ook buiten dit phase-gebied uitgevoerd.

### § 3. Onderzoek naar de plaats van emissie der Mg-lijnen.

Om uit de relatieve intensiteiten der Mg-lijnen de bijbehorende relatieve overgangswaarschijnlijkheden te bepalen, is het noodig de temperatuur van het emitteerende gas te kennen (pag. 12). Zooals in hoofdstuk I is uiteengezet, werd deze bepaald met behulp van intensiteitsmetingen aan de

tevens in het boogspectrum voorkomende CN-banden. De zoo gevonden temperatuur is dan alleen gelijk aan de temperatuur van het emitteerende Mg-gas, wanneer de CN-banden en de Mg-lijnen op *dezelfde* plaats in den boog geëmitteerd worden. Het is dus van groot belang, na te gaan of dit werkelijk het geval is.

Van de CN-banden is bekend, dat zij voornamelijk in de kern geëmitteerd worden. Een eerste aanwijzing, dat ook de Mg-lijnen in de kern uitgezonden worden, was het feit, dat alleen de kern groen gekleurd werd door atoomlijnen van Mg ( $\lambda = 5184 \text{ \AA}$ ), wanneer de koolectrode met louter MgO gevuld was. Uit een voorloopige opname van de kern van den boog en één van een plaats „juist” buiten de kern bleek voorts, dat de intensiteit van de Mg-lijnen in de kern vele malen grooter was dan daarbuiten (3 % van het mengsel, waarmee de koolstaaf gevuld was, bestond hierbij uit MgO). Om ons volledig te oriënteren omtrent deze questie, hebben we — midden tusschen de koolectroden — voor een paar Mg-lijnen en een CN-band de emissie per volume-eenheid bepaald als functie van den afstand  $r$  tot de as van den boog (radiale intensiteitsverdeling  $I(r)$ ).

Daartoe werd de boog, die verticaal brandde, met behulp van twee gekruiste vlakke spiegels (en een lens) horizontaal en scherp afgebeeld op de verticaal geplaatste spleet van den spectrograaf. We verkregen daardoor een zoogenaamde dwarsopname (fig. 9, zie bijlage), waaruit we voor de Mg-lijnen 5184 en 3838 Å, alsmede voor den CN-band 0—0 ( $\lambda = 3883 \text{ \AA}$ ), de intensiteitsverdeling dwars over het geprojecteerde beeld van den boog bepaalden \*).

Denken we ons nu in een punt van het beeld van de spectrograaf-spleet in den boog een rechthoekig assenstelsel,

\*) Daartoe zijn de Mg-lijnen en den CN-band op 10 plaatsen in de dispersie-richting doorgespectreerd, waarbij de spleet van den microphotometer zoo laag mogelijk genomen is (0,2 mm op de plaat). De gemeten zwartingen in ieder punt worden op de reeds eerder beschreven wijze (zie hoofdstuk I, § 1) in totaalintensiteiten omgezet.

waarvan de X-as evenwijdig loopt aan het spleetbeeld (horizontaal), de Y-as loodrecht staat op het vlak van de spleet, en waarvan de Z-as dus verticaal is, dan vinden we uit de gemeten intensiteitsverdeling  $J(x)$  — rekening houdende met de vergrooting — de intensiteit in een doorsnede  $\perp$  de booggas, geïntegreerd naar  $y$  en als functie van  $x$ . Nemen we aan, dat de boog cylinder-symmetrisch is, dan kunnen we in ieder punt van deze dwarsdoorsnede de emissie per volume-eenheid  $I$  beschouwen als functie van  $r$  alléén en wordt de door ons bepaalde functie

$$J(x) = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I(r) dy.$$

Uit deze integraalvergelijking kan de onbekende functie  $I(r)$  worden opgelost en daarna — aan de hand van de bekende oppervlaktehelderheid  $J(x)$  — graphisch worden bepaald (15).

In fig. 10 is voor de genoemde Mg-lijnen en den CN-band het zoo gevonden relatieve radiale emissie-verloop  $I(r)$  graphisch weergegeven. De kromme s geldt voor de lijn  $\lambda = 5184 \text{ \AA}$ , de kromme d voor de lijn  $\lambda = 3838 \text{ \AA}$ . De ordinaten der krommen zijn duidelijkheidshalve met zoodanige constanten vermenigvuldigd dat  $s = d$  voor  $r = 0$ .

Uit de nu voor iedere waarde van  $r$  bekende intensiteitsverhouding der twee Mg-lijnen — en met behulp van de voor  $r = 0$  uit de CN-band  $\Delta v = 0$  gevonden temperatuur, t.w.  $5900^\circ \text{ K}$  — kan tevens het radiale temperatuurverloop in den boog bepaald worden.

Beschouwen we daartoe de intensiteit van een lijn als functie van de temperatuur van het emitteerende gas, dan is volgens vergelijking (3a) (zie inleiding)

$$\frac{I_s}{I_d} = C \cdot e^{\frac{\epsilon_d - \epsilon_s}{kT}} \dots \dots \dots (3)$$

(15) H. Brinkman, l.c., pag. 85.



waarin  $C$  een van  $T$  onafhankelijke constante voorstelt. We kiezen nu  $C$  zóó, dat voor  $T = 5900^\circ \text{K}$ ,  $C \cdot e^{\frac{\epsilon_d - \epsilon_s}{kT}} = 1$ , in overeenstemming met

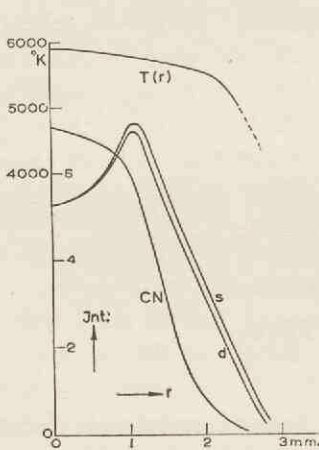


Fig. 10.

Radiale temperatuurverloop en intensiteitsverdelingen in een koolboog met Mg.

Het zoo bepaalde radiale temperatuurverloop in den boog wordt in bovenstaande figuur door de kromme  $T(r)$  weergegeven. Hierbij dient te worden opgemerkt, dat het voorgestelde functioneele verband tusschen  $T$  en  $r$  niet op bijzondere nauwkeurigheid kan bogen door de betrekkelijke mate van onnauwkeurigheid in de gevonden radiale intensiteitsverdelingen  $I_s$  en  $I_d$ , terwijl de numerieke waarden van  $T$  steunen op de voor  $x=0$  uit de CN-banden  $\Delta v=0$  bepaalde temperatuur, die met een toevallige fout van ca.  $300^\circ \text{K}$  behept beschouwd moet worden.

Volledigheidshalve zij nog de herkomst van de centrale temperatuur  $T(r) = 5900^\circ \text{K}$  voor  $r = 0$  medegedeeld.

Uit de intensiteitsverhouding der „ongepelde” banden vonden we  $T = \text{ca. } 5800^\circ \text{K}$  bij  $x = 0$ . Dit is in zekeren zin een *gemiddelde* boogtemperatuur; de *centrale* temperatuur is dus hooger. Daar de CN-banden voornamelijk in het centrum van den boog geëmitteerd worden, zal het verschil niet groot zijn.

Uit de gemeten radiale intensiteitsverdeling  $I_{0-0}(r)$  van den eersten band (0—0) en met behulp van het radiale temperatuurverloop  $T(r)$  — waarbij voorloopig  $T(0) = 6000^\circ \text{K}$  genomen is — werd nu

$$\frac{I_s}{I_d} = 1 \text{ bij } r = 0 \text{ (dus } T = 5900^\circ \text{K)}$$

in fig. 10. Berekenen we met deze waarde van  $C$  het tweede lid van (3) voor nog één andere temperatuur (b.v.  $4000^\circ \text{K}$ ) en zetten we de verkregen waarde — alsmede de nu met  $5900^\circ \text{K}$  corresponderende waarde 1 — logaritmisch uit tegen  $\frac{1}{T}$ , dan geeft de rechte door deze twee punten het verband tusschen  $\frac{I_s}{I_d}$  en  $\frac{1}{T}$ .

Met behulp van de uit fig. 10 af te lezen waarden van  $\frac{I_s}{I_d}$ , kan

nu aan de hand van deze rechte de bij iedere waarde van  $r$  behorende temperatuur gevonden worden.

het bijbehorende radiale intensiteitsverloop  $I_{1-1}(r)$  van den tweeden band (1—1) berekend. Wanneer de gebruikte waarde van  $T(0)$  en

daarmee de gebruikte functie  $T(r)$  juist zijn, is  $J_{1-1}(0) = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{1-1}(r) dy$

gelijk aan de totale „ongepelde” intensiteit van den 1—1 band, terwijl

$J_{0-0}(0) = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{0-0}(r) dy$  de overeenkomstige totale intensiteit van den 0—0

band geeft. De verhouding van deze integralen komt dan via tabel 1 overeen met de „gemiddelde” temperatuur, behorende bij een centrale temperatuur van  $6000^\circ \text{K}$ . De berekening leverde hiervoor  $5900^\circ \text{K}$ , zoodat de centrale temperatuur ca.  $100^\circ \text{K}$  hooger is dan de „gemiddelde” temperatuur.

Voor deze laatste hadden wij  $5800^\circ \text{K}$  gemeten. De werkelijke centrale temperatuur zal dus  $5800 + 100 = 5900^\circ \text{K}$  bedragen. Het verschil  $T_{\text{centr.}} - T_{\text{gemidd.}}$  — op boven beschreven wijze gevonden — bleek namelijk zeer weinig te veranderen, wanneer de centrale temperatuur bijvoorbeeld  $500^\circ$  hooger of lager aangenomen werd.

Uit fig. 10 blijkt, dat de emissie van Mg-lijnen weliswaar in hetzelfde gebied plaats heeft als de emissie van CN-bandens (n.l. in de kern van den boog), doch dat de intensiteitsverdeelingen in dit gebied eenigszins uiteenloopen.

De door ons gevonden radiale CN-intensiteitsverdeling en het temperatuurverloop stemmen overeen met de resultaten voor den koolboog van andere onderzoekers<sup>(15)</sup>. Waar de radiale temperatuurvariatie gering is, veranderen de Boltzmann-factoren slechts weinig en geven de krommen in fig. 10 practisch het radiale verloop van de concentratie der CN-moleculen, resp. Mg-atomen. In het gebied, waar  $r < 1,1 \text{ mm}$ , is dus de partieele druk van CN nagenoeg constant, hetgeen we ook van den partieelen druk van Mg mogen aannemen. Ter verklaring van de radiale intensiteitsverdeelingen der Mg-lijnen (concentratieverloop der Mg-atomen) voor  $r < 1,1 \text{ mm}$  opperen we dan ook de gereede onderstelling, dat daar met afnemende waarde van  $r$  een

<sup>(15)</sup> H. Brinkman, *loc. cit.*, pag. 48.

met de temperatuur toenemende ionisatie van Mg steeds meer de overhand krijgt op de zwakke stijging van de relatieve bezettingen der bovenniveaux \*).

Om deze onderstelling in quantitatieven zin te steunen zullen we de ionisatie van Mg trachten te berekenen als functie van de temperatuur. De relatieve bezettingen der energieniveaux (Boltzmann-factoren) zijn als functie van de temperatuur bekend (vergelijk hoofdstuk I, § 3). Door combinatie van deze twee functies kunnen dan — via  $T(r)$  — de te verwachten radiale intensiteitsverdelingen der Mg-atoomlijnen gevonden worden, althans daar, waar de partieele druk van Mg (atomen plus ionen) constant is, dus voor  $r < 1,1$  mm.

Wat de ionisatie betreft, bedenken we, dat ook deze in onzen boog bij benadering beschreven kan worden door wetten, die in geval van thermodynamisch evenwicht geldig zijn (zie inleiding), en dus berekend kan worden met de formule van Saha<sup>(18)</sup>. Voor het evenwicht tusschen één soort atomen en de bijbehorende ionen, luidt deze formule in eenigszins uitgewerkten vorm:

$$\log \frac{x}{1-x} = -\frac{5040 V_i}{T} + \frac{5}{2} \log T + \log \frac{U_i(T)}{U(T)} - \log P(T) - 6,18 \quad (4)$$

Hierin is:

$x$  de ionisatiegraad  $\equiv$  aantal ionen / aantal atomen plus aantal ionen  
(beide van de betreffende stof — i.c. Mg — en bijv. per volume-eenheid);

$V_i$  de ionisatie-energie in eV (voor Mg: 7,61);

$U(T)$  de toestandssom van het atoom;

$U_i(T)$  de toestandssom van het atoom-ion;

$P(T)$  de totale electronendruk in atm.

\*) De verklaring behoeft niet gezocht te worden in zelfabsorptie der Mg-lijnen — die eveneens zou toenemen met de temperatuur, maar vooral met de met afnemende waarde van  $x$  toenemende dikte der gaslaag — omdat het mengsel, waarmee de koolectrode gevuld was, slechts voor 5% uit MgO bestond (vergelijk tabel 2, pag. 25). Bovendien vonden we voor de intensiteitsverhouding der twee tripletlijnen  $\lambda = 5184$  en  $5173 \text{ \AA}$  voor  $x$  tusschen  $-1$  en  $+2$  mm gemiddeld  $5:3,02$ .

<sup>(18)</sup> R. H. Fowler, Statistical Mechanics (Cambridge 1936), pag. 597.

Voor  $T < 7000^\circ \text{K}$  zijn deze toestandssommen voor Mg praktisch gelijk aan de statistische gewichten van de betreffende grondtoestanden, die respectievelijk 1 en 2 zijn.

Het verband tusschen  $P$  en  $T$  is door Ornstein, Brinkman en Beunes<sup>(19)</sup> berekend voor een mengsel van twee gassen met  $V_i = 15 \text{ eV}$  (stikstof) resp.  $7 \text{ eV}$ , en in de mengverhouding van  $10^4:1^*$ . In de door hen gegeven graphiek is  $\log P$  uitgezet tegen  $T$  ( $T$  langs de abscis). Voor andere mengverhoudingen dient de kromme evenwijdig aan zichzelf in de ordinaatrichting verplaatst te worden, hetgeen dus neerkomt op een vermenigvuldiging van de waarden van  $P$  met een van de temperatuur onafhankelijke factor  $a$ . Nemen we — niet zonder reden \*) \*\*) — aan, dat bij onzen boog hetzelfde functioneele verband tusschen  $P$  en  $T$  bestaat, dan kunnen we volstaan met de geldende waarde van  $a$  te bepalen.

Daarvoor maken we gebruik van de tusschen verschillende, uit den boog te bepalen, grootheden bestaande relatie

$$S = 2,82 \cdot 10^{12} \frac{P \cdot \lambda_e \cdot E}{T^{3/2}} \text{ Amp./cm}^2 \quad \dots \dots \dots (5)$$

De stroomdichtheid  $S$  is een functie van  $r$  en geeft, geïntegreerd over een doorsnede van den boog, de stroomsterkte. Deze bedroeg in ons geval 5,1 Amp.

De bij deze stroomsterkte optredende veldsterkte  $E$  in de zuil van den boog is door ons bepaald op 20 Volt/cm (zie fig. 3, pag. 28).

$\lambda_e$ , de gemiddelde vrije weglengte der electronen, onderstellen we evenredig met  $T$ . De evenredigheidsconstante berekenen we uit de waarde van  $\lambda_e$  in stikstof van 1 mm kwikdruk en  $298^\circ \text{K}$  <sup>(20)</sup>, aannemende dat  $\lambda_e$

<sup>(19)</sup> L. S. Ornstein, H. Brinkman en A. Beunes, Zs. f. Phys., 77, 72, 1932.

\*) Afgezien van de mengverhouding, kan het gas in onzen boog schematisch als van dezelfde samenstelling beschouwd worden.

\*\*) Ook A. M. Kruihof heeft uit nog niet gepubliceerde waarnemingen aan een koolboog met Ba praktisch hetzelfde functioneele verband gevonden.

<sup>(20)</sup> K. T. Compton and I. Langmuir, Rev. of Mod. Phys. 2, 208, 1930.

Ook al gaan we uit van een meer ingewikkelde uitdrukking voor  $\lambda_e$  (zie J. H. Jeans, Dynamical Theory of Gases, Cambridge 1925, pag. 260) en houden we rekening met de thermische dissociatie en ionisatie van stikstof, zoo vinden we beneden  $6000^\circ \text{K}$  toch dezelfde waarden.

omgekeerd evenredig is met den druk. Zoodoende vinden we, dat bij 1 atm.:  $\lambda_e = 1,87 \cdot 10^{-7} \cdot T$ .

Voor  $P$  kunnen we nu schrijven  $a \cdot P_1(T)$ , als  $P_1(T)$  de door bovengenoemde auteurs berekende functie voorstelt.

Zoodoende is het rechterlid van (5) — afgezien van de constante  $a$  — een bekende functie van  $T$ , en via  $T(r)$  (zie fig. 10) een bekende functie van  $r$ .

Integreeren we nu beide leden van vergelijking (5) over de doorsnede van den boog, waarin  $T(r)$  gemeten is, zoo krijgen we

$$5,1 = 1,05 \cdot 10^7 \cdot a \cdot 2\pi \int_0^{\infty} r \cdot P_1(r) \cdot \{T(r)\}^{-\frac{1}{2}} dr \dots (6)$$

De numerieke waarde van den integraal in het tweede lid van (6) is door ons graphisch bepaald op  $3,5 \cdot 10^{-8}$ . Daarmee wordt

$$a = 2,2.$$

Vermenigvuldigen we de door voo'rngeoemde auteurs berekende waarde van den electronendruk bij iedere temperatuur van het bestreken gebied ( $4000 - 7000^\circ \text{K}$ ) met den factor 2,2, dan krijgen we de functie  $P(T)$ , die we in (4) willen substitueeren.

Met de zoo gevonden functie  $P(T)$  en de reeds genoemde waarden van de andere, in formule (4) voorkomende, grootheden, hebben we den ionisatiegraad  $x$  — alsmede  $1 - x$  — als functie van de temperatuur berekend.

Vermenigvuldigen we bij iedere temperatuur de verkregen waarde van  $1 - x$  met de bijbehoorende Boltzmann-factoren van de Mg-lijnen  $\lambda = 5184$  en  $3838 \text{ \AA}$ , dan verkrijgen we de te verwachten intensiteiten dezer lijnen als functie van  $T$ . Het resultaat is in fig. 11 weergegeven. Voor ieder van de lijnen vonden we zoo het relatieve intensiteitsverloop met de temperatuur. Tevens willen we hier nog eens memoreeren, dat de geheele berekening gebaseerd is op een constanten partieelen druk van Mg.

Aan de hand van fig. 11 kunnen — met behulp van het gemeten radiale temperatuurverloop — de te verwachten radiale intensiteitsverdelingen gevonden worden. In fig. 12

is deze voor de Mg-lijn  $\lambda = 5184 \text{ \AA}$  door de gestreepte kromme aangegeven.

Het verschil tusschen de gemeten en berekende krommen in fig. 12 voor  $r > 1,1 \text{ mm}$  kan verklaard worden uit het concentratieverval der Mg-atomen in dat gebied van den boog — zooals dit ook voor CN bestaat — en is voor ons verder van geen belang.

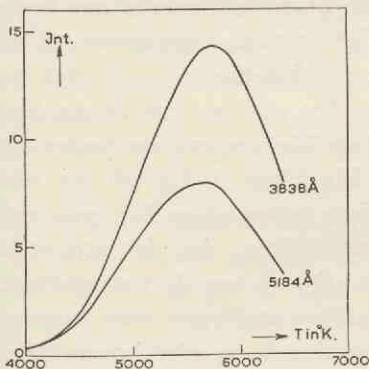


Fig. 11.

Intensiteit van twee Mg-lijnen, als resultaat van ionisatie en niveau-bezetting, berekend als functie van de temperatuur.

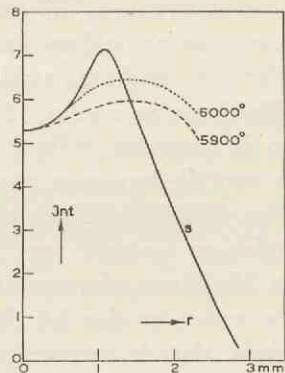


Fig. 12.

De gemeten en de via  $T(r)$  berekende radiale intensiteitsverdeling van de Mg-lijn  $\lambda = 5184 \text{ \AA}$  in den koolboog met Mg.

De verklaring van de afwijking voor  $r < 1,1 \text{ mm}$  moet gezocht worden in de onnauwkeurigheid van het resultaat der metingen eenerzijds, en in de onzekerheden in de berekening anderzijds. De gestippelde kromme in fig. 12 geeft het te verwachten radiale intensiteitsverloop, wanneer de centrale temperatuur  $100^\circ$  hoger gekozen wordt dan de gemeten waarde ( $5900^\circ \text{ K}$ ); dit is van belang, omdat we in die gemeten waarde een toevallige fout van ca.  $300^\circ$  verwachten.

Betere overeenstemming kan wellicht bereikt worden door de metingen — ook bij andere temperaturen van den boog —

te herhalen en uit te breiden. We hebben dit echter achterwege gelaten, omdat het belang, dat eventueele resultaten voor *ons* doel hebben, niet opweegt tegen den zeer langen tijd, die de metingen zouden vergen \*).

Ons doel is immers om — met het oog op de te verrichten metingen ter bepaling van overgangswaarschijnlijkheden — na te gaan of de uit de CN-banden gevonden temperatuur dezelfde is als die van het emitterende Mg-gas, m.a.w. of — en wanneer — CN en Mg op dezelfde plaats in den boog tot emissie aanleiding geven. Hieromtrent kunnen we uit de verkregen resultaten voldoende concluderen.

Beschouwen we fig. 10 en 11, dan zien we, dat de maxima van de krommen in fig. 11 bij dezelfde temperatuur liggen als die van de krommen voor de Mg-lijnen in fig. 10, en wel bij ca.  $5700^{\circ}$  K. Alleen bóven deze temperatuur kan men een zoodanige ionisatie van Mg verwachten, dat de intensiteit van Mg-lijnen afneemt ondanks stijging van de temperatuur. We zullen er dus bij de definitieve metingen voor moeten zorgen, dat de temperatuur van den boog niet boven deze grens uitkomt. Dit kan gemakkelijk bereikt worden door NaCl toe te voegen aan het mengsel, waarmee de kool-electrode gevuld wordt.

Uit metingen in de maximale phase van den wisselstroom-boog (hoofdstuk III, § 2) zal blijken, dat daar de grens van  $5700^{\circ}$  K overschreden wordt, en dat de resultaten dan ook niet in overeenstemming zijn met die uit bogen van lagere temperatuur.

Resumeerende, mogen we uit de metingen en berekeningen, in deze paragraaf beschreven, concluderen, dat voor bogen met temperaturen lager dan  $5700^{\circ}$  K — zooals voor de definitieve metingen gebruikt zijn — zoowel de emissie van Mg-lijnen als die van CN-banden in de kern plaats heeft,

\*) Bovendien wordt momenteel in het Utrechtsche laboratorium door A. M. Kruithof een onderzoek verricht speciaal over het radiale verloop van temperatuur, ionisatiegraad, electronendruk etc. in de positieve zuil van een koolboog.

en dat dan ook — naar geground vermoeden — de intensiteitsverdeelingen nagenoeg gelijk zijn. (Reeds thans ligt 70 % van het oppervlak, begrensd door de Mg-krommen in fig. 10, binnen het oppervlak, begrensd door de CN-kromme.) De uit de CN-banden bepaalde temperatuur is dan tevens de temperatuur van het emitteerende Mg-gas, zoodat we die temperatuur zonder eenig bezwaar voor de bepaling van Mg-overgangswaarschijnlijkheden kunnen gebruiken.

Het feit, dat bij de gewone opnamen de geprojecteerde as van den hoog wel nooit precies zal samenvallen met de spleet van den spectrograaf, werkt nog in gunstigen zin.

---



### HOOFDSTUK III.

## BEPALING VAN DE OVERGANGS- WAARSCHIJNLIJKHEDEN.

### § 1. Metingen in den gelijkstroomboog.

Bij den gelijkstroomboog werd alleen de positieve kool-electrode uitgeboord en gevuld met een mengsel van zink-oxyde, magnesium-oxyde en keukenzout, dat door langdurig roeren homogeen gemaakt werd. Om verschillende temperaturen in den boog te krijgen, varieerden we het percentage NaCl van  $\frac{1}{2}$  tot 3, terwijl de hoeveelheid MgO 2 % of minder van het totaal bedroeg. Zooals uit de voorbereidende metingen gebleken is, zijn hierbij de Mg-lijnen vrij van zelfabsorptie.

De boog brandde verticaal met de positieve elektrode beneden en had een lengte van ca. 1,5 cm. Met behulp van een positieven kwarts-fluoriet achromaat ( $f = 26$  cm) werd hij scherp afgebeeld op de verticaal geplaatste spleet van een Hilger E<sub>2</sub> kwartsspectrograaf. De opening van dezen spectrograaf is 1 : 10 en de dispersie verloopt van 0,01 mm/Å bij 5700 Å tot 0,10 mm/Å bij 2700 Å \*). De breedte van de

---

\*) Om de dispersie van den spectrograaf als functie van de golflengte te bepalen, is met een ijzerboog het spectrum van Fe opgenomen. Dit werd in de dispersie-richting doorgephotometreerd, waarbij de overbrengingsverhouding plaat—photogram nauwkeurig bekend was (6,80). Op het photogram zijn nu de afstanden der Fe-lijnen gemeten en hieruit werden 70 punten van de dispersiekromme tusschen 5800 en 2600 Å vastgelegd. Door deze kromme te differentieeren vinden we een nieuwe kromme, waarop we voor iedere golflengte van het bestreken gebied de dispersie in mm/Å kunnen aflezen.

spleet was  $20 \mu$ , d.i. ongeveer tweemaal de kritische spleetbreedte <sup>(21)</sup> bij  $\lambda = 5600 \text{ \AA}$ . Daar de kritische spleetbreedte met de golflengte afneemt, geeft dit dus voldoende waarborg voor betrouwbare intensiteitsmetingen bij de gebruikte golflengten, die allen beneden  $5600 \text{ \AA}$  liggen. De lengte van de spleet en de afbeelding waren zóó, dat alleen het licht, door het middelste gedeelte van den boog uitgezonden, voor de metingen gebruikt werd. Bij de gebezigde stroomsterkte van 5 Amp. (zie hoofdstuk I, § 2) en een spanning tusschen de electroden van 60 Volt, brandde de boog vrij rustig. Om het midden van de afbeelding op de spleet van den spectrograaf te houden, werd de stand van den boog zoo noodig met de hand bijgeregeld.

*A. Lijnen in het tripletsysteem, gemeten bij verschillende temperaturen.*

Het bleek niet mogelijk een opname van het Mg-spectrum te maken, waarbij alle lijnen in meetbare zwartingen op de photographische plaat voorkwamen. De vergelijking der intensiteiten moest dus trapsgewijze geschieden. Allereerst zijn de tripletten  $4^3S_1 - 3^3P_{2,1,0}$ ,  $3^3D_{3,2,1} - 3^3P_{2,1,0}$  en  $5^3S_1 - 3^3P_{2,1,0}$  gemeten. Daar ook de intensiteitsverhouding van de twee eerste tripletten zóódanig was, dat zij moeilijk direct gemeten kon worden, werd gebruik gemaakt van een platina-verzwakker, verkregen door platina te verstuiwen op een kwarts-plaatje. Deze werd zóó voor den spectrograaf aangebracht, dat de helft van de gebruikte spleethoogte bedekt was door het geplatineerde gedeelte, terwijl zich voor de andere helft blank kwarts bevond. Op de photographische plaat ontstaan dan een sterk en een zwak spectrum boven elkaar. Aangezien de spectraallijnen een bepaalde minimumhoogte moeten hebben om gemeten te kunnen worden, zijn deze twee spectra — strikt genomen — niet van dezelfde plaats in den

<sup>(21)</sup> P. H. van Cittert, Zs. f. Phys. 65, 547, 1930.

boog afkomstig. Als er een belangrijk intensiteitsverloop over de lengte van den boog bestaat, is de werkelijke verhouding van het sterke en het zwakke spectrum dus niet gelijk aan den verzwakkingsfactor van den platina-verzwakker. Daar dit intensiteitsverloop bij onzen boog echter niet groot bleek te zijn, werd volstaan met den boog 4-maal vergroot af te beelden en de spectra zoo dicht mogelijk bij de scheiding te photometreeren. De spleet van den microphotometer werd daarbij zoo laag mogelijk genomen. Later uitgevoerde controle-metingen hebben aangetoond, dat de fout, die hierbij ontstaat, kleiner dan 1% is.

Op iedere plaat werden nu achtereenvolgens 8 à 10 dubbele spectra opgenomen, terwijl de boog onder dezelfde omstandigheden bleef branden. Daarna werd de boog in dezelfde opstelling vervangen door een geijkte bandlamp voor het opnemen der zwartingsmerken, waarbij alleen het ongeplatinde gedeelte van het kwartsplaatje voor de spleet geplaatst was. De belichtingstijd was — evenals bij de spectra — 15 seconden. Om den invloed van een eventueel gevoeligheidsverloop over de photographische plaat tegen te gaan, werden de zwartingsmerken tusschen de spectra verspreid. De stroomsterkten van de bandlamp zijn zóó gekozen, dat voor iedere golflengte 10 à 12 punten van de zwartingskromme gemeten konden worden. De spreiding van deze punten om de hierop gebaseerde kromme bleek steeds zeer gering te zijn.

Vervolgens werd de platina-verzwakker in een afzonderlijke meting met dezelfde opstelling photographisch geijkt. Daartoe zijn twee series zwartingsmerken opgenomen; één stel door het geplatinde gedeelte en het andere stel door het blanke deel van den verzwakker. De zwartingskrommen — waarbij de zwarting tegen de logarithme van de energie was uitgezet — bleken goed evenwijdig te zijn, de afwijking in de afstanden was hoogstens 2%. Als verzwakkingsfactor werd voor de gebruikte golflengte  $3838 \text{ \AA}$  12,1 gemeten. Een ijking met behulp van een dubbel-monochromator en een lineair

aanwijzenden bolometer gaf als verzwakkingsfactor 11,9. Bij de verdere berekeningen hebben we het gemiddelde van deze twee waarden gebruikt.

Als photographische platen gebruikten we Ilford Special Rapid Panchromatic Plates, die gedurende 6 minuten in metolborax ontwikkeld werden. Deze platen waren tamelijk fijnkorrelig en bleken nog voldoende gevoelig te zijn.

De lijnen, behoorende bij de overgangen  $4^3S_1 - 3^3P_{2,1,0}$  en  $5^3S_1 - 3^3P_{2,1,0}$ , zijn in de onverzwakte spectra gemeten. Het triplet  $4^3S_1 - 3^3P_{2,1,0}$  (golflengten 5183,6, 5172,7 en 5167,3 Å) werd niet gestoord door andere lijnen of banden van het boogspectrum, zoodat we hier alleen te corrigeeren hadden voor continuen ondergrond, veroorzaakt door gloeiende kooldeeltjes in den boog. De intensiteit van dit continuüm bleef bij deze golflengte echter beneden de drempelwaarde van de photographische plaat. Deze intensiteit is nu bepaald in een spectrum, dat een bekende factor sterker was. In verband met den geringen invloed van dezen continuen ondergrond op de totaalintensiteiten der lijnen, was deze methode voldoende nauwkeurig en werd van voorbelichting der photographische platen afgezien.

Het triplet  $5^3S_1 - 3^3P_{2,1,0}$  (golflengten 3336,7, 3332,2 en 3329,9 Å) ligt in de buurt van de Zn-lijn  $\lambda = 3345$  Å, die door de groote concentratie ZnO zóó sterk was, dat zij de Mg-lijnen merkbaar beïnvloedde: de tripletlijnen liggen op den uitlopenden vleugel van de Zn-lijn. Uit een opname, waarbij de positieve koelelectrode met ZnO en NaCl (zonder MgO) gevuld was, bleek, dat hier verder geen storende lijnen optraden en de intensiteit in den vleugel van de Zn-lijn een glooiend verloop had. We gingen daarom als volgt te werk: Het intensiteitsverloop van de Zn-lijn werd uitgezet te zamen met dat van de Mg-lijnen en de intensiteit van de Zn-lijn ter plaatse van de Mg-lijnen geïnterpoleerd.

Daar de Zn-lijn niet voldoende symmetrisch bleek te zijn, kon hier de gebruikelijke methode, die op lijn-symmetrie be-

rust, niet worden toegepast om den ondergrond nog nauwkeuriger te bepalen.

In enkele gevallen is ook hier een andere, nauwkeurigere methode toegepast (voor de beschrijving van deze methode zie pag. 47). Deze is echter vrij bewerkelijk, en daar bovenstaande manier voldoende nauwkeurig was, konden we hiermede — gezien het relatief groote aantal metingen — ruimschoots volstaan. Pogingen om een ander geschikt mengzout te vinden, brachten ons op AgCl, maar hierbij bleek de storing door de zeer sterke Ag-resonantielijnen (golflengten 3383 en 3281 Å) nog erger te zijn.

Het triplet  $3^3D_{3,2,1} - 3^3P_{2,1,0}$  (golflengten 3838,3, 3832,3 en 3829,4 Å) werd in de verzwakte spectra gemeten en ligt in den staart van de CN-sequentie: electronenovergang  $^2\Sigma^+ - ^2\Sigma^+$ ,  $\Delta v = 0$  ( $\lambda = 3883$  Å etc.). De intensiteit van den CN-band ter plaatse van de Mg-lijnen was echter meestal relatief klein en had door het geringe oplossende vermogen van den spectrograaf een vrijwel glooiend verloop. Hier gebruikten we dan ook dezelfde methode als bij het triplet  $5^3S_1 - 3^3P_{2,1,0}$  en werden een groot aantal metingen gedaan.

De temperatuur werd op de aangegeven wijze (vergelijk hoofdstuk I) bepaald uit de CN-banden  $\Delta v = 0$  ( $\lambda = 3883$  Å, etc.) die ook in de verzwakte spectra meetbaar waren. De derde band ( $\lambda = 3862$  Å) werd sterk gestoord door andere lijnen van het boogspectrum en was dus niet goed bruikbaar.

De intensiteit van den continuen ondergrond, die hier ongeveer gelijk was aan de drempelwaarde van de photographische plaat, werd in de onverzwakte spectra gemeten en daarna gedeeld door 12.

De temperatuur werd — zoo mogelijk — in ieder spectrum gemeten en daar alle spectra op één plaat onder precies dezelfde omstandigheden opgenomen zijn, werd het gemiddelde als de temperatuur voor die plaat genomen. De afwijkingen van het gemiddelde bleven gewoonlijk beneden  $200^\circ$  K.

Om dezelfde reden als waarom het intensiteitsverloop der Mg-lijnen over de lengte van den boog is nagegaan, is ook het temperatuurverloop in die richting gemeten. Dit bleek zóó gering te zijn, dat het verschil in temperatuur voor twee bij elkaar behorende spectra — bij de gebezigde afbeelding — praktisch nihil te noemen is.

Nu de temperaturen uit alle spectra op één plaat gemiddeld zijn, is ook voor iedere Mg-lijn de „gemiddelde” intensiteit opgemaakt \*). De gemiddelde afwijking \*\*) van het gemiddelde varieerde voor de verschillende lijnen van 2 tot 6 %.

Bij verdere opnamen was het ook mogelijk intensiteiten van lijnen in het triplet  $4^3D_{3,2,1}$  —  $3^3P_{2,1,0}$  te bepalen ten opzichte van de voorafgaande lijnen.

Dit triplet (golflengten 3096,9, 3093,0 en 3091,1 Å) werd echter gestoord door andere lijnen van het boogspectrum, o.a. door de A1-lijn  $\lambda=3092,7$  Å, die meestal van dezelfde sterkte was als de Mg-lijn  $4^3D_{2,1}$  —  $3^3P_1$ . Het was dan ook slechts mogelijk de twee andere componenten van het triplet te meten. Om hierbij voldoende nauwkeurigheid te bereiken, moest de volgende methode worden toegepast: Allereerst werd het intensiteitsverloop van de Mg-lijnen te zamen met dat van alle lijnen in hun omgeving bepaald en logaritmisch uitgezet op doorzichtig papier. We krijgen dan een intensiteit-golf-

---

\*) Het heeft — om een indruk te geven van de bereikte nauwkeurigheid — geen zin om de intensiteiten zonder meer over alle spectra te middelen, daar de verschillen niet alléén ontstaan door toevallige meetfouten, maar eveneens het gevolg zijn van concrete oorzaken, o.m. de inconstantheid van de Mg-concentratie in het booggas. We bepaalden daarom eerst voor ieder spectrum afzonderlijk de (over alle lijnen) gemiddelde verhouding tot één bepaald spectrum (meestal gelegen tusschen 0,7 en 1,3). Daarna werden in ieder spectrum de intensiteiten van alle Mg-lijnen met den betreffenden factor vermenigvuldigd. Aan de hand van zoo verkregen (aangepaste) waarden werd voor iedere lijn de gemiddelde intensiteit over alle spectra berekend.

\*\*) Hiermede wordt bedoeld de arithmetische som van de afwijkingen, gedeeld door het aantal waarnemingen.

lengte diagram als voor een deel in fig. 13 A (getrokken kromme) is weergegeven. Op dezelfde plaat is nu een spectrum opgenomen van een boog, waarbij de positieve kool-electrode gevuld was met ZnO en NaCl, zonder MgO. Overigens waren alle omstandigheden dezelfde als bij het opnemen van het Mg-boogspectrum. In dit spectrum zonder Mg-lijnen werd nu voor hetzelfde golflengte-gebied het intensiteitsverloop bepaald en logaritmisch uitgezet. Deze intensiteit zal in alle punten eenzelfde factor groter of kleiner zijn dan in het Mg-boogspectrum. Daar de intensiteit in beide gevallen logaritmisch uitgezet is, is het nu mogelijk het tweede diagram zóó onder het eerste te schuiven, dat de twee krommen buiten de Mg-lijnen samenvallen \*). Immers een constante verhouding in ieder punt beteekent in logaritmische schaal een evenwijdige verplaatsing. Het „verschoven” intensiteitsdiagram van het betreffende golflengte-gebied zonder Mg-lijnen wordt in fig. 14 A door de gestreepte kromme weergegeven. Buiten de Mg-lijnen valt deze samen met de getrokken kromme. Door het verschiloppervlak — na lineaire uitzetting (zie fig. 13 B) — te planimetreeren vindt men de totaalintensiteiten der lijnen.

Uit de verschillende series boogspectra, opgenomen bij telkens grootere concentratie van NaCl in het booggas, vonden we de relatieve intensiteiten van de vier besproken tripletten bij verschillende temperaturen. Met behulp van de als functie van de temperatuur bekende Boltzmann-factoren werden hieruit de relatieve overgangswaarschijnlijkheden bepaald.

In tabel 3 wordt een overzicht gegeven van de verkregen resultaten.

Om de verhoudingen tusschen de tripletten bij de verschillende temperaturen duidelijker te doen uitkomen, is voor den overgang  $4^3S_1 - 3^3P_2$  steeds de waarde 50 aangenomen.

\*) Daar dit om verschillende redenen niet altijd exact het geval is, zijn verscheidene spectra zonder Mg opgenomen en gefotometreerd. Hiervan werd het best aansluitende diagram uitgekozen.

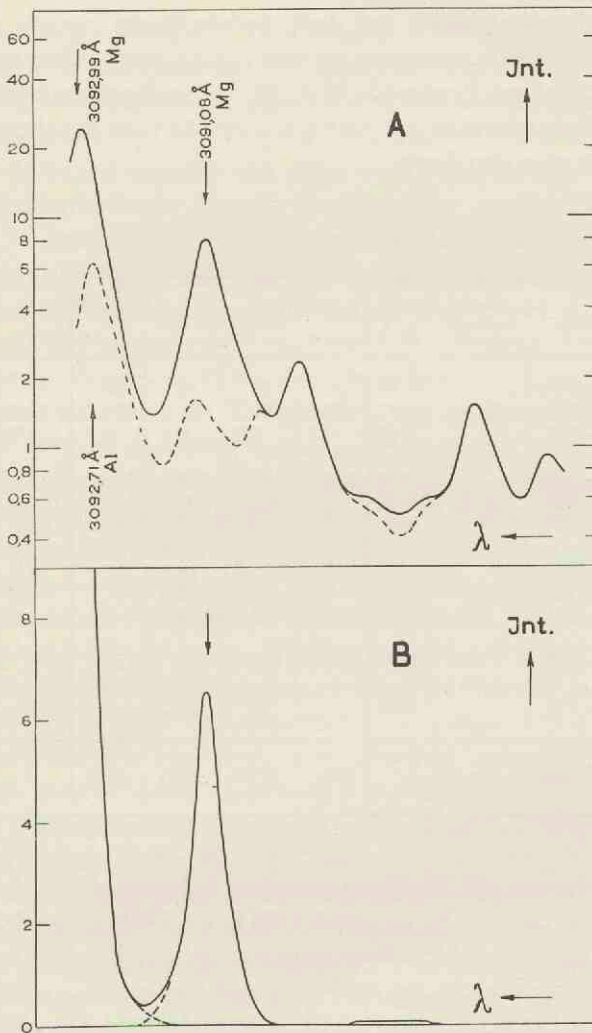


Fig. 13.

Intensiteit-golflengte diagram van de Mg-lijn  $4^3D_1-3^3P_0$  en omgeving.

A: Gemeten intensiteitsverloop in een spectrum *met* Mg (getrokken kromme) en in een overeenkomstig spectrum *zonder* Mg (gestreepte kromme).

B: Verschil-kromme, vertegenwoordigende het werkelijke intensiteitsverloop van de Mg-lijn.



Uit de tabel blijkt, dat deze verhoudingen binnen enkele procenten overeenstemmen en *niet* systematisch afhangen van de temperatuur. Eenerzijds blijkt hieruit welke nauwkeurigheid bereikt is, anderzijds ligt hierin een bewijs voor het thermische karakter van den boog.

Tabel 3.

Overgang :	Energie bovenniv. in eV	$\lambda$ in Å	A.g-waarden				A.g gem.	n *)
			5400	5050	4800	4550		
$4^3S_1 - 3^3P_2$	5,08	5184	50	50	50	50	50	36
$4^3S_1 - 3^3P_1$		5173	29,5	29,3	29,2	29,7	29,4	36
$4^3S_1 - 3^3P_0$		5167	9,8	9,9	9,8	9,9	9,9	27
$3^3D_{3,2,1} - 3^3P_2$	5,92	3838	323	340	330	310	325	29
$3^3D_{3,1} - 3^3P_1$		3832	192	202	197	186	194	29
$3^3D_1 - 3^3P_0$		3829	63,7	63	67	61	63,7	26
$5^3S_1 - 3^3P_2$	6,40	3337	13,2	13,9	14,4		13,8	21
$5^3S_1 - 3^3P_1$		3332	7,7	7,9	8,5		8,0	21
$5^3S_1 - 3^3P_0$		3330	2,64	2,85	3,0		2,83	16
$4^3D_{3,2,1} - 3^3P_2$	6,69	3097		176	166	184	174	19
$4^3D_1 - 3^3P_0$		3091		33	29,2		31	14
Temperatuur in °K.			5400	5050	4800	4550		

Vervolgens zijn de lijnen gemeten, behoorende bij de overgangen  $6^3S_1 - 3^3P_{2,1,0}$ ,  $5^3D$ -,  $6^3D$ - en  $7^3D_{3,2,1} - 3^3P_{2,1,0}$ . Deze tripletten, wier overgangswaarschijnlijkheden bepaald zijn ten opzichte van het reeds gemeten triplet  $5^3S_1 - 3^3P_{2,1,0}$ , liggen in het verre ultraviolette spectraalgebied (tot 2668 Å), waar de stralingsintensiteit van de bandlamp relatief gering is. Om de belichtingstijden voor zwartingsmerken en boogspectra van dezelfde orde te kunnen houden, was het dan ook onvermijdelijk om voor de opnamen met de bandlamp een

\*) Hier en in volgende tabellen beteekent n het aantal waarnemingen.

grootere spleetbreedte \*) te gebruiken ( $150 \mu$ ). Uit contrôle-metingen is gebleken, dat dit met een evenwijdige, van de golflengte onafhankelijke verschuiving der zwartingskrommen overeenkwam.

Bij de eerste opname met deze versterkte belichting bleek de photographische plaat tusschen de zwartingsmerken „valsch” licht te vertoonen. De blanke plaat veroorzaakt dan bij het photometreeren geen „constanten” uitslag, waardoor de juiste meting der zwartingsmerken zeer bemoeilijkt wordt. Dit euvel is verholpen door het binnenste van den spectrograaf met zwart fluweel te bekleeden, de spleet zoo laag mogelijk te nemen (0,4 mm) en het gedeelte van de plaat voor golflengten grooter dan  $3337 \text{ \AA}$  met zwart papier af te schermen. Dit afgeschermd gedeelte werd nog vergroot naarmate de stroomsterkte van de bandlamp toenam. Behalve dat door dit afschermen voorkomen werd, dat het licht aan de plaat terugkaatste en — via inwendige deelen van den spectrograaf — in het ultraviolette gedeelte van het spectrum, op de photographische plaat inwerkte, bleef bovendien het afgeschermd gedeelte bruikbaar voor spectra en zwartingsmerken, ten einde uit de CN-banden de temperatuur te meten. Deze laatste zwartingsmerken zijn weer met dezelfde spleetbreedte en gelijken belichtingstijd opgenomen als de spectra.

Als photographisch materiaal gebruikten we hier Ilford Special Rapid Plates H & D 700.

De temperatuur is nu bepaald uit de CN-banden  $\Delta v = -1$  ( $\lambda = 4216 \text{ \AA}$  etc.), die in de verzwakte spectra meetbaar waren. De continue ondergrond, die nu *wel* van invloed is op de intensiteitsverhoudingen der banden, was ongeveer gelijk aan de drempelwaarde van de plaat, werd in de onverzwakte spectra gemeten en daarna gedeeld door den ver-

---

\*) Daar slechts één begrenzing van de spectrograaf-spleet verplaatsbaar was, zijn telkens aan weerszijden van de zwartingsmerken boogspectra met breede spleet opgenomen om bij iedere vereischte golflengte de juiste plaats van doorphotometreeren te kunnen bepalen.

zwakkingsfactor (hier ongeveer 3). Van deze sequentie waren drie banden meetbaar. Uit iedere sequentie vonden we zoodoende drie temperaturen, die binnen de meetfouten overeenstemden en de gemiddelde temperatuur uit alle spectra op één plaat is weer als de temperatuur van die plaat genomen.

Om deze groep Mg-lijnen voldoende sterk te krijgen ten opzichte van den continuen ondergrond en storende lijnen, moest de hoeveelheid MgO tot 10 % worden opgevoerd, bij welk percentage ook de sterkste tripletten  $4^3S_1 - 3^3P_{2,1,0}$  en  $3^3D_{3,2,1} - 3^3P_{2,1,0}$  nog zelfabsorptievrij zijn (vergelijk tabel 2, pag. 25). Alle Mg-lijnen zijn nu in de onverzwakte spectra gemeten. Het was dan ook niet noodig den verzwakkingsfactor nauwkeuriger te bepalen.

De eerste component van het triplet  $6^3S_1 - 3^3P_{2,1,0}$  ( $\lambda = 2942,1 \text{ \AA}$ ) was bij de gebruikte dispersie niet geheel gescheiden van de zwakkere Fe-lijn  $\lambda = 2941,3 \text{ \AA}$ , maar kon door graphische analyse gemakkelijk worden afgezonderd. De tweede component lag vrij, doch de laatste component ( $\lambda = 2936,9 \text{ \AA}$ ) werd gestoord door de veel sterkere Fe-lijn  $\lambda = 2936,9 \text{ \AA}$  en kon dus niet gemeten worden.

De sterkste lijn van het triplet  $5^3D_{3,2,1} - 3^3P_{2,1,0}$  ( $\lambda = 2851,7 \text{ \AA}$ ) valt practisch samen met de Mg-resonantie-lijn  $3^1P_1 - 3^1S_0$  ( $\lambda = 2852,1 \text{ \AA}$ ) en was daardoor niet te meten. De twee overige componenten van dit triplet (golflengten 2848,4 en 2846,8  $\text{\AA}$ ) liggen op den uitlopenden vleugel van de resonantielijn, die ter plaatse van de tripletlijnen geïnterpoleerd werd. Een andere methode was hier uit den aard der zaak niet mogelijk.

De eerste component van het triplet  $6^3D_{3,2,1} - 3^3P_{2,1,0}$  ( $\lambda = 2736,5 \text{ \AA}$ ) was niet geheel gescheiden van de Fe-lijn  $\lambda = 2737,3 \text{ \AA}$ , doch kon door graphische analyse worden afgezonderd. De lijn  $6^3D_{2,1} - 3^3P_1$  ( $\lambda = 2733,6 \text{ \AA}$ ) werd gestoord door de sterkere Fe-lijn  $\lambda = 2733,6 \text{ \AA}$  en kon niet gemeten worden. De laatste component lag vrij, waarbij de continue ondergrond boven den drempel van de plaat uitkwam.

Het triplet  $7^3D_{3,2,1} - 3^3P_{2,1,0}$  was relatief zwak, zoodat

alleen de sterkste component — overigens zonder bijzondere moeilijkheden — gemeten kon worden.

Tabel 4 laat de resultaten zien voor de zoo juist besproken overgangen.

Tabel 4.

Overgang :	Energie bovenniveau in eV.	$\lambda$ in Å	A . g	n
$5^3S_1 - 3^3P_2$	6,40	3337	10	12
$5^3S_1 - 3^3P_1$		3332	5,7	12
$5^3S_1 - 3^3P_0$		3330	2,04	12
$6^3S_1 - 3^3P_2$	6,90	2942	4,9	9
$6^3S_1 - 3^3P_1$		2939	2,94	9
$5^3D_{2,1} - 3^3P_1$	7,03	2848	18,3	12
$5^3D_1 - 3^3P_0$		2847	6,4	12
$6^3D_{3,2,1} - 3^3P_2$	7,21	2737	14,4	7
$6^3D_1 - 3^3P_0$		2732	3,0	7
$7^3D_{3,2,1} - 3^3P_2$	7,32	2672	8,9	5

Temperatuur : 5200° K.

Ten slotte is in het multipletsysteem het lijnencomplex gemeten, behorende bij de overgangen  $(3p)^2 \ ^3P'_{2,1,0} - (3s3p) \ ^3P^o_{2,1,0}$  en bestaande uit zes componenten, waarvan er twee samenvallen, n.l.  $3^3P'_2 - 3^3P^o_2$  en  $3^3P'_1 - 3^3P^o_1$ ,  $\lambda = 2779,8 \text{ \AA}$ . De overgangswaarschijnlijkheden zijn weer bepaald ten opzichte van het triplet  $5^3S_1 - 3^3P^o_{2,1,0}$ , terwijl de hoeveelheid MgO tot 5 % kon worden verlaagd. Verder was de opname-techniek dezelfde als bij de vorige metingen in het ultraviolet. Alle lijnen zijn weer in de onverzwaakte spectra gemeten. De multipletlijnen werden niet gestoord en de continue ondergrond overschreed den drempel van de photographische plaat.

Daar hier de energieën van de aanvangsniveaux relatief groot zijn, zal een eventueele storing van de Boltzmann-verdeeling door electronenaanslag bij deze overgangen het

eerst merkbaar zijn. We hebben daarom de overgangswaarschijnlijkheden bij twee temperaturen bepaald en vonden goede overeenstemming (vergelijk tabel 5).

De temperatuur is bepaald uit de CN-banden  $\Delta v = 0$  ( $\lambda = 3883 \text{ \AA}$  etc.), die in de verzwakte spectra meetbaar waren, en uit de CN-banden  $\Delta v = -1$  ( $\lambda = 4216 \text{ \AA}$  etc.), die zoowel in de verzwakte als in de onverzwakte spectra gemeten konden worden. De verschillen in de temperaturen, gevonden uit twee verschillende sequenties ( $\Delta v = 0$  en  $\Delta v = -1$ ) in één spectrum, bedroegen slechts 100 à 200° K, terwijl zij ook voor twee bij elkaar behorende spectra (dubbel-spectrum) van die orde waren en bovendien *niet* systematisch naar één kant.

De resultaten uit deze metingen zijn in tabel 5 samengevat.

Tabel 5.

Overgang:	Energie bovenniveau in eV.	$\lambda$ in $\text{\AA}$	A.g.-waarden:		A.g. gem. ( $n=11$ )	Exp.	Theor.
$5^3S_1 - 3^3P^{\circ}_2$	6,40	3337	10	10	10		
$5^3S_1 - 3^3P^{\circ}_1$		3332	5,8	5,8	5,8		
$5^3S_1 - 3^3P^{\circ}_0$		3330	2,05	2,1	2,1		
$3^3P^{\circ}_1 - 3^3P^{\circ}_2$	7,134	2783	132	126	129	10	10
$3^3P^{\circ}_0 - 3^3P^{\circ}_1$	7,131	2781,5	109	107	108	8,4	8
$3^3P^{\circ}_{2,1} - 3^3P^{\circ}_{2,1}$		2780	445		445	34,6	36
$3^3P^{\circ}_1 - 3^3P^{\circ}_0$		2778,5	114	103	108	8,4	8
$3^3P^{\circ}_2 - 3^3P^{\circ}_1$	7,139	2777	129	121	125	9,7	10
Temperatuur in °K.			5700	5000			

In de voorlaatste kolom staan de gemeten verhoudingen van de lijnen in het multiplet, terwijl deze verhoudingen volgens den multipletregel<sup>(22)</sup> moeten zijn als is aangegeven

<sup>22)</sup> bijv.: H. K u h n, Atomspektren (Leipzig 1934), pag. I 190.

Onderste regel:  $\frac{J+1}{1}$  moet zijn  $\frac{1}{J+1}$ ; pag. I 191, regel 4 van boven:  $P(Q+1)$  moet zijn  $P(J+1)$ .

door de getallen in de laatste kolom. Hieruit blijkt, dat er ditaangaande — evenals bij de tripletten — binnen de meetfouten overeenstemming bestaat tusschen theorie en experiment.

### B. Lijnen in het singuletsysteem.

In het singuletsysteem zijn gemeten de lijnen, behoorende bij de overgangen  $4D—$ ,  $5D—$  en  $6^1D_2 — 3^1P_1$  (golflengten 5528,5, 4703,0 en 4351,9 Å). Hun overgangswaarschijnlijkheden zijn bepaald ten opzichte van het triplet  $4^3S_1 — 3^3P_{2,1,0}$  ( $\lambda = 5184$  Å etc.), waarbij op de reeds eerder beschreven wijze gebruik gemaakt werd van een platina-verzwakker. De hoeveelheid MgO in het mengsel, waarmede de positieve kool-electrode gevuld was, bedroeg nu 4 % van het totaal. Boog en bandlamp werden met dezelfde spleetbreedte en gelijken belichtingstijd gefotografeerd, i.c. 20  $\mu$  en 20 seconden.

Bovengenoemde singuletlijnen, die niet gestoord werden door andere lijnen of banden van het boogspectrum en waarbij de continue ondergrond zich steeds duidelijk boven den drempel van de plaat verhief, zijn in de onverzwakte spectra gemeten; de lijnen van het triplet in de verzwakte spectra. De verzwakkingsfactor bij 5184 Å werd — wederom photographisch — bepaald op 11,8.

De temperatuur van het booggas is bepaald uit de CN-banden  $\Delta v = 0$  ( $\lambda = 3883$  Å etc.), die in de verzwakte spectra meetbaar waren. Het gemiddelde van de temperaturen uit alle spectra is weer als de temperatuur van den boog genomen.

Tabel 6 geeft de resultaten uit deze metingen weer.

Voor een aantal lijnen van de  $m^1D_2 — 3^1P_1$  serie van Mg zijn indertijd door Minnaert en Genard<sup>(23)</sup> de equivalente breedten gemeten in het zonnenspectrum.

(<sup>23</sup>) M. Minnaert en J. Genard, Zs. f. Astrophys. 10, 377, 1935.

Unsöld<sup>(24)</sup> heeft de resultaten van deze metingen kunnen beschrijven met behulp van de onderstellingen, dat voor deze lijnen op de zon botsingsdemping door *electronen* de hoofdrol speelt, en dat  $\bar{A} \cdot \lambda^2$  omgekeerd evenredig is met de derde macht van het hoofdquantengetal. Uit onze metingen (vergelijk tabel 6) volgt, dat deze laatste onderstelling — en waarschijnlijk dus ook de eerste — niet juist geweest is.

Tabel 6.

Overgang:	Energie bovenniv. in eV.:	$\lambda$ in Å:	A.g.:	n:	Overgang:	Energie bovenniv. in eV.:	$\lambda$ in Å:	A.g.:	
$4^3S_1 - 3^3P_2$	5,08	5184	50	7	$3^3P_1 - 3^1S_0$	2,70	4571	$\sim 9 \cdot 10^{-5}$	
$4^3S_1 - 3^3P_1$		5173	29,3	7					
$4^1D_2 - 3^1P_1$	6,55	5528	15	6	$5^1S_0 - 3^1P_1$	6,48	5711	< 2,5	
$5^1D_2 - 3^1P_1$	6,95	4703	27,5	10	$6^1S_0 - 3^1P_1$	6,93	4730	< 1,2	
$6^1D_2 - 3^1P_1$	7,16	4352	28	10	$7^1S_0 - 3^1P_1$	7,16	4354	< 0,9	
Temperatuur 5000° K					Temperatuur 4750° K.				

De lijnen van de scherpe nevenserie ( $m^1S_0 - 3^1P_1$ ) waren onder geen omstandigheden in het spectrum van den boog te onderscheiden. Om een bovenste grens voor hun overgangswaarschijnlijkheden te bepalen, hebben we enkele opnamen gemaakt, waarbij de positieve koelelectrode met louter MgO gevuld was. De belichtingstijd werd zoo gekozen, dat de gemeten lijnen van de diffuse serie zwartingen van 80—90 % veroorzaakten. De intensiteit van den continuen ondergrond was dan ongeveer gelijk aan de drempelwaarde van de photographische plaat.

Allereerst werden van de lijnen in de diffuse serie wederom de relatieve overgangswaarschijnlijkheden bepaald, ten einde eventueelen invloed van zelfabsorptie na te gaan. De resultaten bleken binnen de meetfouten overeen te stemmen met de reeds gevonden waarden, zoodat zelfabsorptie waarschijnlijk verwaarloosd kan worden. Veiligheidshalve hebben we dit

(24) A. Unsöld, Zs. f. Astrophys. 12, 56, 1936.

echter voor de sterkste lijn ( $\lambda = 4703 \text{ \AA}$ ) nog gecontroleerd en juist bevonden volgens een methode, die op pag. 58 beschreven wordt.

Daarna werd aan de hand van de betreffende zwartingskrommen nagegaan, welke topintensiteit de lijnen van de scherpe nevenserie minstens zouden moeten hebben om op de photographische plaat eenige zwarting te kunnen veroorzaken. Voor ieder van de lijnen is nu deze minimum-waarde vergeleken met de topintensiteit van het overeenkomstige lid in de diffuse serie en werd met behulp van de Boltzmann-factoren \*) — behorende bij de gemeten temperatuur ( $4750^\circ \text{ K}$ ) — de bovenste grens van de Ag-waarde bepaald. In tabel 6 zijn de gevonden grenzen aangegeven.

Bij een poging om de resonantielij  $3^1P_1 - 3^1S_0$  ( $\lambda = 2852 \text{ \AA}$ ) in onze relatieve metingen te betrekken, stuiten we op verschillende moeilijkheden.

Uit voorloopige opnamen bleek, dat in den door ons gebruikten boog de resonantielij zeer veel sterker was dan alle andere Mg-lijnen, zoodat het niet mogelijk was een Mg-concentratie te vinden, die

1. zoo gering was, dat de resonantielij geen storende zelfabsorptie vertoonde (dit is nagegaan volgens de op pag. 58 beschreven methode).
2. zoo groot was, dat tenminste één andere Mg-lijn gemeten kon worden zonder ernstige storing door de tevens aanwezige lijnen en banden van andere stoffen of door den continuen ondergrond.

Aan de hand van deze metingen kon evenwel een onderste grens voor de waarschijnlijkheid van den resonantie-overgang bepaald worden. Indien we — zooals eerder —  $A.g_{(5184)} = 50$  stellen, dan is  $A.g_{(res)} > 45$ .

Het ligt in de bedoeling aan dit probleem een apart onderzoek te wijden.

### C. De intercombinatielij.

Bij opnamen met onvermengd MgO bleek bovendien de intercombinatielij  $3^3P_1 - 3^1S_0$  ( $\lambda = 4571,2 \text{ \AA}$ ) in meetbare zwarting op de photographische plaat voor te komen. Haar

---

\*) De verhouding der Boltzmann-factoren van overeenkomstige leden der twee series is trouwens vrijwel onafhankelijk van de temperatuur, daar de energieën der bovenniveaux nagenoeg dezelfde zijn (vergelijk tabel 6).



overgangswaarschijnlijkheid is bepaald ten opzichte van de drie reeds eerder gemeten singuletlijnen. In verband met de zeer sterke temperatuur-afhankelijkheid van de verhouding der Boltzmann-factoren is de gevonden Ag-waarde voor den intercombinatie-overgang niet nauwkeurig. Een fout in de gemeten temperatuur van  $200^{\circ}$  K geeft reeds een fout van 40 % in de A.g-verhouding.

In tabel 6 vindt men de gevonden waarde voor de waarschijnlijkheid van den intercombinatie-overgang.

In verband met de groote Mg-concentratie in het booggas bij deze opnamen was het a priori zeer wel mogelijk, dat de lijnen van de diffuse nevenserie zelfabsorptie zouden vertoonen. Afgezien van de overeenstemming van de nu voor deze lijnen gevonden relatieve overgangswaarschijnlijkheden met vroegere resultaten, hebben we dit voor de sterkste lijn ( $\lambda = 4703,0 \text{ \AA}$ ) nog gecontroleerd op een andere wijze, waarvan we hier een korte uiteenzetting willen geven. (Deze methode is ook voor de resonantielijng toegepast, vergelijk pag. 57).

Om na te gaan, in welke mate een spectraallijn onderhevig is aan zelfabsorptie, kan men gebruik maken van het door van der Held<sup>(25)</sup> berekende verband tusschen de waargenomen en de zelfabsorptie-vrije intensiteit van een spectraallijn.

Daartoe dient men te kennen het quotiënt  $Q = \frac{I}{2b \cdot I_0}$  waarin:

$I$  = de absolute intensiteit (oppervlaktehelderheid) van de op zelfabsorptie te onderzoeken spectraallijn (bijv. in erg/sec.cm<sup>2</sup>.sterad.);

$b = \frac{1}{\sqrt{\ln 2}} \times$  de halve Doppler-halfwaardebreedte van deze lijn (bijv. in  $\text{\AA}$ );

$I_0$  = de absolute stralingsintensiteit (spectrale oppervlaktehelderheid) van een zwart lichaam in de betreffende golflengte en bij de temperatuur van het emitteerende gas (in erg/sec. $\text{\AA}$ .cm<sup>2</sup>.sterad.).

Blijkt — nadat de geldende waarden voor de betreffende grootheden gesubstitueerd zijn — de waarde van  $Q$  kleiner te zijn dan 0,1, zoo mag de zelfabsorptie van de lijn verwaarloosd worden. Vergelijk hiertoe fig. 2\*) (pag. 514) in publicatie<sup>(25)</sup> of fig. 1 (pag. 18) in de dissertatie

<sup>(25)</sup> E. F. M. van der Held, Zs. f. Phys. 70, 508, 1931 en dissertatie Utrecht, 1932.

Overzicht: H. van Driel, dissertatie Utrecht, 1935.

\*) Deze krommen geven eigenlijk aan, hoe de absorptie in een continu

van E. F. M. van der Held. Wanneer  $Q < 0,1$  is de fout — hoe klein de waarde van den in deze fig. optredenden parameter  $a$  ook moge zijn — kleiner dan 6,5 %.

Doordat de door ons gebruikte bandlamp in ware temperatuur geijkt was, kunnen we  $I$  direct bepalen. Immers voor de zwartingskromme bij 4703,0 Å gebruikten we de absolute waarden in erg/sec.Å.cm<sup>2</sup>.sterad. van de door de bandlamp bij de verschillende temperaturen uitgestraalde energieën. Aan de hand van deze zwartingskromme werd het zwarting-golflengte diagram van de singuletlijn omgezet in de energie-golflengte kromme en hieruit werd door planimetreeren een totaalintensiteit gevonden van  $1,89.10^3$  ergs/sec.cm<sup>2</sup>.sterad. \*)

De waarde van  $b$  kan berekend worden met de formule (26):

$$b = \frac{3,58}{\sqrt{ln 2}} \cdot 10^{-7} \cdot \lambda \sqrt{\frac{T}{M}}$$

waarin  $M$  het „chemisch” atoomgewicht voorstelt.

Substitueeren we voor de hierin voorkomende grootheden de voor ons geval geldende waarden, respectievelijk 4703,0 Å, 4750° K en 24,32, zoo wordt:

$$b = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ Å.}$$

$I_0$  is te berekenen met de formule van Planck:

$$E(\lambda, T) = \frac{c_1 \cdot \lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}$$

spectrum samenhangt met het aantal absorbeerende deeltjes, maar ze kunnen evengoed in bovenstaanden zin geïnterpreteerd worden. Ze gelden evenwel alléén voor een absorbeerende (of emitterende) laag van constante temperatuur. Bovendien moet de negatieve absorptie verwaarloosd kunnen worden. Dit is bij de in onzen boog optredende stralingsdichtheid zeker het geval. We berekenen n.l. voor de verhouding van geïnduceerde en spontane emissie bij thermisch evenwicht ( $T = 4750$  °K).

$$\frac{B \cdot \rho}{A} = \frac{1}{h \nu} \sim 10^{-2,8},$$

$$e^{kT} - 1$$

terwijl in een boog de stralingsdichtheid ( $\rho$ ) kleiner is dan bij thermisch evenwicht van dezelfde temperatuur.

\*) Dit geldt voor de singuletlijn uit het sterkste van de betreffende Mg-spectra.

(26) Zie bijv. H. Gerritsen, dissertatie Utrecht, 1933.

$$\left. \begin{aligned} c_1 &= \frac{3,73}{\pi} \cdot 10^{27} \text{ erg.}\text{\AA}^4/\text{sec.cm}^2.\text{sterad.} \\ c_2 &= 1,436 \cdot 10^8 \text{ \AA.}^\circ\text{K.} \end{aligned} \right\} \text{ (27)}$$

$\lambda$  = golflengte in  $\text{\AA}$ -eenheden.

Verder is voor ons geval:

$$\lambda = 4703,0 \text{ \AA.}$$

$$T = 4750 \text{ }^\circ\text{K.}$$

Door deze waarden te substitueeren vinden we, dat

$$I_0 = 8,34 \cdot 10^5 \text{ erg/sec.}\text{\AA.cm}^2.\text{sterad.}$$

Gebruik makende van de nu bekende waarden van  $I$ ,  $b$  en  $I_0$  berekenen we:

$$Q = 0,04$$

Hieruit blijkt duidelijk de afwezigheid van storende zelfabsorptie, althans indien de boog te beschouwen is als een gaslaag van constante temperatuur, omdat een dergelijke laag aan de berekeningen van van der Held ten grondslag ligt. Nu is in het algemeen in bogen de temperatuur binnen de kern nagenoeg constant (vergelijk ook fig. 10 pag. 34), terwijl zij daarbuiten snel afneemt. Bij lager wordende temperatuur vereenigen de Mg-atomen zich steeds meer tot moleculen, terwijl dan bovendien voor ons geval de bezetting van het benedenniveau der lijn — en daarmee de kans op absorptie — zeer snel afneemt. Hieruit volgt, dat het aantal absorbeerende Mg-atomen buiten de kern zeer gering ondersteld mag worden. De boog bestaat dus bij goede benadering uit een emitteerende gaslaag van constante temperatuur, zoodat we uit de klein bevonden waarde van  $Q$  mogen concludeeren, dat de singuletlijnen door onzen boog zonder storende zelfabsorptie werden geëmitteerd.

De intensiteit der intercombinatie-lijn was een factor 9 kleiner dan die der lijn  $\lambda = 4703 \text{ \AA}$ , zoodat hier zelfabsorptie uitgesloten is.

## § 2. Metingen in den wisselstroomboog.

De metingen in den wisselstroomboog zijn verricht met het doel om nog eens onder andere omstandigheden overgangswaarschijnlijkheden bij verschillende temperaturen te bepalen en bovendien om nogmaals te controleren of de thermische theorie der emissie ook op wisselstroombogen tusschen kool-electroden mag worden toegepast.

(27) H. T. Wensel, Nat. Bur. Stand. J. R., 22, 375, 1939.

De boog werd nu via een weerstand gevoed met 220 Volt wisselspanning (50 per./sec.); de effectieve stroomsterkte bedroeg 5 Åmp. en de booglengte ca. 1,5 cm. Beide electroden waren thans met ZnO en MgO gevuld. Om het rustig branden van den boog te bevorderen werd weer een weinig NaCl aan het mengsel toegevoegd. De optische opstelling was dezelfde als bij de metingen in den gelijkstroomboog.

Om in een bepaalde phase van de wisselspanning te kunnen meten, werd voor den spectrograaf een ronde schijf geplaatst, die op de as van een synchroonmotor (50 omwentelingen per seconde) was gemonteerd. Deze motor was op dezelfde wisselspanning aangesloten als de boog. De schijf was dicht bij den omtrek voorzien van een opening, zoodat de lichtbundel bij elke omwenteling éénmaal door deze opening tot de spleet van den spectrograaf werd toegelaten. Het doorgelaten licht was dus steeds van *hetzelfde* phasegebied van den boog afkomstig. De grootte van dit phasegebied hangt af van de breedte van de opening in verhouding tot den omtrek van de schijf. Deze verhouding was zóó, dat het doorgelaten gebied ongeveer  $6^\circ$  phasehoek bestreek. Door het huis van den motor (den stator) om de as te draaien, kon de plaats van dit phasegebied gevarieerd worden. De stand van den motor werd afgelezen op een in  $180^\circ$  verdeelde halfcirkelvormige schaal. Om het nulpunt van de spanning op deze schaal vast te leggen, werd de boog in dezelfde elektrische schakeling door een neonlamp vervangen. In een eindig gebied om het nulpunt van de spanning ziet men dan — achter de schijf naar de lamp kijkende — geen licht door de opening treden. Voor een juiste bepaling van het minimumpunt dient daarbij het oog zich op de plaats van de spectrograaf-spleet te bevinden.

Voor het opnemen van de zwartingsmerken werd de boog in dezelfde opstelling vervangen door de bandlamp. De synchroonmotor werd ook nu in werking gesteld, zoodat de zwartingsmerken met dezelfde intermittentie zijn opgenomen

als de boogspectra. Belichtingstijd en spleetbreedte waren eveneens dezelfde, i.c. 8 min. en 25  $\mu$ .

Allereerst is in de maximale phase de intensiteitsverhouding gemeten van de tripletten  $4^3S_1 - 3^3P_{2,1,0}$ ,  $3^3D_{3,2,1} - 3^3P_{2,1,0}$  en  $5^3S_1 - 3^3P_{2,1,0}$ . Om het tweede triplet en de CN-banden tegelijk met de andere lijnen in meetbare zwartingen op de photographische plaat te krijgen was in deze phase, waar de temperatuur het hoogste is, een sterke verzwakker noodig. Een photographische ijking met behulp van de bandlamp gaf als verzwakkingsfactor bij 3838 Å: 121,2.

De temperatuur werd op de bekende wijze bepaald uit de CN-banden  $\Delta v = 0$  ( $\lambda = 3883$  Å etc.) en bleek gemiddeld 6100° K te zijn. Zooals uit vroegere metingen en beschouwingen is gebleken (hoofdstuk II, § 3), is bij deze hoge temperatuur een zóó groote ionisatie van Mg te verwachten\*), dat de bijbehorende Boltzmann-factoren geen goede correctie leveren voor de gemeten intensiteitsverhoudingen. Dit bleek nu inderdaad het geval te zijn. We vonden n.l.:

$$\frac{I_{(5184)}}{I_{(3838)}} = 0,86 \quad \frac{I_{(5184)}}{I_{(3337)}} = 46,5$$

Volgens de resultaten uit de metingen in den gelijkstroomboog wijst dit op een temperatuur van gemiddeld 5300° K voor het emitterende Mg-gas, welke dus duidelijk afwijkt van de temperatuur, die hier uit de CN-banden gevonden werd. Uit metingen in andere fasen van den wisselstroomboog zal blijken, dat de oorzaak van deze discrepantie niet gezocht moet worden in het wisselstroomkarakter van den boog en evenmin in extra aanslag door electronen. (Deze zou trouwens een afwijking in tegengestelden zin veroorzaken. Bovendien

\*) Bij deze opname bleken de ion-resonantielijnen ( $\lambda = 2803$  en  $2796$  Å) ongeveer even sterk te zijn als de atoom-resonantielijnen ( $\lambda = 2852$  Å). Daar de golflengten en bovenniveau-energieën dezer lijnen nagenoeg hetzelfde zijn, wijst dit op een ionisatie van minstens 50 % in de kern van den boog. Bij de lagere temperaturen daarentegen bleken deze ion-lijnen aanzienlijk zwakker te zijn dan de atoom-resonantielijnen.

is de veldsterkte in de maximale fasen minimaal). Ook zelf-absorptie kan de oorzaak niet zijn, daar het mengsel, waarmee de koelelectroden gevuld waren, slechts voor 3 % uit MgO bestond. Bovendien vonden we voor de verhoudingen van de lijnen in één triplet respectievelijk 5 : 2,96 : 0,98, 5 : 2,97 : 1,00 en 5 : 2,90 : 0,99.

Als eenige verklaring blijft het gegronde vermoeden, dat nu door de hoge temperatuur in de kern van den boog, de ionisatie van Mg daar zóó groot is, dat de emissie van Mg-atoomlijnen hoofdzakelijk plaats heeft in een ander gebied, waar de temperatuur lager is.

De metingen zijn nu voortgezet voor andere fasen van den boog en wel 60°, 50° en 40° uit het minimum. Bij de twee eerste fasen bedroeg de hoeveelheid MgO in het mengsel 2,5 % van het totaal, terwijl deze voor de laatste fase tot 5 % moest worden verhoogd. Door de steeds afnemende emissie was het niet goed doenlijk nog dichter bij de minimum-phase te meten. Bovendien wordt daar de veldsterkte — althans in het begin van de phase (zie fig. 8, pag. 31) — bedenkelijk hoger.

De meting van de intensiteiten der Mg-lijnen en van de CN-banden ging met dezelfde moeilijkheden gepaard als bij den gelijkstroomboog. Deze werden dan ook op dezelfde wijze als vroeger overwonnen. Het triplet  $3^3D_{3,2,1}$  —  $3^3P_{2,1,0}$  en de CN-banden  $\Delta v = 0$  ( $\lambda = 3888 \text{ \AA}$  etc.) zijn in de verzwakte spectra gemeten. De gebruikte platina-verzwakkers zijn weer in dezelfde opstelling met behulp van de bandlamp photographisch geijkt. De verzwakkingsfactoren waren 23,9 en 2,75.

Het gemiddelde van de temperaturen uit de spectra van één phase is als de temperatuur van die phase genomen. De afwijkingen van het gemiddelde beliepen 100 à 200° K. Voor de Mg-lijnen varieerden de gemiddelde afwijkingen van het gemiddelde voor één phase van 1 tot 5 %.

Tabel 7 geeft een overzicht van de resultaten uit deze metingen in de verschillende fasen van den wisselstroomboog.

Tabel 7.

Overgang :	Energie bovenniv. in eV.	$\lambda$ in Å	A.g-waarden			A.g gem.	n
$4^3S_1 - 3^3P_2$	5,08	5184	50	50	50	50	20
$4^3S_1 - 3^3P_1$		5173	30,5	29,7	30,2	30,1	20
$4^3S_1 - 3^3P_0$		5167	10,3	9,8	9,8	10,0	14
$3^3D_{3,2,1} - 3^3P_2$	5,92	3838	330	325	318	324	20
$3^3D_{2,1} - 3^3P_1$		3832	204	198	186	196	20
$5^3S_1 - 3^3P_2$	6,40	3337		13,3		13,3	6
$5^3S_1 - 3^3P_1$		3332		7,6		7,6	6
$5^3S_1 - 3^3P_0$		3330		2,74		2,74	6
Temperatuur in °K.			5450	5100	4600		
Phase (voorbij het nulpunt v. d. spanning)			60°	50°	40°		

Uit deze tabel blijkt, dat — evenals bij den gelijkstroomboog (vergelijk tabel 3, pag. 50) — de gevonden relatieve overgangswaarschijnlijkheden bij de verschillende temperaturen binnen enkele procenten overeenstemmen, hetgeen pleit voor een overwegend thermisch mechanisme in het bestreken phasegebied van den door ons gebruikten wisselstroomboog.

### § 3. Eindresultaten.

Ten slotte zullen we terwille van de overzichtelijkheid een samenvatting geven van de bereikte resultaten.

De verschillende A.g-waarden, gevonden uit de metingen bij verschillende temperaturen in den gelijkstroomboog, blijken goed overeen te stemmen met die uit de metingen in verschillende fasen van den wisselstroomboog (vergelijk daartoe tabel 7 met tabel 3). Voor de op beide manieren gemeten lijnen zijn nu de gemiddelden van de (eind)waarden in tabel 7 en 3 — rekening houdende met het aantal metingen — als de meest waarschijnlijke waarden voor de relatieve overgangswaarschijnlijkheden genomen.

Andere A.g-waarden, die bepaald zijn ten opzichte van den overgang  $5^3S_1 - 3^3P_2$  (vergelijk tabel 4, pag. 53 en tabel 5, pag. 54) zijn aan de op bovenstaande wijze verkregen waarde (13,7) voor dezen overgang aangepast.

Nog andere lijnen (zie tabel 6, pag. 56) waren reeds gemeten ten opzichte van de lijn  $\lambda = 5184 \text{ \AA}$ , waarbij eveneens  $A.g_{(5184)} = 50$  genomen was, zoodat de in tabel 6 opgegeven getallen niet veranderen.

In tabel 8 (pag. 66) zijn de eindresultaten samengevat, terwijl in fig. 14 (pag. 67) bij iederen overgang de A.g-waarde is aangegeven. De tusschen haakjes geplaatste getallen — voor lijnen, die niet gemeten konden worden — zijn verkregen door toepassing van den intensiteitsregel voor de componenten van een triplet (vergelijk pag. 25 en 55).

De door ons gevonden relatieve overgangswaarschijnlijkheden in het spectrum van magnesium zijn nu in absolute waarden om te rekenen met behulp van de „bekende” absolute waarschijnlijkheid van den intercombinatie-overgang.

Volgens Frayne<sup>(28)</sup> is de levensduur van den  $3^3P_1$ -toestand bij magnesium  $4 \cdot 10^{-3}$  sec. Deze waarde is vooreerst quantenmechanisch berekend volgens de theorie van Houston<sup>(29)</sup> voor de verhouding van de waarschijnlijkheden van intercombinatie- en resonantie-overgang, zoodat zij steunt op de absolute waarde voor dezen laatsten overgang ( $3,2 \cdot 10^8 \text{ sec.}^{-1}$ ). Deze is nu weer berekend uit de waarde volgens de klassieke theorie<sup>(30)</sup>, waarbij de oscillatorsterkte  $f = 1,19$  genomen is op grond van vergelijking met de analoge elementen Hg en Cd<sup>(31)</sup>. Uit de experimenten van Frayne bleek, dat de levensduur van den  $3^3P_1$ -toestand inderdaad ongeveer bovengenoemde waarde moest hebben.

(28) J. G. Frayne, Phys. Rev. **34**, 590, 1929.

(29) R. A. Houston, Phys. Rev. **33**, 297, 1929.

(30) R. Ladenburg, Zs. f. Phys. **4**, 451, 1921.

(31) W. Prokofjew, Zs. f. Phys. **50**, 701, 1928.



Tabel 8.  
Magnesium.

Overgang :	$\lambda$ in Å	A. g :	Overgang :	$\lambda$ in Å	A. g :
Tripletsysteem.			Singuletsysteem.		
$4^3S_1 - 3^3P_2$	5183,6	50	$3^1P_1 - 3^1S_0$	2852,1	> 45
$4^3S_1 - 3^3P_1$	5172,7	29,7	$5^1S_0 - 3^1P_1$	5711,1	< 2,5
$4^3S_1 - 3^3P_0$	5167,3	9,9	$6^1S_0 - 3^1P_1$	4730,2	< 1,2
$5^3S_1 - 3^3P_2$	3336,7	13,7	$7^1S_0 - 3^1P_1$	4354,4	< 0,9
$5^3S_1 - 3^3P_1$	3332,2	7,9	$4^1D_2 - 3^1P_1$	5528,5	15
$5^3S_1 - 3^3P_0$	3329,9	2,8	$5^1D_2 - 3^1P_1$	4703,0	27,5
$6^3S_1 - 3^3P_2$	2942,1	6,7	$6^1D_2 - 3^1P_1$	4351,9	28
$6^3S_1 - 3^3P_1$	2938,5	4,0			
$6^3S_1 - 3^3P_0$	2936,9	(1,3)			
$3^3D_{3/2+1} - 3^3P_2$	3838,3	325	Intercombinatie		
$3^3D_{2+1} - 3^3P_1$	3832,3	195			
$3^3D_1 - 3^3P_0$	3829,4	63,7	$3^3P_1 - 3^1S_0$	4571,2	ca. $9 \cdot 10^{-5}$
$4^3D_{3/2+1} - 3^3P_2$	3096,9	174	P P'-groep		
$4^3D_{2+1} - 3^3P_1$	3093,0	(103)			
$4^3D_1 - 3^3P_0$	3091,1	31	$3^3P'_1 - 3^3P^o_2$	2783,0	177
$5^3D_{3/2+1} - 3^3P_2$	2851,7	(42,5)	$3^3P'_0 - 3^3P^o_1$	2781,4	148
$5^3D_{2+1} - 3^3P_1$	2848,4	25,1	$3^3P'_{2+1} - 3^3P^o_{2+1}$	2779,8	610
$5^3D_1 - 3^3P_0$	2846,8	8,8	$3^3P'_1 - 3^3P^o_0$	2778,3	148
$6^3D_{3/2+1} - 3^3P_2$	2736,5	19,7	$3^3P'_2 - 3^3P^o_1$	2776,7	172
$6^3D_{2+1} - 3^3P_1$	2733,6	(11,9)			
$6^3D_1 - 3^3P_0$	2732,1	4,1			
$7^3D_{3/2+1} - 3^3P_2$	2672,5	12,2			
$7^3D_{2+1} - 3^3P_1$	2669,5	(7,3)			
$7^3D_1 - 3^3P_0$	2668,1	(2,4)			

Volgens een andere theorie (n.l. van Pauli<sup>(32)</sup>) is:

$$\frac{A_{(\text{int.})}}{A_{(\text{res.})}} = C \cdot \left( \frac{\delta \nu}{\Delta \nu} \right)^2,$$

waarin  $\delta \nu$  het energie-verschil is tusschen de buitenste triplet-niveaux, en  $\Delta \nu$  het energie-verschil van het singuletniveau

(32) W. Pauli, Hdb. d. Physik. XIII, 252, 1926.

Vergelijk ook: G. Wolfsohn, Zs. f. Phys. 83, 245, 1933.



( $3^1P_1$ ) met het zwaartepunt van de tripletniveaux (voor definitie: zie ( $3^1$ )). Uit experimenten met Ca, Zn, Sr en Cd bleek, dat C voor al deze elementen nagenoeg hetzelfde was ( $3^2$ ) en wel gemiddeld  $3,8 \cdot 10^{-2}$ . Met deze waarde vinden we voor het verwante magnesium  $\frac{A_{(int.)}}{A_{(res.)}} = 8,1 \cdot 10^{-7}$ .

$A_{(res.)} = 3,2 \cdot 10^8 \text{ sec.}^{-1}$  (zie boven), zodat  $A_{(int.)} = 2,6 \cdot 10^2 \text{ sec.}^{-1}$  en dus de levensduur van den  $3^3P_1$ -toestand =  $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ sec.}$ , in overeenstemming met de theorie van Houston en de experimenten van Fra y n e.

Nemen we dus  $A_{g(int.)} = 7,5 \cdot 10^2 \text{ sec.}^{-1}$  ( $g = 3$ ), dan vinden we uit de door ons gemeten relatieve A.g-waarden de absolute waarden door vermenigvuldiging met den factor  $\frac{7,5 \cdot 10^2}{9 \cdot 10^{-5}} = 8,3 \cdot 10^6$ .

We willen er hier echter op wijzen, dat eenerzijds  $A_{(res.)}^{(abs.)}$  — en daarmee  $A_{(int.)}^{(abs.)}$  — niet met zekerheid bekend is, en anderzijds  $A_{(int.)}^{(rel.)}$  door ons nog niet voldoende nauwkeurig gemeten is. Het ligt in de bedoeling om, tegelijk met de relatieve overgangswaarschijnlijkheid van de resonantielij n, ook  $A_{g(int.)}$  nauwkeuriger te bepalen.

Berekenen we nu bijvoorbeeld met behulp van bovengenoemden factor  $A_{(5184)}^{(abs.)}$ , dan vinden we hiervoor  $1,4 \cdot 10^8 \text{ sec.}^{-1}$ , hetgeen in orde van grootte een zeer plausibele waarde genoemd mag worden. Zoo vinden we eveneens  $A_{(abs.)}^{(res.)} > 1,2 \cdot 10^8 \text{ sec.}^{-1}$ , hetgeen niet in tegenspraak is met de boven vermelde absolute waarde ( $3,2 \cdot 10^8 \text{ sec.}^{-1}$ ) voor de waarschijnlijkheid van den resonantie-overgang bij magnesium.

( $3^2$ ) G. Wolfs o h n, l.c.

Op deze plaats wil ik in het bijzonder J. A. S m i t vriendelijk dank zeggen voor de hulp en raadgevingen tijdens de bewerking van dit proefschrift.

## SUMMARY.

The measurements, described in this thesis, were carried out to determine the relative Einstein probabilities of transition (t.p.) in the spectrum of magnesium.

This was done by measuring the intensities (according to the photographic-photometric method) of the Mg-lines emitted by a Boltzmann radiator, i.e. a carbon arc in air of which one or both electrodes were filled with a mixture of chemical compounds containing MgO. The temperature of the arc was determined with the aid of the relative intensities of the CN-bands  $\Delta v = 0$  ( $\lambda = 3883 \text{ \AA}$  etc.) and with those of  $\Delta v = -1$  ( $\lambda = 4216 \text{ \AA}$  etc.).

Measurements were performed with a d.c. arc (5 Amps.) and also with an a.c. arc (5 Amps. eff.) at various phases (from  $40^\circ$  to  $90^\circ$  counted from zero tension); the axial electric fieldstrength in both types of arcs appeared to be so small, that no deviations from the Boltzmann distribution may be expected. Also it was checked that, at the concentrations of Mg used in the core of the electrode(s), selfabsorption could be neglected, except for the resonance line  $3^1P_1 - 3^1S_0$ . From analyses of a "cross-spectrogram" of the arc and also from calculations about the ionization of Mg it was shown that — for temperatures less than  $5700^\circ \text{ K}$  — the Mg atom lines are emitted at the same place as the CN-bands, therefore the temperature found from these bands is equal to the temperature of the Mg gas.

In the d.c. arc different temperatures ( $4550^\circ - 5400^\circ \text{ K}$ ) were obtained by varying the composition of the mixture in the core of the electrode, in the a.c. arc ( $4600^\circ - 6100^\circ \text{ K}$ )

this was done by variation of the phase. In both types of arcs the relative t.p. of some triplets were determined at four temperatures. In all cases good agreement was found (see table 3, page 50 and table 7, page 64), except at the maximal phase of the a.c. arc. There the relative intensities were incompatible with the other results owing to the intense ionization of Mg at the high temperature ( $6100^{\circ}$  K) in the central part of the arc.

The mean values of the product of relative t.p. and statistical weight (A.g) of these triplets and of all other measured lines are shown in table 8 and fig. 14 (pages 66 and 67).

For some singlet lines which were too weak to be measured an upper limit for the t.p. is given. For the resonance line we determined a lower limit.

Of a few triplets not all components could be measured. For the missing ones the A.g-values given in table 8 and fig. 14 have been calculated according to the 5 : 3 : 1 rule. This is justified because the validity of this rule was checked for those Mg-triplets which could be measured completely.

Since the absolute t.p. of the intercombination line ( $3^3P_1 - 3^1S_0$ ) is "known", the absolute values of the other t.p. can be deduced from the given relative ones, in our case by multiplying with  $8,3 \cdot 10^6$ . However, the relative t.p. of the intercombination line could not be determined accurately (a.o. because of its weakness) and so the absolute values found in this way are much less accurate than the relative ones.

---

# INHOUD.

	Pag.
<b>INLEIDING.</b>	
A. Overgangswaarschijnlijkheden: definitie en meetmethode . . . . .	9
B. Spectrum en niveauschema van Mg I . . . . .	13
C. Variatie van de temperatuur in een boogontlading . . . . .	15
<b>HOOFDSTUK I. BIJZONDERHEDEN OMTRENT DE MEET-METHODE.</b>	
§ 1. Meting van de intensiteiten in de spectra . . . . .	18
§ 2. Bepaling van de temperatuur van den boog . . . . .	19
§ 3. Berekening van de overgangswaarschijnlijkheden uit de experimenteele data . . . . .	22
<b>HOOFDSTUK II. VOORBEREIDENDE METINGEN.</b>	
§ 1. Contrôle op zelfabsorptie . . . . .	24
§ 2. Meting van de axiale veldsterkte in den gelijkstroomboog en in den wisselstroomboog . . . . .	27
§ 3. Onderzoek naar de plaats van emissie der Mg-lijnen . . . . .	31
<b>HOOFDSTUK III. BEPALING VAN DE OVERGANGSWAARSCHIJNLIJKHEDEN.</b>	
§ 1. Metingen in den gelijkstroomboog . . . . .	42
A. Lijnen in het tripletsysteem, gemeten bij verschillende temperaturen . . . . .	43
B. Lijnen in het singuletsysteem . . . . .	55
C. De intercombinatielijn . . . . .	57
§ 2. Metingen in den wisselstroomboog . . . . .	60
§ 3. Eindresultaten . . . . .	64
<b>SUMMARY . . . . .</b>	<b>69</b>



## STELLINGEN.

### I.

Door een betere interpretatie van de experimenteele gegevens zou Unsöld voor het radiale verloop over de zonneschijf van de constante  $c$  — die een maat is voor de relatieve intensiteit in de verre vleugels van sterke Fraunhoferlijnen — betere overeenstemming gevonden hebben met zijn model van de zonneatmosfeer.

A. Unsöld, Phys. d. Sterrenatm. (Berlijn 1938)  
pag. 222 en 258.

### II.

De wijze, waarop Fermi bij berekeningen omtrent diffusie van thermische neutronen in waterstofhoudende stoffen, van het een-dimensionale op het drie-dimensionale geval overgaat, is niet geheel verantwoord en kan gemakkelijk verbeterd worden.

E. Fermi, La Ricerca Scientifica, Serie II-Anno VII-Vol. II N. 1—2.

### III.

Het is mogelijk laagfrequente trillingen zonder gebruik van luidsprekers e.d. subjectief hoorbaar te maken, waarbij de nadeelen van de gebruikelijke methode vermeden worden.

### IV.

De theoretische verklaring van Beck en Havas voor de niet-symmetrische splitsing van uraankernen is door verregaande vereenvoudigingen in de premissen weinig overtuigend.

G. Beck en P. Havas, C.R. 208, 1084, 1939.



## V.

Voor een behoorlijke discussie van temperatuurbepalingen met behulp van stikstofbanden is het van belang de aanslagfuncties der afzonderlijke rotatielijnen te meten.

G. O. Langstroth, Can. J. R., 12, 6, 1935.

## VI.

De toepassing van de theorie van Wolfe voor de verhouding van de waarschijnlijkheden van resonantie- en intercombinatie-overgang bij atomen met twee valentie-electronen, eischt een nauwkeurigheid in de meting van de energieën der betreffende niveaus, die niet voor al deze atomen bereikt is.

H. C. Wolfe, Phys. Rev. 41, 443, 1932.

## VII.

Het door Bockwinkel gegeven bewijs van de stelling:  
Uit

$$\varphi(y) = \int_a^b f(x, y) dx$$

volgt

$$\varphi'(y) = \int_a^b f'_y(x, y) dx$$

voor alle  $y$  van een segment  $(c, d)$ , indien dit het geval is bij vervanging van de grens  $a$  door een willekeurig punt  $z$  van het interval  $(a, b)$ , en er verder bij ieder bedrag  $\varepsilon$  éénzelfde, voor alle  $y$  van  $(c, d)$  geldend bedrag  $\delta$  is, zoodanig dat

$$\left| \int_a^z f'_y(x, y) dx \right| < \varepsilon, \text{ voor } 0 < z - a < \delta$$

betrekking hebbende op het geval dat hetzij de gegeven, hetzij de afgeleide integraal, hetzij allebei voor een aantal, of voor alle waarden van den parameter oneigenlijk zijn, is niet juist.

H. B. A. Bockwinkel, Kollege Integraalrekening, pag. 419.







U  
1