



Relatieve waarschijnlijkheden van overgangen in het calcium-, zink- en strontiumatoom

<https://hdl.handle.net/1874/361367>

RELATIEVE
WAARSCHIJNLIJKHEDEN VAN
OVERGANGEN IN HET CALCIUM-,
ZINK- EN STRONTIUMATOOM

s.
cht
2

RELATIEVE WAARSCHIJNLIJKHEDEN
VAN OVERGANGEN IN HET CALCIUM-,
ZINK- EN STRONTIUMATOOM

Diss. Utrecht 1942

RELATIEVE WAARSCHIJNLIJKHEDEN
VAN OVERGANGEN IN HET CALCIUM-,
ZINK- EN STRONTIUMATOOM

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT,
OP GEZAG VAN DEN WAARNEMEND
RECTOR MAGNIFICUS, L. VAN VUUREN,
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER
LETTEREN EN WIJSBEGEERTE, VOLGENS
BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVER-
SITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 14 DECEMBER
1942 DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JAN WILLEM SCHUTTEVAER

GEBOREN TE ZWOLLE

AMSTERDAM — 1942

N.V. NOORD-HOLLANDSCHE UITGEVERS MAATSCHAPPIJ

Aan de nagedachtenis mijner Moeder.

Aan mijn Vader.

Aan mijn Vrouw.

Promotor: Prof. Dr. J. M. W. Milatz

INHOUD.

	Blz.
INLEIDING	9
HOOFDSTUK I. De meetmethode en de contrôlemetingen.	
§ 1. De opstelling	13
§ 2. De intensiteitsmeting	14
§ 3. Het bepalen van de temperatuur van het booggas	15
§ 4. Contrôles op de meetmethode	17
HOOFDSTUK II. Bepaling der overgangswaarschijnlijkheden van lijnen van het zinkatoom.	
§ 1. Metingen in het tripletsysteem	24
§ 2. Metingen in het singuletsysteem	32
§ 3. De metingen aan de resonantie-intercombinatielijnen	34
§ 4. Resultaten	36
HOOFDSTUK III. Bepaling der relatieve waarschijnlijkheden van overgangen in het tripletsysteem van het calcium- en het strontiumatoom.	
§ 1. De metingen in het tripletsysteem van calcium	40
§ 2. De metingen in het tripletsysteem van strontium	43
§ 3. De resonantie-intercombinatielijnen van calcium en strontium	44
§ 4. Resultaten	45
HOOFDSTUK IV. Vergelijking der relatieve waarschijnlijkheden van overgangen in het tripletsysteem van het Mg-, Ca-, Zn-, Sr- en Cd-atoom	48
SUMMARY	51
LITERATUUROVERZICHT	52

INLEIDING ¹⁾.

Het doel van dit onderzoek was aanvankelijk alleen het bepalen van relatieve overgangswaarschijnlijkheden van het zinkatoom in een elektrische lichtboog tusschen twee koolectroden.

Nadat van meerdere lijnen deze relatieve overgangswaarschijnlijkheden waren bepaald, bleek er in het tripletsysteem bij de $^3S-^3P$ en $^3D-^3P$ overgangen een vrij groote overeenkomst te bestaan tusschen de overgangswaarschijnlijkheden van de Zn-lijnen en die van de vroeger gemeten analoge lijnen van Mg en Cd (1). Het leek niet onmogelijk, dat deze overeenkomst zou bestaan voor alle elementen van de tweede groep van het periodiek systeem. Aan Ba- en Hg-atoomlijnen waren ook reeds metingen verricht, doch de gemeten lijnen waren of te gering in aantal of behoorden niet tot de gewenschte overgangen (2). Hoewel er aan Calcium en Strontium wel metingen waren verricht, waren er nog geen $^3S-^3P$ en $^3D-^3P$ overgangen gemeten, zoodat wij, teneinde na te gaan of de bovengenoemde overeenkomst ook voor deze elementen geldt, deze zelf hebben gemeten (3).

Een atoom, dat op de een of andere wijze in een aangeslagen toestand is gebracht, kan bij overgang in een lagere energietoestand een photon uitzenden. De kans per tijdseenheid, dat een dergelijk aangeslagen vrij atoom spontaan naar een bepaalde lagere energietoestand overgaat onder uitstraling van het bij die overgang behorende photon, heet de overgangswaarschijnlijkheid van de betreffende overgang. Tusschen de waargenomen intensiteit der spectraallijn (emissie per volume-eenheid) en de overgangswaarschijnlijkheid bestaat, indien er geen zelfabsorptie optreedt en de gestimuleerde emissie kan worden verwaarloosd, de betrekking:

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

Hierin is:

I de uitgestraalde energie in ergs per sec. en per cm^3 ;

N_a het aantal atomen per cm^3 in de betreffende aangeslagen toestand;

¹⁾ Het begin van het onderzoek vond plaats onder leiding van wijlen Prof. Dr. L. S. ORNSTEIN.

A de overgangswaarschijnlijkheid in sec.^{-1} ;
 $h\nu$ de grootte van het photon in ergs.

Bij bekende absolute of relatieve bezetting der verschillende niveaux is het dus mogelijk de absolute of relatieve overgangswaarschijnelijkheden te bepalen door spectrale intensiteitsmetingen.

Wanneer in een electriche lichtboog in lucht van één atmosfeer de axiale electriche veldsterkte niet te groot is, terwijl de gemiddelde natuurlijke levensduren der niveaux niet kleiner zijn dan ongeveer 10^{-8} sec., dan zal de bezetting van deze niveaux hoofdzakelijk worden bepaald door de botsingen tusschen de atomen en moleculen onderling, terwijl de botsingen der atomen met electronen en ionen en de emissie en absorptie van straling daartoe practisch niet bijdragen (4). Onder deze omstandigheden kan, hoewel er van thermodynamisch evenwicht geen sprake is, de bezetting der energie-niveaux bij voldoende benadering worden beschreven met de formule van BOLTZMANN:

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

Hierin is:

- N het totale aantal atomen van het betreffende gas per cm^3 ;
- N_a het aantal atomen per cm^3 , dat zich op een bepaald energie-niveau bevindt;
- g_a het statistisch gewicht van dat niveau;
- ϵ_a de energie van dat niveau;
- k de constante van BOLTZMANN;
- T de absolute temperatuur van het gas.

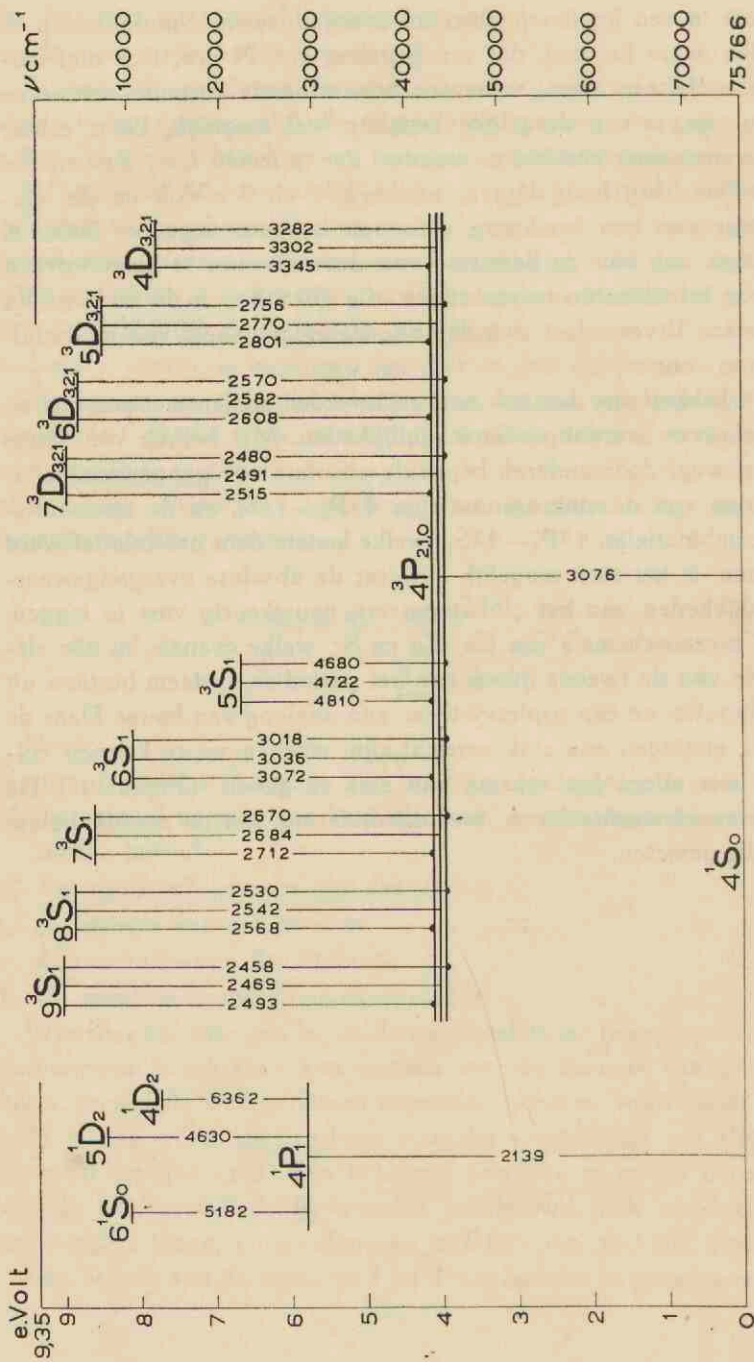
Wanneer nu voor een bepaalde spectraallijn de bezetting van het bovenniveau beschreven kan worden met de formule van BOLTZMANN, terwijl de waargenomen intensiteit gegeven wordt door formule 1, dan wordt de lichtbron voor die spectraallijn een BOLTZMANN-straler genoemd. Een lichtbron kan dus voor een bepaalde lijn als BOLTZMANN-straler worden beschouwd, ook wanneer dit voor andere lijnen, tengevolge van zelfabsorptie, niet het geval is.

Met behulp van de formules 1 en 2 zou het dus in principe moge-

lijk zijn in een koolboog absolute overgangswaarschijnlijkheden te bepalen, ware het niet, dat een bepaling van N practisch niet mogelijk is. In een vlam, waarvoor bovenstaande formules eveneens geldig zijn, is een dergelijke bepaling wel mogelijk. Daar echter de bovenniveaux van het meerendeel der te meten Ca-, Zn- en Sr-atoomlijnen vrij hoog liggen, tusschen 4 en 9 e.Volt en de temperatuur van een bruikbare vlam ten hoogste ongeveer 3000° K bedraagt, zou hier de bezetting van deze niveaux te klein worden om nog intensiteiten te verkrijgen, die goed boven de ondergrond uitkomen. Tevens doet zich dan nog de mogelijkheid van molecuulvorming voor.

Wij hebben ons dan ook moeten tevreden stellen met een meting der relatieve overgangswaarschijnlijkheden. Met behulp van, langs andere weg, door anderen bepaalde absolute overgangswaarschijnlijkheden van de zinkresonantielijijn $4^1P_1-4^1S_0$ en de resonantie-intercombinatielijijn $4^3P_1-4^1S_0$, welke laatste door ons relatief werd gemeten, is het toch mogelijk geweest de absolute overgangswaarschijnlijkheden van het zinkatoom vrij nauwkeurig vast te leggen.

De niveauschema's van Ca, Zn en Sr, welke evenals bij alle elementen van de tweede groep van het periodiek systeem bestaan uit een singulet- en een tripletsysteem, zijn analoog van bouw. Daar de meeste metingen aan zink verricht zijn, meenen we te kunnen volstaan met alleen het schema van zink te geven. (Figuur 1.) De hierin voorkomende lijnen, met uitzondering van de resonantielijijn, zijn alle gemeten.



HOOFDSTUK I.

De meetmethode en de contrôlemetingen.

§ 1. De opstelling.

Als lichtboog werd een verticaal brandende boog in lucht gebruikt tusschen koelelectroden met een diameter van 4 mm. ¹⁾ De boog werd bedreven met gelijkstroom en in de onderste, positieve electrode werd een gat geboord met een diameter, welke bij verschillende opnamen varieerde tusschen 1 en 2 mm. In dit gat werd ZnO gebracht, wat echter, teneinde geen te groote concentratie van zinkatomen in de zuil te verkrijgen, werd vermengd met MgO of MgCO₃. Deze boog brandde zeer rustig, zoodat er geen extra voorzieningen behoeften te worden getroffen om hem te stabiliseeren, te meer daar de belichtingstijden zeer kort waren, namelijk van 1 tot 20 seconden. De gebruikte booglengte bedroeg ongeveer 1 cm en er werd zorgvuldig op gelet, dat in het midden der booghoogte werd gemeten, zoodat geen storing was te verwachten van een eventueel grootere axiale electriche veldsterkte tengevolge van anode- of kathodeval.

De zuil van de boog werd met behulp van een lens van 15 cm brandpuntsafstand scherp afgebeeld op de spleet van de spectrograaf, terwijl deze lens nog met behulp van een lens van 35 cm brandpuntsafstand op de lens van de spectrograaf werd afgebeeld, wat de homogeniteit van de „vulling” der spectrograaf aanmerkelijk ten goede kwam. De vergrooting van de afbeelding was 2 en de eerste lens was zoodanig gediafragmeerd, dat de lens van de spectrograaf juist geheel was gevuld. In het zichtbare gedeelte van het spectrum werden achromatische glaslenzen gebruikt, terwijl bij metingen in het ultraviolette gebied werd gewerkt met kwartslenzen, waarbij bleek dat de chromatische aberratie niet hinderlijk was vanwege de kleine opening van de apparatuur.

¹⁾ De bijzonderheden der gebruikte bogen bij de metingen aan Ca en Sr worden in Hoofdstuk III vermeld.

Het gebruikte spectraalapparaat was een spectrograaf met auto-collimatie, uitgerust met kwartsoptiek en ontworpen en vervaardigd in het Utrechtsche Laboratorium. Het voordeel van een groote dispersie ($19,5 \text{ \AA/mm}$ bij 5000 \AA en $2,26 \text{ \AA/mm}$ bij 2500 \AA) ging gepaard met het nadeel van een kleine opening ($1 : 30$) en met een storing door het direct door de lens gereflecteerde licht. Met behulp van een strookje dof zwart papier ter hoogte van 1 cm horizontaal over het midden van de lens geplaatst (diameter van de lens $6,3 \text{ cm}$) kon dit euvel echter afdoende verholpen worden. Bij metingen in het ultraviolette gedeelte van het spectrum, waarbij tengevolge van de groote dispersie een andere stand aan lens, prisma en chassis moest worden gegeven, viel het zichtbare gedeelte van het spectrum op de binnenwand der spectrograaf. Ondanks het feit, dat de spectrograaf van binnen geheel met zwart fluweel was bekleed, gaf dit aanleiding tot storend gereflecteerd licht op de plaat, wat met behulp van een in de spectrograaf geplaatst scherm kon worden verholpen.

§ 2. *De intensiteitsmeting.*

De bepaling van de intensiteiten der te meten lijnen geschiedde volgens de fotografisch-photometrische methode. De ijking der photographische plaat werd verkregen door middel van een wolfram bandlamp, waarvan de spectrale oppervlaktehelderheid als functie van de stroomsterkte en de golflengte bekend was (5).

Het midden van het bandje der bandlamp werd op dezelfde wijze op de spleet van de spectrograaf afgebeeld als de zuil van de boog. De belichtingstijd van boogspectrum en zwartingsmerken was, waar mogelijk, dezelfde. In enkele gevallen, in het ultraviolette deel van het spectrum, moest de tijd voor de zwartingsmerken tweemaal zoo lang genomen worden. In het zichtbare gebied kon worden nagegaan, dat de verhouding der intensiteiten van twee lijnen, bepaald met deze zwartingsmerken, niet verschilde van de verhouding verkregen door het gebruiken van zwartingsmerken met dezelfde belichtingstijd als die der lijnen.

Nadat met verschillende stroomsterkten opnamen van de bandlamp waren gemaakt, kon door photometreeren met de microphotometer van MOLL, loodrecht op de dispersierichting, bij een bepaalde golflengte de zwarting van elk van deze zwartingsmerken worden

bepaald en als functie van de intensiteit bij die golflengte in grafiek worden gebracht. De op deze wijze verkregen zwartingskrommen moesten daarna nog worden gecorrigeerd voor de golflengte-afhankelijkheid van de dispersie van de spectrograaf.

De lijnen of banden der opgenomen spectra werden in de dispersierichting gefotometreerd en met behulp van de zwartingskrommen konden de energieprofielen worden bepaald, welke na planimetreeren de intensiteiten der lijnen of banden opleverden.

§ 3. *Het bepalen van de temperatuur van het booggas.*

Bij de metingen in het zinkspectrum werd de temperatuur van het booggas bepaald met behulp van het door het molecuul CN geëmitteerde bandenspectrum. Hiervoor kwamen twee bandensequenties in aanmerking, n.l. $\Delta v = 0$ (λ 3883 Å etc.) en $\Delta v = -1$ (λ 4216 Å etc.) (6). De eerste heeft een veel grootere intensiteit dan de tweede en werd bij onze opnamen veel te zwart, zoodat de tweede werd gebruikt. Uit de intensiteitsverhoudingen der eerste drie banden, waarbij onder intensiteit de totale intensiteit van alle of van een bepaalde groep rotatielijnen moet worden verstaan, is het mogelijk de temperatuur van het booggas te bepalen, indien het booggas ten aanzien van deze banden bij voldoende benadering als een BOLTZMANN-straler is te beschouwen. Voor de intensiteitsverhoudingen der banden als functie van de temperatuur werd gebruik gemaakt van een grafiek, berekend door J. L. SPIER en J. A. SMIT (7).

Voor de temperatuur van het booggas werd in de meeste gevallen de gemiddelde temperatuur van alle (10—15) opnamen genomen. De afwijkingen van de gemiddelde temperatuur bleven gewoonlijk beneden 150° K. Wij meenen te mogen aannemen dat deze afwijkingen als meetfouten moesten worden opgevat, in welke meening we nog worden gesterkt door de hieronder beschreven bepaling van de relatieve overgangswaarschijnlijkheid van 2 koperlijnen, waarbij voor de temperatuur steeds de temperatuur uit de banden van de betreffende opnamen werd bepaald. De hierbij verkregen waarde voor het quotiënt der A.g-waarden was zeer gevoelig voor afwijkingen in de temperatuur. Toen wij met de uit 23 opnamen verkregen gemiddelde waarde voor dit quotiënt de temperaturen van

elk der 23 spectra opnieuw berekenden, bleken inderdaad de afwijkingen van de oorspronkelijke temperaturen bijna steeds kleiner dan 150°K te zijn.

Voor de bepaling van de temperatuur bij de metingen aan Ca en Sr moest een *andere* weg worden ingeslagen. Tengevolge van de lage ionisatiespanningen (6,08 resp. 5,67 e.V in tegenstelling met de ionisatiespanning voor zink, welke 9,35 e.V bedraagt) moest bij hooge temperatuur (van de orde van 6000°K) een sterke ionisatie verwacht worden en deze ionisatie zou, zooals in § 4 wordt uiteengezet, aanleiding geven tot complicaties bij de meting. Het was dus zaak om bij een betrekkelijk lage temperatuur te werken.

Door toevoeging van een zout van een element met lage ionisatiespanning (bijv. KCl; bij K is $V_i = 4,32 \text{ e.V}$) aan de vulling der anode was het mogelijk temperaturen van omstreeks 4000°K te verkrijgen. Bij deze temperatuur is de intensiteit der CN-banden echter zoo gering, dat een behoorlijke temperatuurbepaling zeer lastig is.

Nu kan men, weer uitgaande van een BOLTZMANN-straler, de temperatuur ook bepalen door middel van de intensiteitsverhouding van twee lijnen van hetzelfde atoom of ion met verschillend bovenniveau, waarvan de relatieve overgangswaarschijnlijkheden bekend zijn. Immers uit de formules 1 en 2 volgt voor twee lijnen:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \nu_1}{A_2 g_2 \nu_2} e^{\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{kT}} \dots \dots \dots (3)$$

De bepaling van de temperatuur zal des te nauwkeuriger zijn naarmate het energieverval der bovenniveaux $\epsilon_2 - \epsilon_1$ grooter is ten opzichte van kT .

Wij hebben voor ons doel de Cu-lijnen $\lambda 5153 \text{ \AA}$ en 5700 \AA gekozen met een energieverval van 2,26 e.V. De ionisatiespanning van Cu bedraagt 7,69 e.V. Voor Mg, waarvoor J. A. H. KERSTEN heeft aangetoond dat de eventuele ionisatie beneden 5700°K geen storende invloed op de meting heeft, bedraagt deze spanning 7,61 e.V (1). Wij meenden dan ook de overgangswaarschijnlijkheden der twee lijnen te mogen bepalen in bogen met temperaturen beneden ongeveer 5700°K . De verhouding der producten van relatieve overgangswaarschijnlijkheid en statistisch gewicht van het bovenniveau, A. g, werd bepaald in een boog met koelelectroden met een

diameter van 8 mm, waarbij in de onderste, de anode, een gat was geboord van 3 mm diameter gevuld met droog CuSO_4 , ZnO en KCl in de gewichtsverhouding 5 : 90 : 5. De stroomsterkte was 5 Amp. Deze boog brandde niet zoo erg rustig, zoodat we de temperatuur niet konden middelen maar voor elk spectrum de temperatuur, in dat spectrum bepaald met behulp van de CN-bandsequentie $\Delta v = -1$ (λ 4216 Å etc.), hebben genomen. De hoogste temperatuur bedroeg 5475°K . De waarde van Q , een constante waarvan de beteekenis in § 4 zal worden uiteengezet, was van de orde van 0,01, zoodat er geen vrees voor zelfabsorptie hoefde te bestaan. De veldsterkte in de boog bedroeg 18 Volt/cm.

Uit 23 spectra werd bepaald: $A.g(\lambda 5153)/A.g(\lambda 5700) = 590 \pm 24$. Deze verhouding was vroeger reeds gemeten door D. VAN LINGEN (8). Hij vond hiervoor 525, waarbij echter dient te worden opgemerkt, dat de temperatuurmeting en de intensiteitsmeting niet in dezelfde boog hebben plaats gehad. Daar de waarde van deze verhouding juist bijzonder gevoelig is voor afwijkingen in de temperatuur hebben we deze metingen dan ook zelf nogmaals verricht.

Met de gevonden waarde kon nu de intensiteitsverhouding der lijnen als functie van de temperatuur worden berekend, waarna de logaritmische der intensiteitsverhouding werd uitgezet tegen $\frac{1}{T}$. Uit de verkregen grafiek, een rechte lijn, kan nu voor iedere gemeten intensiteitsverhouding de bijbehorende temperatuur worden afgelezen. Voor 5000°K bedraagt $I(\lambda 5153)/I(\lambda 5700)$ 2,75 en voor 4000°K 0,7. De nauwkeurigheid van de langs dezen weg verkregen temperaturen hangt af van de waarde der temperatuur en was in het door ons gebruikte gebied bij 4000°K zeer groot. Een fout van 10 % in de gemeten intensiteitsverhouding der beide lijnen zou bij 4000°K aanleiding geven tot een fout van 50°K en bij 5000°K tot een fout van 100°K .

§ 4. *Contrôles op de meetmethode.*

Zooals reeds kort werd uiteengezet, dient de gebruikte stralingsbron met betrekking tot de te meten lijnen bij voldoende benadering een BOLTZMANN-straler te zijn.

Teneinde een bezetting der niveaux te krijgen, welke met de

formule van BOLTZMANN beschreven kan worden, is het allereerst noodzakelijk dat de snelheidsverdeeling der deeltjes bij voldoende benadering voldoet aan de snelheidsverdeeling voor de temperatuur van het booggas. Afwijkingen van de snelheidsverdeeling volgens MAXWELL voor de deeltjes in het booggas tengevolge van de temperatuur- en dichtheidsgradiënt in de boog zijn niet te verwachten, daar beide gradiënten zoo klein zijn, dat hun effect geheel te verwaarloozen is. Tengevolge van de axiale elektrische veldsterkte in de boog zou men voor electronen en ionen wel een afwijking kunnen verwachten. Volgens ORNSTEIN en BRINKMAN hoeft hiervoor in een gewone koolboog in lucht van 1 atmosfeer geen vrees te bestaan (4). Wij hebben eerst veldsterktemetingen verricht aan de door ons gebruikte boog. Hiertoe werd van een boog met koelelectroden van 4 mm diameter, waarvan de anode van een gat van 1,5 mm was voorzien, gevuld met ZnO en $MgCO_3$ in de gewichtsverhouding 1 : 5, bij constante stroomsterkte de spanning tusschen de electroden gemeten als functie van de afstand der electroden, welke werd gevarieerd van 2 tot 18 mm. Het verband tusschen beide grootheden bleek lineair te zijn. Uit de helling van de verkregen rechte kon de veldsterkte worden bepaald. In dit gebied tusschen 3 en 6 Amp., waarin werd gemeten, bleek de veldsterkte in afhankelijkheid van de stroomsterkte te voldoen aan de formule van AYRTON,

$$E = a + \frac{b}{i},$$

waarin E de axiale elektrische veldsterkte in Volt/cm en i de stroomsterkte in Ampère is, met $a = 5$ en $b = 70$, zoodat in dit gebied de veldsterkte lag tusschen ongeveer 16,5 en 28,5 V/cm. Dit bleek lager te zijn dan in de gewone koolboog met electroden van 4 mm diameter, waarvoor wij op dezelfde wijze en in hetzelfde gebied vonden, dat de veldsterkte tusschen 23,5 en 30,5 V/cm lag.

In het betoog van ORNSTEIN en BRINKMAN wordt verder uitvoerig de vraag besproken of bij het aanslagmechanisme in de boog de aanslag door electronen, de botsingen van de tweede soort met electronen en de invloed der straling mogen worden verwaarloosd ten opzichte van de bijdragen door botsingen en botsingen van de tweede soort met de atomen en moleculen. Is dit inderdaad het geval dan kan men de bezetting met de formule van BOLTZMANN beschrijven. Uit een globale berekening blijkt, dat deze verwaar-

loozing onder normale omstandigheden inderdaad geoorloofd is behalve ten opzichte van de spontane overgangswaarschijnlijkheid. Indien namelijk de som der overgangswaarschijnlijkheden der overgangen met eenzelfde bovenniveau grooter is dan 10^8 sec.^{-1} zijn de schrijvers van meening, dat hij niet klein genoeg meer is ten opzichte van het aantal botsingen van de tweede soort met neutrale deeltjes. Het aantal dezer botsingen wordt geschat op 10^9 tot 10^{10} per seconde. De werkzame doorsneden voor deze botsingen als functie van de snelheid zijn voor de diverse processen experimenteel of theoretisch niet bekend. Er blijft dus niets anders over dan in gevaarlijke gevallen (A groot of $\tau = \frac{1}{\sum A}$ klein) experimenteel na te gaan of er bij verschillende snelheden, dus verschillende temperaturen, afwijkingen gaan optreden. Uit de door ons gemeten relatieve overgangswaarschijnlijkheden konden, door aanpassing aan absoluut gemeten overgangswaarschijnlijkheden van bepaalde lijnen, de gemiddelde levensduren der niveaus worden berekend. Zoo vonden we bij zink voor het niveau 5^3S_1 : $7,1 \cdot 10^{-9}$ sec. en voor 4^3D_1 : $4,4 \cdot 10^{-9}$ sec. We hebben voor de lijnen $5^3S_1-4^3P_0$ λ 4680 Å en $4^3D_1-4^3P_0$ λ 3282 Å de verhouding $A.g(\lambda 3282)/A.g(\lambda 4680)$ bepaald bij verschillende temperaturen. Deze verschillende temperaturen werden verkregen door het gebruik van verschillende relatieve concentraties van $MgCO_3$ en ZnO en door eenige variatie in de booglengte. Het resultaat van deze metingen, weergegeven in figuur 2, toont geen afhankelijkheid van het quotiënt van de temperatuur.

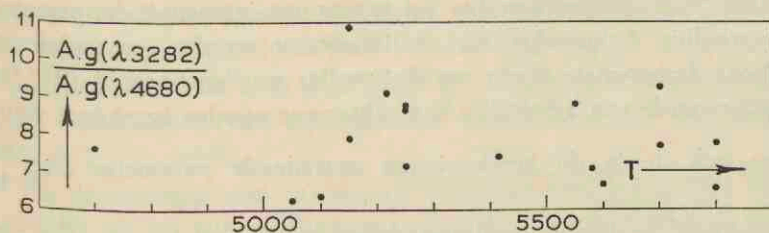


Fig. 2. De verhouding van de A. g-waarden van de overgangen $4^3D_1-4^3P_0$ λ 3282 Å en $5^3S_1-4^3P_0$ λ 4680 Å uitgezet tegen de temperatuur.

Bij alle metingen, ook de voorgaande, moest nu nog worden nagegaan dat er voor de lijnen geen storende zelfabsorptie optrad. Dit

kon in het bovenstaande geval en trouwens meestal, op twee manieren geschieden. In de eerste plaats konden we de intensiteitsverhouding der lijnen van het triplet $5^3S_1-4^3P_{2,1,0}$ en de verhoudingen in het samengestelde triplet $4^3D_{3,2,1}-4^3P_{2,1,0}$ bepalen. Deze verhoudingen kwamen bij alle metingen, waarbij de gewichtsverhouding van $MgCO_3$ en ZnO liep van 5 : 1 tot 50 : 1, goed overeen met de theoretische voorspellingen (zie Hoofdstuk II), zoodat we mochten aannemen, dat er geen storende zelfabsorptie optrad. De tweede manier, welke ook steeds werd gebruikt, heeft het voordeel, dat zij niet beperkt blijft tot multipletten maar ook op enkele lijnen kan worden toegepast. Bij deze methode wordt de absolute oppervlaktehelderheid van de waargenomen spectraallijn vergeleken met de absolute spectrale oppervlaktehelderheid van een zwart lichaam van dezelfde temperatuur als het emitterende gas en bij dezelfde golflengte. We bepaalden daartoe de waarde van de verhouding $Q = \frac{I}{2bI_0}$.

Hierin is:

I de absolute oppervlaktehelderheid der spectraallijn in erg/sec. cm^2 sterad.¹⁾;

2b $\frac{1}{\sqrt{\ln 2}}$ × de DOPPLER-halfwaardebreedte van de lijn in Å;

I_0 de absolute spectrale oppervlaktehelderheid van het zwarte lichaam in erg/sec. Å cm^2 sterad.

Met behulp van deze grootheid Q en de door VAN DER HELD uitgevoerde berekeningen kan dan het verlies aan intensiteit der gemeten spectraallijn tengevolge van zelfabsorptie worden gevonden of althans de bovenste grens van dat verlies worden bepaald (9). De juiste waarde van het verlies kan echter pas worden berekend, wanneer ook de in de berekeningen optredende parameter $a = \frac{\omega'}{b}$

(waarin ω' de dempingshalfwaardebreedte en b als boven $\frac{1}{\sqrt{\ln 2}}$ ×

¹⁾ De bepaling van de absolute intensiteit der waargenomen spectraallijn bracht geen moeilijkheden, daar de wolfraambandlamp absoluut geijkt was en in dezelfde opstelling werd gebruikt als de boog.

de halve DOPPLER-halfwaardebreedte is) bekend is. Bij gegeven Q wordt de invloed van de zelfabsorptie kleiner naarmate a groter wordt. In het ongunstigste geval, wanneer als lijnverbreedende oorzaak alleen het DOPPLER-effect zou optreden, wordt ω' gelijk aan de natuurlijke halfwaardebreedte en is a van de orde van 0,01. Daar Q in de meeste gevallen kleiner dan 0,1 was, zou dit een maximaal intensiteitsverlies van 10 % beteekenen. Nu treden er in een boog zeker nog andere lijnverbreedende oorzaken op, o.a. botsingsverbreeding. De dempingsconstante voor deze botsings- of LORENTZ-verbreding kan men berekenen met de formule, die hiervoor door LORENTZ is afgeleid (10):

$$\omega_L'' = 4 \sigma^2 n \sqrt{2 \pi k T \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}}.$$

Hierin is:

σ de som der stralen der botsende deeltjes;

n aantal moleculen per cm^3 ;

$m_1 m_2$ de massa's der botsende deeltjes.

Hierbij dient echter te worden opgemerkt, dat de straling van het atoom ook reeds wordt beïnvloed zonder dat van een botsing in de klassieke beteekenis van het woord sprake is, zoodat σ meestal groter dan de som van de stralen der deeltjes zal moeten worden genomen. Over de waarde van σ , welke nog van de grootte en de aard der door de storende botsing teweeggebrachte energieverandering zal afhangen, staan in ons geval geen experimenteele gegevens ter beschikking. Nemen we voor σ een waarde van 3 Å dan wordt a ongeveer gelijk aan 1, in welk geval $Q = 0,1$ een intensiteitsverlies door zelfabsorptie van 6 % oplevert, terwijl $Q = 0,5$ een bedrag van 14 % zou geven.

Bij de metingen aan calcium en strontium was het nu niet altijd mogelijk de waarde van Q kleiner dan 0,1 te maken. Zooals reeds vroeger werd opgemerkt was het gewenscht bij een betrekkelijk lage temperatuur te werken. Als men dan toch een nog goed te meten lijn zou willen verkrijgen, wat bijvoorbeeld bij 6000° K reeds met een geringe hoeveelheid van het betreffende zout in de vulling te

verwezenlijken zou zijn geweest, afgezien van ionisatie, dan moet men bij 4000° K minstens een even groote bezetting van het bovenniveau trachten te bereiken. Een langere belichtingstijd voert hier niet zonder meer tot het gewenschte resultaat, daar merkwaardigerwijze de ondergrond ten opzichte van zwarte straling sterker wordt bij lage temperatuur. Of dit misschien te wijten is aan de zouten van metalen met lage ionisatiespanning, welke aan de vulling worden toegevoegd om de gewenschte lage temperatuur te bereiken, is ons niet duidelijk. Men zal dus om een minstens even groote bezetting van het bovenniveau te bereiken, de concentratie gaan opvoeren, wat echter een grootere bezetting van het onderniveau der lijn met zich meebrengt, waardoor de kans op zelfabsorptie stijgt.

Wanneer we nu, aangenomen dat het aanslagmechanisme in de boog van thermischen aard is en dat geen zelfabsorptie optreedt, zoodat de boog als BOLTSMANN-straler kan worden opgevat, overgangswaarschijnlijkheden zouden gaan meten, dan zou het nog zeer goed mogelijk zijn dat de verkregen waarden fout waren. Immers, er dient nog te worden nagegaan of de gemeten intensiteiten inderdaad beschreven mogen worden met de gemeten temperatuur. De temperatuur van het booggas wordt bepaald met behulp van de CN-banden, waarvan is aangetoond, dat zij voornamelijk in het centrum van de zuil van de boog worden geëmitteerd, zoodat zij dus de temperaturen in dat centrum zullen geven. Er moest dus worden onderzocht of de gemeten atoomlijnen ook hoofdzakelijk in het centrum uitgezonden worden. De hoge temperatuur in het centrum namelijk zou aanleiding kunnen geven tot ionisatie van de atomen aldaar. Hieruit zou een vermindering der intensiteit der atoomlijnen in dat gebied kunnen voortvloeien, wat in de radiale intensiteitsverdeling een kuil in het midden en een maximum buiten dat midden kan veroorzaken. De gemiddelde gemeten intensiteit zou dan met een lagere temperatuur buiten het centrum correspondeeren.

Nu verwachtten wij wegens de betrekkelijk hooge ionisatiespanning van zink (9,35 e.V.) bij de bij zink toegepaste temperaturen, welke op één opname na beneden de 6000° K lagen, geen storende ionisatie. Met behulp van de formule van SAHA, waarvan de geldigheid, althans bij voldoende benadering, in een gelijkstroomboog

werd aangetoond door A. M. KRUIHOF kan de ionisatiegraad worden berekend. De formule van SAHA luidt (11):

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

Hierin is:

- x de ionisatiegraad;
 V_i de ionisatieënergie in e.V.;
 $U(T)$ de toestandsom van het atoom;
 $U_i(T)$ de toestandsom van het atoomion;
 $P(T)$ de totale electronendruk in atm.

Voor $P(T)$ zijn door A. M. KRUIHOF en J. A. H. KERSTEN waarden gevonden tusschen $2 \cdot 10^{-4}$ en $20 \cdot 10^{-4}$ atmosfeer (1; 2). Nemen we een electronendruk van $10 \cdot 10^{-4}$ atmosfeer, dan vinden we voor x ongeveer 0,002 bij 5200°K en 0,06 bij 6000°K . Uit een „dwarsopname” gemaakt door A. M. KRUIHOF bij een centrale temperatuur voor de „gepelde” boog van 5200°K kon de radiale intensiteitsverdeling van de zinkatoomlijn $5^3S_1 - 4^3P_1$ ($\lambda 4722 \text{ \AA}$) worden bepaald. Bij deze temperatuur was er van eenige intensiteitsdaling in het midden van de boog geen sprake. Voorts bleek bij een opname in het ultraviolette gebied met een stroomsterkte van 5 Amp. en een anode met een gat van 1,5 mm diameter, gevuld met alléén ZnO , bij een belichtingstijd van 1 minuut (waarbij in het spectrum reeds een sterke ondergrond optrad) de aanwezigheid van de zink-ionlijnen $5^2S_{\frac{1}{2}} - 4^2P_{\frac{3}{2}}$ ($\lambda 2558 \text{ \AA}$) en $5^2S_{\frac{1}{2}} - 4^2P_{\frac{1}{2}}$ ($\lambda 2502 \text{ \AA}$) niet te kunnen worden vastgesteld.

Bij calcium ($V_i = 6,08 \text{ e.V.}$) en strontium ($V_i = 5,67 \text{ e.V.}$) zouden de hoge temperaturen, zooals die bij zink zijn gebruikt, waarschijnlijk een groote ionisatie veroorzaken met al den aanleve van dien. De temperatuur bij de metingen aan deze elementen varieerde tusschen 3800°K en 4100°K . Met behulp van de formule van SAHA berekenden we bij 4000°K en een electronendruk van $10 \cdot 10^{-4}$ atm. voor x een waarde van 0,027 bij calcium en 0,085 bij strontium.

HOOFDSTUK II.

Bepaling der overgangswaarschijnlijkheden van lijnen van het zinkatoom.

§ 1. Metingen in het tripletsysteem.

Uit de somregel van ORNSTEIN, BURGER en DORGELO (zie voor nadere bijzonderheden aan het einde van deze paragraaf) kunnen de relatieve intensiteiten der lijnen van één triplet met gemeenschappelijk bovenniveau worden afgeleid. Deze intensiteiten verhouden zich als de statistische gewichten van de onderniveaux der lijnen, welke onderniveaux bij de door ons gemeten lijnen steeds de niveaux 4^3P_2 , 4^3P_1 en 4^3P_0 waren met de statistische gewichten 5, 3 en 1. Voor samengestelde tripletten, in ons geval $n^3D_{3,2,1} - 4^3P_{2,1,0}$ overgangen bestaande uit 6 lijnen, kan men met uitgebreidere intensiteitsformules de verhouding der intensiteiten bepalen, waarbij voor de zes lijnen, gerangschikt in volgorde van afnemende golflengte, berekend worden (12):

$$\begin{array}{cccccc}
 {}^3D_1 - {}^3P_2; & {}^3D_2 - {}^3P_2; & {}^3D_3 - {}^3P_2; & {}^3D_1 - {}^3P_1; & {}^3D_2 - {}^3P_1; & {}^3D_1 - {}^3P_0; \\
 1 & 15 & 84 & 15 & 45 & 20
 \end{array}$$

Zelfs bij het laagste ${}^3D_{3,2,1}$ termdrietal, namelijk $4^3D_{3,2,1}$, waarbij de splitsing der drie niveaux het grootst is, is het verschil der uiterste niveaux slechts $8,9 \text{ cm}^{-1}$ (dat is $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ e.V.}$), terwijl de waarde van bijvoorbeeld het laagste der drie niveaux $12997,6 \text{ cm}^{-1}$ ($7,76 \text{ e.V.}$) bedraagt. Het energieverschil der buitenste niveaux van $4^3P_{2,1,0}$, waarvan de afstand in het niveauschema terwille van de duidelijkheid te groot is geteekend, bedraagt $7,06 \cdot 10^{-2} \text{ e.V.}$ Als gevolg van de geringe splitsing der ${}^3D_{3,2,1}$ niveaux was het niet mogelijk de drie lijnen ${}^3D_{3,2,1} - {}^3P_2$ onderling of de twee lijnen ${}^3D_{2,1} - {}^3P_1$ te scheiden, zoodat hier steeds de som der intensiteiten der drie respectievelijk twee lijnen werd gemeten. Er moest dus ook hier weer de verhouding $(1 + 15 + 84) : (15 + 45) : 20 = 5 : 3 : 1$ verwacht worden. De gemeten intensiteiten kwamen zooals later zal

blijken, goed met de theoretisch voorspelde verhoudingen overeen. Daardoor was het mogelijk de intensiteiten van die lijnen van een triplet, welke om de een of andere reden niet gemeten konden worden, te berekenen, mits minstens één lijn van dat triplet was gemeten. Uit de gemeten intensiteitsverhouding in een triplet konden nu met behulp van formule 1 de onderlinge relatieve overgangswaarschijnlijkheden worden bepaald. Voor de samengestelde tripleten hebben we bij de samenvallende lijnen steeds de som der A.g-waarden bepaald, waaruit de afzonderlijke A.g- of A-waarden eventueel berekend kunnen worden.

De eerste metingen in het tripletsysteem werden verricht aan de lijnen van het triplet $5^3S_1-4^3P_{2,1,0}$ met de respectievelijke golflengten van 4811, 4722 en 4680 Å tegelijk met de lijnen van het samengestelde triplet $4^3D_{3,2,1}-4^3P_{2,1,0}$ met golflengten λ 3346, 3303 en 3282 Å. Het gat in de anode had een diameter van 1,5 mm en was gevuld met een mengsel van $MgCO_3$ en ZnO , waarbij de gewichtsverhouding der beide bestanddeelen werd gevarieerd tusschen 50 : 1 en 5 : 1. De stroomsterkte bedroeg bij al deze opnamen 3,5 Amp. Om boogspectra en zwartingsmerken beide bij dezelfde belichtingstijd goed meetbaar en bruikbaar op de fotografische plaat (Ilford Special Rapid, Extra Sensitive 400 H & D) te krijgen, was het noodig bij de boogopnamen het licht te verzwakken. Op de afbeeldende lens werd daartoe een rechthoekig diafragma aangebracht. Wil namelijk het oplossend vermogen van de spectrograaf tengevolge van diafragmeeren niet achteruitgaan, dan moet er voor worden gezorgd, dat de breedte van de lichtbundel, die op het prisma valt, niet verandert. De hoogte, dat is de afmeting in een richting evenwijdig aan de brekende ribbe van het prisma, mag wel veranderd worden. Bij de verschillende mengverhoudingen bleken nu belichtingstijden van 2 en 4 seconden goed te voldoen. Uit 17 opnamen, waarbij de temperatuur varieerde tusschen 4700 en 5800° K, maten we voor de intensiteitsverhouding der lijnen van het triplet 5 : 3,03 : 1,01, terwijl de verhouding in het samengestelde triplet uit 14 opnamen 5 : 3,07 : 0,97 bleek te zijn. Het verband tusschen de relatieve overgangswaarschijnlijkheden in de beide tripleten kon bij deze opnamen bijvoorbeeld worden gelegd door middel van de intensiteitsverhouding der lijnen $5^3S_1-4^3P_0$ λ 4680 Å en

$4^3D_1-4^3P_0$ λ 3282 Å. Het hiermee bepaalde quotiënt $A. g (\lambda 3282) / A. g (\lambda 4680) = 7,88 \pm 0,30$ bleek niet systematisch van de temperatuur af te hangen (zie fig. 2).

De relatieve overgangswaarschijnlijkheden van de lijnen van het triplet $6^3S_1-4^3P_{2,1,0}$ λ 3072, 3036 en 3018 Å werden bepaald ten opzichte van de lijn $4^3D_1-4^3P_0$ λ 3282 Å. Het energieverval der betreffende bovensniveaus bedraagt 0,33 e.V. De stroomsterkte bij deze opnamen bedroeg 5 Amp. en de gewichtsverhouding van $MgCO_3$ en ZnO was hierbij 5 : 1. De CN-band en de $4^3D_1-4^3P_0$ -lijn bleken hier veel te zwart te worden, zoodat wij onze toevlucht moesten nemen tot twee verzwakkers. Wij gebruikten hiervoor glasplaatjes waarop platina was verstoven. De respectievelijke doorlatingen bedroegen bij 4216 en 3282 Å ongeveer 18 en 12 %. Het was niet noodig de doorlatingen absoluut te bepalen, daar de zwartingsmerken in dezelfde opstelling, dus ook met de verzwakkers, werden gemaakt. Met behulp van een dubbelmonochromator met photocel en wisselstroomversterker werd nagegaan, dat de beide verzwakkers in het kleine oppervlaktegebied waar zij gebruikt werden, homogeen waren. De afwijkingen bleken kleiner dan 1 % te zijn. De verzwakkers werden in de spectrograaf vlak voor de plaat en loodrecht op de stralengang geplaatst. Uit 9 opnamen, bij een boogtemperatuur van 5885° K werd $A. g (\lambda 3072) / A. g (\lambda 3282) = 0,224 \pm 0,006$ gevonden. Bij de bepaling van de intensiteitsverhouding der drie tripletlijnen onderling kon tevens nog gebruik worden gemaakt van een aantal opnamen, waarbij de verhouding van $MgCO_3$ en ZnO 10 : 1 en 4 : 1 bedroeg, welke voor nog nader te bespreken lijnen werden gemaakt. De verhouding der twee sterkste lijnen was weer eenvoudig te meten en bleek als resultaat van 30 metingen 5 : 3,27 te zijn. Bij de zwakste lijn λ 3018,3 Å trad echter een complicatie op, daar deze aan beide zijden werd geflankeerd door een ijzerlijn. Deze beide ijzerlijnen met golflengten van 3019,0 en 3018,1 Å werkten storend. Het was echter mogelijk het drietal lijnen te analyseren. Teneinde na te kunnen gaan hoe de in het spectrum optredende ondergrond ter plaatse van de zinklijn verliep, werden eenige opnamen zonder ZnO in de vulling gemaakt.¹⁾ Uit

¹⁾ Dergelijke „blanco” opnamen werden steeds gemaakt om vast te stellen of de te meten lijnen misschien samenvielen met lijnen van andere elementen, zooals bijvoorbeeld Na, Al, Ca, Fe, Si, welke als verontreinigingen in de kool-electroden voorkomen.

19 opnamen kon nu de verhouding tot de sterkste lijn van het triplet worden bepaald als 5 : 1,05, zoodat voor het geheele triplet 5 : 3,27 : 1,05 werd gevonden.

De lijnen van het samengestelde triplet $5^3D_{3,2,1} - 4^3P_{2,1,0}$ λ 2801, 2771 en 2756 Å konden worden gemeten tezamen met de lijnen van het triplet $6^3S_1 - 4^3P_{2,1,0}$. Hierbij was de stroomsterkte 5 Amp., terwijl het gat in de anode, dat hier een diameter van 2 mm had, gevuld was met een mengsel van $MgCO_3$ en ZnO in de gewichtsverhouding 10 : 1. Nu was het hier, evenals bij alle nog verder in het ultraviolet gelegen lijnen, onmogelijk om deze tezamen met de CN-banden op de photographische plaat vast te leggen. De afstand in het spectrum van 4216 tot 2801 Å bedraagt namelijk 24 cm, terwijl de grootste plaatlengte 25 cm bedraagt (de afstand tusschen de uiterste lijnen welke werden gemeten bedroeg 45 cm). Daarom werden bij twee verschillende instellingen van de spectrograaf opnamen van dezelfde boog gemaakt, waarbij de stroomsterkte en de booglengte zoo goed mogelijk constant gehouden werden. De vulling van de anode werd zoo zorgvuldig mogelijk gemengd om veranderingen in de samenstelling van het booggas zooveel mogelijk tegen te gaan. Bij al de op deze manier gemeten temperaturen en overgangswaarschijnlijkheden was het nog een geruststellende omstandigheid, dat de energiever verschillen der betreffende bovenniveaux gering waren, zoodat een eventueel toch optredende temperatuursverandering van het booggas een geringe invloed op de relatieve bezetting van deze niveaux zou hebben. De eenige lijn, die geen moeilijkheden opleverde bij de meting, was hier de lijn $5^3D_{2,1} - 4^3P_1$ λ 2771 Å, welke dan ook is gebruikt om de overgangswaarschijnlijkheden van dit samengestelde triplet te koppelen aan de overgangswaarschijnlijkheden van de reeds gemeten lijnen. Uit 19 opnamen werd de verhouding $A. g (\lambda 2771) / A. g (\lambda 3036) = 7,85 \pm 0,18$ bepaald. De $5^3D_1 - 4^3P_0$ overgang, λ 2756,4 Å, kon niet worden gemeten daar het niet mogelijk was de storing door de sterkere ijzerlijn λ 2756,3 Å te bepalen en te elimineeren. Tengevolge van de groote hoeveelheid $MgCO_3$ die in de vulling aanwezig was, bezat de Mg-ionlijn λ 2802,7 Å een dergelijke groote intensiteit, dat de sterkste component van ons samengestelde triplet, met een golf-

lengte van 2801 Å, op de violette vleugel dezer ionlijn lag. Het intensiteitgolflengteprofiel van opnamen met en zonder ZnO in de anodevulling werd nu bepaald, waarbij de intensiteit logaritmisch werd uitgezet (1). Nu konden de verkregen profielen met en zonder ZnO in de ordinaat-(intensiteits-)richting zoodanig evenwijdig verschoven worden, dat deze profielen buiten de zinklijn samenvielen, terwijl nu onder de zinklijn het verloop van de vleugel der Mg-ionlijn kon worden bepaald. Vervolgens kon de contour van het verkregen oppervlak der lijn weer op de gewone manier worden uitgezet, waarna het oppervlak weer werd geplanimetreerd. De intensiteitsverhouding der twee meetbare lijnen van het samengestelde triplet, welke uit 11 opnamen kon worden bepaald, bleek 5 : 3,11 te zijn.

In bogen met een vulling van MgCO_3 en ZnO in de gewichtsverhouding 4 : 1 bij een stroomsterkte van 5 Amp. was het mogelijk de lijnen van het triplet $7^3\text{S}_1-4^3\text{P}_{2,1,0}$ λ 2712, 2684 en 2671 Å en van het samengestelde triplet $6^3\text{D}_{3,2,1}-4^3\text{P}_{2,1,0}$ λ 2609, 2583 en 2570 Å te meten met betrekking tot de lijnen van het triplet $6^3\text{S}_1-4^3\text{P}_{2,1,0}$. Bij de twee series spectra die werden opgenomen, waren de diameters der gaten in de anode respectievelijk 1,5 en 1 mm, terwijl de temperaturen 4625 en 5100° K bedroegen. Mede daar de temperatuur van de band der gebruikte wolfram bandlamp hoogstens 2800° K mag bedragen, teneinde te snelle verdamping van het bandje te voorkomen, was de zwarting der zwartingsmerken in het ultraviolet bij dezelfde belichtingstijd als voor de boogspectra (12 sec.) te gering, hoewel een veel wijdere spleet werd gebruikt dan voor de spectra. Voor de zwartingsmerken werden bij de beide series van opnamen belichtingstijden van 24 respectievelijk 18 seconden gebruikt. Van het triplet konden alleen de twee sterkste lijnen worden gemeten, daar de zwakste een te geringe zwarting had om goed meetbaar te zijn. De verhouding der twee sterksten werd 9 maal bepaald met als uitkomst 5 : 3,27. In het samengestelde triplet bleek de intensiteitsverhouding 5 : 2,97 : 0,97 te zijn. De verhoudingen $A. g (\lambda 2712) / A. g (\lambda 3018) = 2,48 \pm 0,08$ en $A. g (\lambda 2609) / A. g (\lambda 2712) = 8,77 \pm 0,32$ werden 19 en 18 maal bepaald.

Teneinde de lijnen der beide tripletten $8^3\text{S}_1-4^3\text{P}_{2,1,0}$ λ 2568, 2542 en 2530 Å en $9^3\text{S}_1-4^3\text{P}_{2,1,0}$ λ 2493, 2469 en 2458 Å en de lijnen van het samengestelde triplet $7^3\text{D}_{3,2,1}-4^3\text{P}_{2,1,0}$ λ 2515,

2491 en 2480 Å nog te kunnen meten was het noodig de intensiteit ten opzichte van de ondergrond te vergroten. Daartoe werd alleen ZnO in een gat in de anode van 1,5 mm gebracht. Wanneer men nu geen groot verschil in belichtingstijd wil toelaten dan een factor twee (een nog wijdere spleet van de spectrograaf dan 1,5 mm was niet mogelijk) dan moet dus de belichtingstijd der boogspectra worden opgevoerd. Voor dit doel werd weer gebruik gemaakt van een rechthoekig diafragma. De belichtingstijd kon nu worden gebracht op 20 seconden en die der zwartingsmerken op 40 seconden. De zoo verkregen zwartingsmerken waren nog juist voldoende om bij de kleinste golflengte een bruikbare zwartingskromme te geven. Van het triplet $8^3S_1-4^3P_{2,1,0}$ werd alleen de middelste lijn gemeten. De lijn $8^3S_1-4^3P_2$ was te zwart, terwijl $8^3S_1-4^3P_0$ λ 2530,0 Å gestoord werd door de ijzerlijn 2529,8 Å. De lijnen $9^3S_1-4^3P_1$ λ 2469 Å en $9^3S_1-4^3P_0$ waren beide zwak en vielen op de rand van de plaat, zoodat we deze niet gemeten hebben, temeer daar het wel mogelijk bleek te zijn de lijn $9^3S_1-4^3P_2$ λ 2493 Å te meten, waardoor dus de beide anderen zijn te berekenen ¹⁾. De beide meetbare lijnen $8^3S_1-4^3P_1$ en $9^3S_1-4^3P_2$ zijn gemeten tezamen met de beide lijnen $7^3S_1-4^3P_1$ en $7^3S_1-4^3P_0$, welke laatste tot nog toe niet was gemeten, daar hij te zwak was. Aangevuld met de vroegere metingen van $7^3S_1-4^3P_2$ en $7^3S_1-4^3P_1$ bleek de intensiteitsverhouding in dit triplet 5 : 3,27 : 1,02 te zijn. Bij een temperatuur van 5200° K werd uit 7 spectra bepaald A. g (λ 2543)/A. g (λ 2671) = 1,65 \pm 0,05 en A. g (λ 2493)/A. g (λ 2671) = 1,26 \pm 0,04. Een bepaling van Q voor deze lijnen leverde, ondanks de grootere concentratie van zink in de anodevulling, als grootste waarde 0,16 voor de lijn $7^3S_1-4^3P_0$ λ 2671 Å.

Van het samengestelde triplet $7^3D_{3,2,1}-4^3P_{2,1,0}$ bleek geen enkele lijn meetbaar te zijn, daar ze alle gestoord werden door andere lijnen ¹⁾. $7^3D_{3,2,1}-4^3P_2$ λ 2515,8 Å werd door een zeer sterke lijn gestoord, waarschijnlijk de Si-lijn λ 2515,1 Å. De andere twee werden door de ijzerlijnen λ 2491,4 en 2479,8 Å gestoord. Hoewel dit drietal dus niet gemeten kon worden, is het toch mogelijk een

¹⁾ Het belang van het meten van deze lijnen woog niet op tegen de hoeveelheid werk die hiervoor verricht had moeten worden.

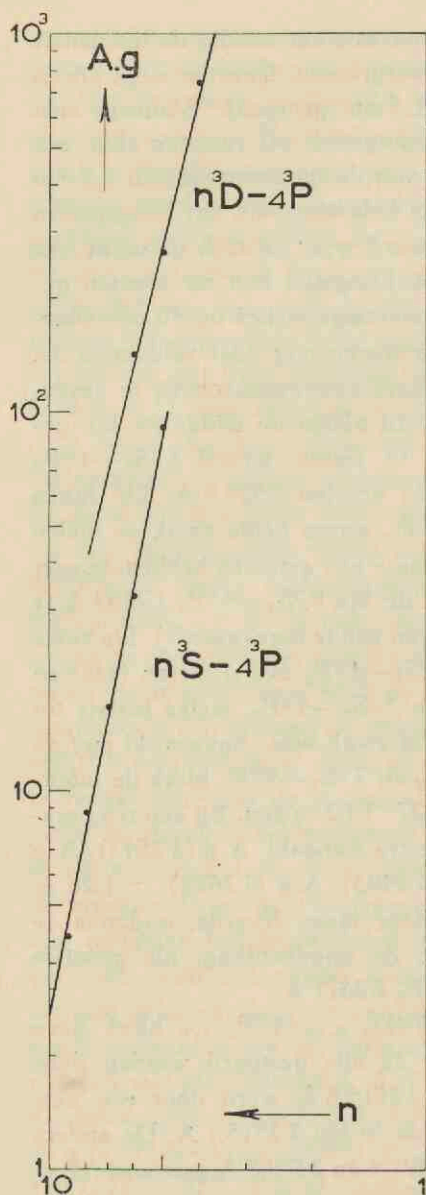


Fig. 3. De A.g-waarden van overeenkomstige lijnen der ${}^3S_1-4{}^3P_{2,1,0}$ en ${}^3D_{3,2,1}-4{}^3P_{2,1,0}$ overgangen als functie van het hoofdquantengetal van het bovenniveau van die overgangen.

bovenste grens voor de overgangswaarschijnlijkheden aan te geven, indien we als maximale intensiteit van de lijnen de intensiteit van de lijn gesommeerd met die van de storende lijn nemen. Zoo vonden we voor $A.g(\lambda 2479)/A.g(\lambda 2493)$ een maximale waarde van 4,4. Wanneer we de A.g-waarden van overeenkomstige lijnen der ${}^3S_1-4{}^3P_{2,1,0}$ overgangen of van overeenkomstige lijnen der ${}^3D_{3,2,1}-4{}^3P_{2,1,0}$ overgangen op dubbellogarithmisch papier uitzetten tegen de hoofdquantengetallen der bovenniveaux der betreffende lijnen, dan liggen de verkregen punten praktisch op een rechte (zie fig. 3).

Als we nu dit procédé volgen voor de A.g-waarden van $4{}^3D_1-4{}^3P_0$, $5{}^3D_1-4{}^3P_0$ en $6{}^3D_1-4{}^3P_0$ en de moed hebben om de A.g-waarde voor de lijn $7{}^3D_1-4{}^3P_0$ door extrapolatie der rechte te bepalen dan vinden we voor

$A.g(\lambda 2479)/A.g(\lambda 2493)$
de waarde 3,3 welke inderdaad beneden het aangegeven maximum blijft.

Ook voor eenige andere lijnen in het tripletsysteem, die op de photographische plaat niet zichtbaar boven de ondergrond uitkwamen, kon een bovenste grens der relatieve overgangswaarschijnlijkheden worden be-

paald. Daartoe bepaalden we de topintensiteit, die de lijn minimaal had moeten hebben om boven de ondergrond zichtbaar te worden en vergeleken deze met de topintensiteit van een lijn, waarvan de relatieve overgangswaarschijnlijkheid reeds was bepaald. De zoo gemajoreerde overgangswaarschijnlijkheden zijn opgenomen in de tabel II in § 4 van dit hoofdstuk.

Aan de hand van de gemeten intensiteitsverhoudingen in de tripletten kunnen we de overeenkomst met de theoretisch voorspelde verhoudingen nagaan. Volgens de somregel van ORNSTEIN, BURGER en DORGELO is de totale intensiteit van alle lijnen, die door overgangen van een fijnstructuurniveau met quantengetallen n , l en j naar alle niveaus met quantengetallen n' , l' en j' met vaste n' en l' ontstaan, bij vaste n en l evenredig met het statistisch gewicht $2j + 1$ van het uitgangsniveau (13). Hierbij wordt aangenomen, dat de aanvangstoestanden zijn aangeslagen evenredig met het statistisch gewicht en dat alle ZEEMAN-componenten van een lijn worden samengenomen. De veronderstelling van evenredige aanslag is bij nauwe multipletten gerechtvaardigd, daar zoowel de aanslagwaarschijnlijkheid als de levensduur slechts afhangt van de eigenfunctie en niet van de spin. Bij wijde multipletten is de koppeling tusschen spin en baanmoment niet klein meer, waardoor de eigenfuncties aanmerkelijk gaan afwijken van die, waarvan men bij de afleiding van de somregel is uitgegaan. Men kan dan nog nagaan of de intensiteiten waarop de v^4 -correctie is toegepast, aan de somregel voldoen (14). Voor samengestelde tripletten worden de intensiteitsverhoudingen bepaald door uitgebreidere intensiteitsregels, welke echter onder dezelfde voorwaarden als de somregel zijn afgeleid. Zooals wij reeds mededeelden moet zoowel voor de tripletten als de samengestelde tripletten de verhouding $5 : 3 : 1$ verwacht worden. In de onderstaande tabel is nu in de vierde kolom de v^4 -correctie op de gevonden intensiteitsverhoudingen toegepast. (Zie tabel op volgende pagina.)

Uit deze tabel blijkt, dat de gemeten intensiteitsverhouding hoogstens 9 % afwijkt van de theoretische, terwijl ook na toepassing van de v^4 -correctie de afwijking hoogstens 9 % bedraagt. Daar de meetfout van de intensiteitsmeting ongeveer 10 % bedraagt, is hier niet na te gaan of de gevonden afwijkingen wezenlijk zijn.

TABEL I.
Intensiteitsverhoudingen in ${}^3S - {}^3P$ en ${}^3D - {}^3P$ tripletten van zink.

Overgang	λ vac. in \AA	I rel.	I rel./ ν^4
$5^3S_1 - 4^3P_2$	4810,5	5	5
$5^3S_1 - 4^3P_1$	4722,1	$3,03 \pm 0,03$	2,81
$5^3S_1 - 4^3P_0$	4680,1	$1,01 \pm 0,02$	0,91
$6^3S_1 - 4^3P_2$	3072,0	5	5
$6^3S_1 - 4^3P_1$	3035,7	$3,27 \pm 0,06$	3,13
$6^3S_1 - 4^3P_0$	3018,3	$1,05 \pm 0,02$	0,99
$7^3S_1 - 4^3P_2$	2712,4	5	5
$7^3S_1 - 4^3P_1$	2684,1	$3,27 \pm 0,06$	3,16
$7^3S_1 - 4^3P_0$	2670,5	$1,02 \pm 0,03$	0,96
$4^3D_{3,2,1} - 4^3P_2$	3346	5	5
$4^3D_{2,1} - 4^3P_1$	3303	$3,08 \pm 0,04$	2,92
$4^3D_1 - 4^3P_0$	3282,3	$0,98 \pm 0,02$	0,91
$5^3D_{3,2,1} - 4^3P_2$	2801	5	5
$5^3D_{2,1} - 4^3P_1$	2771	$3,11 \pm 0,17$	2,99
$5^3D_1 - 4^3P_0$	2756,4		
$6^3D_{3,2,1} - 4^3P_2$	2609	5	5
$6^3D_{2,1} - 4^3P_1$	2582	$2,98 \pm 0,07$	2,87
$6^3D_1 - 4^3P_0$	2569,8	$0,98 \pm 0,04$	0,93

§ 2. *Metingen in het singuletsysteem.*

De eerste lijn, die we in het singuletsysteem gemeten hebben was $4^1D_2 - 4^1P_1$ met een golflengte van 6362 \AA in verhouding tot de lijnen van het triplet $5^3S_1 - 4^3P_{2,1,0}$. Bij een stroomsterkte van 5 Amp. en een mengverhouding van MgCO_3 en ZnO variërend tusschen 20 : 1 en 5 : 1 (diameter van het gat in de anode 1,5 mm) was de belichtingstijd 2 seconden. De gebruikte plaatsoort was hier Ilford Special Rapid Panchromatic. Daar de te meten lijn vrij zwak was en we de belichtingstijd en de concentratie niet op konden voeren, daar dan de CN-banden en de tripletlijnen te sterk werden, werd bij een volgende serie opnamen een rood filter voor de spleet van de spectrograaf geplaatst, waardoor de belichtingstijd verdubbeld kon worden en de lijnen beter te meten waren. De temperaturen bij deze opnamen varieerden tusschen 5000 en 6000° K. Het energiever- schil der bovenniveaux van de singulelijn en de tripletlijnen

bedroeg 1,09 e.V. Uit 10 opnamen werd als eindresultaat $A.g(\lambda 6362)/A.g(\lambda 4680) = 3,97 \pm 0,16$ bepaald. Ook hier was van een systematisch verband tusschen deze verhouding en de temperatuur geen sprake (zie fig. 4).

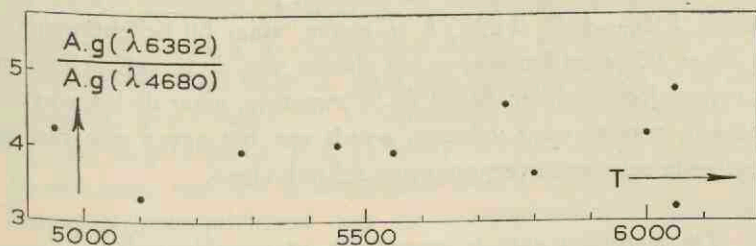


Fig. 4. De verhouding van de A.g-waarden van de overgangen $4^1D_2-4^1P_1$ $\lambda 6362 \text{ \AA}$ en $5^3S_1-4^3P_0$ $\lambda 4680 \text{ \AA}$ uitgezet tegen de temperatuur.

De lijn $5^1D_2-4^1P_1$ $\lambda 4630 \text{ \AA}$ werd gemeten ten opzichte van $4^1D_2-4^1P_1$. Daar de lijn zeer zwak was, werd een mengsel van $MgCO_3$ en ZnO in de verhouding 1 : 1 gebruikt in een gat van 2 mm diameter. Het bleek toen nog noodig te zijn de lijn $4^1D_2-4^1P_1$ relatief te verzwakken met behulp van een flauw filter, voor de spleet van de spectrograaf geplaatst, waarna de CN-banden nog moesten worden verzwakt met een platinaverzwakker met een doorlating van 16,5 %, welke weer in de spectrograaf voor de photographische plaat werd aangebracht. De verhouding $A.g(\lambda 4630)/A.g(\lambda 6362)$, welke uit 21 opnamen werd bepaald, was $(7,08 \pm 0,17) 10^{-2}$.

De volgende lijn uit deze serie, $6^1D_2-4^1P_1$ $\lambda 4112 \text{ \AA}$ valt juist in de CN-bandsequentie $\lambda 4216 \text{ \AA}$ etc. en was hierin niet te zien, zoodat alleen een bovenste grens voor de relatieve overgangswaarschijnlijkheid kon worden gegeven.

In de $1S_0-4^1P_1$ serie komt de eerste overgang $5^1S_0-4^1P_1$ met een golflengte van 11055 \AA niet voor meting in aanmerking, terwijl reeds direct bleek dat $6^1S_0-4^1P_1$ $\lambda 5182 \text{ \AA}$ zeer zwak was. Om deze te kunnen bepalen ten opzichte van een gemeten lijn, hebben we dan ook een andere zwakke lijn, namelijk de reeds hiervoor besproken overgang $5^1D_2-4^1P_1$ $\lambda 4630 \text{ \AA}$ gebruikt. In een gat van 1,5 mm diameter in de anode werd weer alleen ZnO gebracht. Bij een stroomsterkte van 5 Amp. en een belichtingstijd van 30 seconden

was de lijn juist meetbaar, terwijl de lijn 4630 Å reeds groote zwarting (85 %) had. Als gemiddelde uit 5 opnamen vonden we bij een boogtemperatuur van 5525° K: $A.g(\lambda 5182)/A.g(\lambda 4630) = 0,41 \pm 0,02$.

Met dezelfde boog hebben we getracht de volgende lijn der serie namelijk $7^1S_0 - 4^1P_1$ λ 4293 Å te meten, maar bij belichtingstijden van 60 en 90 seconden was er ter plaatse van de te verwachten lijn wel een ondergrond van 40 tot 70 % zwarting, maar de lijn was niet zichtbaar, zoodat weer volstaan wordt met het geven van een gemajoreerde relatieve overgangswaarschijnlijkheid.

§ 3. *De metingen aan de resonantie-intercombinatielij.*

De eerste bepalingen van de relatieve overgangswaarschijnlijkheid der resonantie-intercombinatielij $4^3P_1 - 4^1S_0$ λ 3075,90 Å werden uitgevoerd tezamen met de metingen aan de lijnen van het triplet $5^3S_1 - 4^3P_{2,1,0}$ en van het samengestelde triplet $4^3D_{3,2,1} - 4^3P_{2,1,0}$, zoodals die beschreven zijn aan het begin van § 1. Uit opnamen zonder ZnO in de anodevulling bleek, dat de lijn ernstig werd gestoord door een ijzerlijn met een golflengte van 3075,92 Å. De storing, die hierdoor werd veroorzaakt zouden we kunnen bepalen, indien er een ijzerlijn te vinden was met een intensiteit die, onafhankelijk van de temperatuur, steeds evenredig was met die der storende lijn. Een dergelijke evenredigheid is te verwachten bij twee lijnen afkomstig van hetzelfde niveau of van practisch even hoog gelegen niveaux. De ijzerlijn λ 3067 Å bleek voor dit doel geschikt te zijn. (Bij een ionisatieniveau van ongeveer 48000 cm^{-1} geeft LAPORTE voor de bovenniveaux der beide lijnen 40231,1 en $39969,6 \text{ cm}^{-1}$ (15)). Uit 6 opnamen zonder ZnO bij verschillende temperaturen bleek $I(\lambda 3076)/I(\lambda 3067) = 0,70 \pm 0,04$ te zijn.

Met behulp van deze verhouding kon nu de intensiteit der storende lijn worden bepaald en vervolgens van de gemeten som der intensiteiten worden afgetrokken. De intensiteit, die moest worden afgetrokken, varieerde tusschen 10 en 80 % van de oorspronkelijke totale intensiteit. Het onderniveau der resonantie-intercombinatielij is het grondniveau van het atoom zoodat de concentratie der zinkatomen in het booggas, met het oog op storende zelfabsorptie, niet

te hoog mocht worden opgevoerd. Op deze wijze kon de nauwkeurigheid der meting dus niet worden opgevoerd. De relatieve overgangswaarschijnlijkheid werd bepaald ten opzichte van de lijn $5^3S_1-4^3P_0$ λ 4680 Å. Het energieverschil der bovenniveaux der beide lijnen bedraagt 2,62 e.V. Tengevolge van dit groote verschil is de resulterende waarde voor de overgangswaarschijnlijkheid erg gevoelig voor fouten in de temperatuurmeting. Een fout van 150° bij een temperatuur van 5000° K geeft een fout van 20 % in de A. g.-verhouding. We vonden uit 17 opnamen bij een veldsterkte van 25 V/cm: $A. g (\lambda 3076)/A. g (\lambda 4680) = (2,41 \pm 0,24) 10^{-3}$.

In een boog met een stroomsterkte van 3 Amp. hebben we de overgangswaarschijnlijkheid van de resonantie-intercombinatielijngemeten ten opzichte van $6^3S_1-4^3P_2$ met een golflengte van 3072 Å. De mengverhouding van $MgCO_3$ en ZnO was hierbij 9 : 1 en de boring in de anode had een diameter van 1 mm. De intensiteit van λ 3076 Å was ongeveer 10 maal zoo groot als die van λ 3072 Å. Teneinde beide lijnen goed te kunnen meten werd een kwartspaatje voor de spleet van de spectrograaf geplaatst, waarvan de onderste helft bedekt was met verstoven platina (doorlating 7 %). De eene lijn werd nu in het bovenste, onverzwakte deel van het spectrum, de andere in het verzwakte deel gemeten. Storing door het intensiteitsverloop over de lengte van de boog werd tegengegaan door het vergrooten van de afbeelding van de boog. Deze afbeelding had een vergrooting van 4 maal. De totale hoogte van de spleet was 3 mm. Ook bij deze opnamen moest de storende ijzerlijn weer op de beschreven manier worden geëlimineerd. Uit 4 opnamen bij een temperatuur van 5170° K en een veldsterkte van 28 V/cm werd bepaald: $A. g (\lambda 3076)/A. g (\lambda 3072) = (1,36 \pm 0,16) 10^{-3}$. Met behulp van de reeds gemeten relatieve overgangswaarschijnlijkheden volgt hieruit: $A. g (\lambda 3076)/A. g (\lambda 4680) = 2,40 10^{-3}$. De frappante overeenstemming met het vroegere resultaat zal wel voor een deel toevallig zijn.

Wij hebben getracht de storende ijzerlijn geheel te doen verdwijnen of althans sterk te verzwakken. Dit bracht ons er toe de koolboog gedeeltelijk te verlaten. Als anode werd een koperstaaf met een diameter van 7 mm gebruikt. De kathode was weer een koolstaaf (met een diameter van 8 mm) welke in tegenstelling met

vroeger thans de onderste electrode was. Indien n.l. de koperstaaf als kathode werd gebruikt brandde de boog zeer onrustig. Het gat in de kathode had een diameter van 5 mm en was gevuld met een mengsel van MgO en ZnO in de verhouding 40:1. De stroomsterkte was 5 Amp. en de veldsterkte in de boog bedroeg 25 V/cm. Uit 5 opnamen zonder ZnO, onder gelijke omstandigheden, bleek dat de ijzerlijn λ 3067 Å niet zichtbaar was, zoodat de topintensiteit van deze lijn beneden de drempelwaarde van de photographische plaat moest liggen. De topintensiteit der storende ijzerlijn zal dus hoogstens het 7/10de deel hiervan bedragen. De topintensiteit van de resonantie-intercombinatielijns vermeerderd met de eventuele storing was ongeveer 33 maal grooter dan de drempelwaarde, zoodat de eventuele storing een invloed van maximaal $2\frac{1}{2}$ % kon hebben op het eindresultaat. De relatieve overgangswaarschijnlijkheid werd bepaald ten opzichte van de tripletcomponent $5^3S_1-4^3P_2$ λ 4811 Å. De belichtingstijd bedroeg 2 seconden. De boog brandde niet rustig, zoodat er slechts 3 opnamen konden worden gebruikt, waarbij de boog gedurende de belichting voldoende had stilgestaan. Uit deze 3 opnamen van 5325, 5300 en 5150° K werd voor de verhouding A.g (λ 4811)/A.g (λ 3076) respectievelijk 1815, 1865 en 2085 gevonden, dus gemiddeld 1922. Hieruit kon worden berekend, dat $A.g(\lambda 3076)/A.g(\lambda 4680) = 2,66 \cdot 10^{-3}$ is.

Voor deze laatste verhouding hebben we dus gevonden:

Uit 17 opnamen bij

$$3,5 \text{ Amp. } 25 \text{ V/cm en } 4700^\circ \text{ K} \leq T \leq 5800^\circ \text{ K} : 2,41 \cdot 10^{-3}$$

Uit 4 opnamen bij

$$3 \text{ Amp. } 28 \text{ V/cm en } 5170^\circ \text{ K} : 2,40 \cdot 10^{-3}$$

Uit 3 opnamen bij

$$5 \text{ Amp. } 25 \text{ V/cm en } 5150^\circ \text{ K} \leq T \leq 5325^\circ \text{ K} : 2,66 \cdot 10^{-3}$$

We hebben als uiteindelijke waarde voor de verhouding het gemiddelde van deze 24 genomen: $2,44 \cdot 10^{-3}$.

§ 4. Resultaten.

De resultaten der in de vorige paragrafen besproken metingen zijn samengevat in tabel II. De A.g-waarden (eventueel de som der A.g-waarden) voor de verschillende overgangen zijn alle be-

TABEL II.

Relatieve overgangswaarschijnlijkheden van zink-atoomlijnen.

Overgang	λ vac. in \AA	g	(Σ) A.g.	Aantal metingen
$5^3S_1 - 4^3P_2$	4810,5	3	511	17
$5^3S_1 - 4^3P_1$	4722,1	3	304	17
$5^3S_1 - 4^3P_0$	4680,1	3	100	17
$6^3S_1 - 4^3P_2$	3072,0	3	176,5	9
$6^3S_1 - 4^3P_1$	3035,7	3	114	30
$6^3S_1 - 4^3P_0$	3018,3	3	36,5	19
$7^3S_1 - 4^3P_2$	2712,4	3	90,5	19
$7^3S_1 - 4^3P_1$	2684,1	3	58,6	9
$7^3S_1 - 4^3P_0$	2670,5	3	18,2	9
$8^3S_1 - 4^3P_2$	2567,8	3	(48,6)	
$8^3S_1 - 4^3P_1$	2542,3	3	30	7
$8^3S_1 - 4^3P_0$	2530,0	3	(9,6)	
$9^3S_1 - 4^3P_2$	2493,3	3	23	
$9^3S_1 - 4^3P_1$	2469,3	3	(14)	7
$9^3S_1 - 4^3P_0$	2457,8	3	(4,5)	
$4^3D_{3,2,1} - 4^3P_2$	3346	7,5,3	4140	14
$4^3D_{2,1} - 4^3P_1$	3303	5,3	2500	14
$4^3D_1 - 4^3P_0$	3282,3	3	896	19
$5^3D_{3,2,1} - 4^3P_2$	2801	7,5,3	1450	11
$5^3D_{2,1} - 4^3P_1$	2771	5,3	896	19
$5^3D_1 - 4^2P_0$	2756,4	3	(286)	
$6^3D_{3,2,1} - 4^3P_2$	2609	7,5,3	795	18
$6^3D_{2,1} - 4^3P_1$	2583	5,3	468	8
$6^3D_1 - 4^3P_0$	2569,8	3	152	10
$7^3D_{3,2,1} - 4^3P_2$	2515	7,5,3	< 500	
$7^3D_{2,1} - 4^3P_1$	2491	5,3	< 300	
$7^3D_1 - 4^3P_0$	2479,7	3	< 100	
$6^1S_0 - 4^1P_1$	5182,0	1	11,4	5
$7^1S_0 - 4^1P_1$	4292,9	1	< 2	
$4^1D_2 - 4^1P_1$	6362,4	5	397	10
$5^1D_2 - 4^1P_1$	4629,9	5	28,1	21
$6^1D_2 - 4^1P_1$	4113,0	5	< 10	
$4^3P_1 - 4^1S_0$	3075,9	3	0,244	24

trokken op de A .g-waarde van $5^3S_1-4^3P_0$, welke gelijk aan 100 is gesteld. De tusschen haakjes geplaatste getallen zijn verkregen door toepassing van de intensiteitsregels voor tripletten of samengestelde tripletten.

Wanneer we de absolute overgangswaarschijnlijkheid der resonantie-intercombinatielijn kennen, kunnen we de absolute overgangswaarschijnlijkheden der gemeten lijnen berekenen. De bepaling van de absolute waarde voor de intercombinatielijn is langs twee verschillende wegen mogelijk, welke helaas niet hetzelfde resultaat geven. Uit metingen met behulp van een absorptiemethode bepaalde W. BILLETER voor de lijn de waarde (16): $3,79 \cdot 10^4 \text{ sec.}^{-1}$)

terwijl daarentegen P. SOLEILLET (17) uit het door BILLETER verkregen materiaal de waarde $4,76 \cdot 10^4 \text{ sec.}^{-1}$

berekende. Voor de resonantielijn $4^1P_1-4^1S_0$ $2138,6 \text{ \AA}$ vond J. AUSLÄNDER (18), eveneens met behulp van een absorptiemethode, de waarde $4,3810^8 \text{ sec.}^{-1}$, waaruit met de door A. FILLIPOV (door middel van metingen der anomale dispersie) gevonden verhouding der beide A -waarden, $A(\text{res})/A(\text{int}) = 15000$ (19), volgt $A(\text{int}) = 2,92 \cdot 10^4 \text{ sec.}^{-1}$

Indien we echter, evenals W. PROKOFJEW (20), aannemen dat de oscillatorsterkte f der resonantielijn gelijk is aan 1,19, omdat dit bij de analoge elementen Cd en Hg het geval is, dan volgt daaruit $A(\text{res}) = 5,73 \cdot 10^8 \text{ sec.}^{-1}$. Met de verhouding 15000 komen we dan tot $A(\text{int}) = 3,81 \cdot 10^4 \text{ sec.}^{-1}$

Door H. C. WOLFE (21) en G. W. KING en J. H. V. VLECK (22) is de verhouding $A(\text{res})/A(\text{int})$ berekend. Zij vonden resp. 13500 en 14100. Met deze waarden, uitgaande van $A(\text{res}) = 4,38 \cdot 10^8 \text{ sec.}^{-1}$ volgt dan $A(\text{int}) = 3,24 \cdot 10^4 \text{ sec.}^{-1}$

en $3,11 \cdot 10^4 \text{ sec.}^{-1}$

en uit $A(\text{res}) = 5,73 \cdot 10^8 \text{ sec.}^{-1}$ volgt $A(\text{int}) = 4,24 \cdot 10^4 \text{ sec.}^{-1}$

en $4,06 \cdot 10^4 \text{ sec.}^{-1}$

Als absolute waarde van de overgangswaarschijnlijkheid der reso-

1) Indien we deze waarde bij de bepaling van het gemiddelde niet meerekenen vinden we $3,73 \cdot 10^4 \text{ sec.}^{-1}$

nantie-intercombinatielijnen hebben we het gemiddelde der 8 genoemde waarden: $3,74 \cdot 10^4 \text{ sec.}^{-1}$ genomen. Hieruit volgt $A.g(\text{int}) = 1,12 \cdot 10^5 \text{ sec.}^{-1}$. De in de tabel opgegeven relatieve A.g-waarden moeten dus met de factor $\frac{1,12 \cdot 10^5}{0,244} = 4,6 \cdot 10^5$ worden vermenigvuldigd om de absolute A.g-waarden te verkrijgen.

Op grond hiervan werden voor de belangrijkste niveaus de onderstaande gemiddelde natuurlijke levensduren berekend:

5^3S_1	$7,1 \cdot 10^{-9} \text{ sec.}$	$4^3D_1, 4^3D_2 \text{ en } 4^3D_3$	$4,4 \cdot 10^{-9} \text{ sec.}$
6^3S_1	$19,8 \cdot 10^{-9} \text{ „}$	$5^3D_1, 5^3D_2 \text{ en } 5^3D_3$	$12,4 \cdot 10^{-9} \text{ „}$
7^3S_1	$39 \cdot 10^{-9} \text{ „}$	$6^3D_1, 6^3D_2 \text{ en } 6^3D_3$	$22,5 \cdot 10^{-9} \text{ „}$
6^1S_0	$188 \cdot 10^{-9} \text{ „}$	4^1D_2	$27 \cdot 10^{-9} \text{ „}$

Deze gemiddelde natuurlijke levensduren verschillen zeer veel met die, welke door H. BRUCK zijn gemeten met behulp van een atoomstraal, welke door een electronenstraal, loodrecht op de atoomstraal, werd aangeslagen (23).

BRUCK vond o.a.:

5^3S_1	$< 10^{-7} \text{ sec.}$	$4^3D_1, 4^3D_2 \text{ en } 4^3D_3$	10^{-5} sec.
6^3S_1	10^{-6} „	$5^3D_1, 5^3D_2 \text{ en } 5^3D_3$	$10^{-5} - 10^{-6} \text{ „}$
		$6^3D_1, 6^3D_2 \text{ en } 6^3D_3$	$10^{-5} - 10^{-6} \text{ „}$
		4^1D_2	$< 10^{-6} \text{ „}$

Reeds uit de opgave der resultaten is het duidelijk, dat deze metingen tengevolge van het kleine effect dat werd gemeten, onnauwkeurig zijn, terwijl bovendien bij dit soort metingen de kans op systematische fouten door overgangen vanuit hogere niveaus niet is uitgesloten.

Tengevolge van de beknoptheid van het artikel, waarin deze metingen zijn neergelegd, was een bestudeering van de eventueel opgetreden fouten echter niet mogelijk.

HOOFDSTUK III.

Bepaling der relatieve waarschijnlijkheden van overgangen in het tripletsysteem van het calcium- en het strontiumatoom ¹⁾).

§ 1. *De metingen in het tripletsysteem van calcium.*

Daar Ca als verontreiniging in de koolstaven voorkomt, was het zeer goed denkbaar, dat reeds zonder toevoeging van een calcium-zout aan de anodevulling eenige tripletlijnen van dit element te meten zouden zijn. Daar echter met een betrekkelijk lage temperatuur van het booggas gewerkt moest worden, konden we toch niet volstaan met een gewone koolboog. Als electroden werden koolstaven gebruikt met een diameter van 8 mm, waarbij in de onderste (positieve pool) een gat van 5 mm diameter werd geboord, welk gat met een mengsel van CuSO_4 en KCl in de gewichtsverhouding 30 : 70 werd gevuld. De boog, welke, evenals bij alle andere opnamen van calcium en strontium, bedreven werd met een gelijkstroom van 5 Amp., brandde vrij rustig. Onder deze omstandigheden lagen de gevonden waarden voor de temperatuur, die hier uit de koperlijnen werd bepaald, bij ongeveer 4000°K . Inderdaad waren in de spectra van deze boog eenige calciumlijnen meetbaar, namelijk de lijnen van het triplet $5^3\text{S}_1-4^3\text{P}_{2,1,0}$ met golflengten van 6162, 6122 en 6103 Å en van het samengestelde triplet $4^3\text{D}_{3,2,1}-4^3\text{P}_{2,1,0}$ λ 4455, 4435 en 4425 Å. We hebben niet langs directe weg nagegaan of de genoemde lijnen door andere werden gestoord, omdat we geen zuivere koolstaven ter beschikking hadden, terwijl het ook niet mogelijk is gebleken de gebruikte koolstaven op de één of andere eenvoudige manier te zuiveren. Aan de hand van golflengtetabellen bleek, dat er redenen waren om een dergelijke storing, in het bijzonder door ijzerlijnen, te vreezen. Teneinde een oppervlakkige indruk te krijgen van de sterkte van deze eventueel storende ijzer-

¹⁾ Het is mij een genoegen op deze plaats dank te brengen aan Mej. M. J. DE BONT en TH. H. V. D. BROEK voor de nauwgezette wijze, waarop zij de metingen aan calcium en strontium hebben verricht.

lijnen werden zij in een spectrum van een ijzerboog vergeleken met andere ijzerlijnen, welke ook in onze spectra zichtbaar waren. Het resultaat van deze vergelijking was gelukkig gunstig want de eventueel storende lijnen bleken zeer zwak te zijn. Overigens waren wij ons wel bewust van het feit, dat hier conclusies werden getrokken over de sterkte van lijnen onder aanslagcondities, die afweken van de naderhand door ons gebruikte. Achteraf kon tevens, aan de hand van de theoretische intensiteitsverhouding der tripletcomponenten, welke ook hier weer vrij goed uitkwam, worden vastgesteld, dat de storing door andere lijnen zeer gering moest zijn. De meting der intensiteiten van de lijnen van het triplet $5^3S_1-4^3P_{2,1,0}$ werd ernstig belemmerd door in dat golflengtegebied optredende banden, waarvan de intensiteit als functie van de golflengte een zeer stijl verloop had. De lijn $\lambda 6162 \text{ \AA}$ viel juist op de plaats van de grootste intensiteit der banden, terwijl de lijn $\lambda 6103 \text{ \AA}$ in het gebied der lage intensiteit lag. Bij het toevoegen van een calciumzout aan de anodevulling, CaO of CaF₂, werd de situatie slechter daar de intensiteit der banden ook toenam. Wij meenden aanvankelijk deze banden te kunnen toeschrijven aan CaCl, doch verwijdering van alle Cl uit de anodevulling (K₂SO₄ inplaats van KCl) gaf geen groote verbetering. Ook de banden van CaO bleken niet in aanmerking te kunnen komen (24).

De middelste lijn $\lambda 6122 \text{ \AA}$ kon het nauwkeurigste gemeten worden, omdat we hier de vermoedelijk monotoon dalende intensiteit der banden het beste konden bepalen. We hebben deze lijn dan ook gebruikt bij het berekenen der relatieve overgangswaarschijnlijkheden ten opzichte van het samengestelde triplet. Dit samengestelde triplet, waarvan de lijnen op een practisch constante ondergrond van ongeveer 40 % zwarting lagen, kon goed gemeten worden. In het triplet vonden we de intensiteitsverhouding $(5,16 \pm 0,15) : 3 : (1,04 \pm 0,11)$ (uit 10 resp. 6 opnamen) en in het samengestelde triplet, waaraan nog metingen onder andere omstandigheden zijn verricht, $(5,28 \pm 0,09) : 3 : (1,01 \pm 0,02)$ (uit 19 resp. 16 opnamen). De verhouding $A. g (\lambda 6122) / A. g (\lambda 4435) = 0,225 \pm 0,012$ werd 15 maal bepaald.

Het tweede en derde triplet in de scherpe nevenserie $6^3S_1-4^3P_{2,1,0}$ $\lambda 3974, 3957$ en 3949 \AA en $7^3S_1-4^3P_{2,1,0}$ $\lambda 3488, 3478$ en 3469 \AA konden gemeten worden ten opzichte van $4^3D_{3,2,1}-$

$4^3P_{2,1,0}$, wanneer een mengsel van $CuSO_4$, KCl en CaF_2 werd gebruikt met mengverhouding 35 : 65 : 3. De lijnen van het tweede triplet waren weliswaar op een ondergrond van ongeveer 10 % zwarting gelegen, maar deze grond liep vrijwel horizontaal. Uit de vorige opnamen, met Ca alleen als verontreiniging, kon worden afgeleid, dat er geen storing van andere lijnen te verwachten was. De intensiteitsverhouding der lijnen, welke 16 maal werd gemeten, bleek $(5,08 \pm 0,09) : 3 : (0,94 \pm 0,02)$ te zijn. De waarde van Q (vgl. § 4 Hoofdstuk I) varieerde hier van 0,05 tot 0,25 voor de sterkste lijn. Eenige invloed van zelfabsorptie viel niet te bespeuren. Van het triplet $7^3S_1-4^3P_{2,1,0}$ werd alleen de sterkste component gemeten, wat geen moeilijkheden opleverde. De middelste lijn werd zeer sterk door een ijzerlijn gestoord, terwijl de laatste lijn hier veel te zwak was ten opzichte van de ondergrond. Door toevoeging van calciumzout aan de anodevulling zou het wel mogelijk zijn geweest deze te meten, maar dan hadden we alleen de verhouding tot de sterkste tripletlijn kunnen meten, welke echter weinig verschillen zal van de theoretische verhouding. Van het samengestelde triplet werd in deze reeks van opnamen alleen de zwakste lijn ($\lambda 4425 \text{ \AA}$) gemeten, waarbij een platinaverzwakker met een doorlating van 19 % in de spectrograaf voor de photographische plaat moest worden geplaatst. De kleinste waarde van Q uit de 12 gemaakte opnamen bedroeg voor deze lijn 0,16, terwijl de grootste waarde 0,73 was. Het gemeten quotiënt $A. g (\lambda 4425) / A. g (\lambda 3957)$ zou dus in geval van storende zelfabsorptie bij $Q = 0,16$ zijn grootste en bij $Q = 0,73$ zijn kleinste waarde gehad moeten hebben. Nu vonden we respectievelijk 4,91 en 4,75, terwijl het gemiddelde uit onze 12 opnamen $5,28 \pm 0,23$ bleek te zijn, zoodat we meenen dat de lijn geen storing door zelfabsorptie heeft ondervonden. Uit 10 opnamen kon voor de verhouding $A. g (\lambda 3488) / A. g (\lambda 3957)$ de waarde $0,69 \pm 0,03$ worden berekend.

Het samengestelde triplet $5^3D_{3,2,1}-4^3P_{2,1,0}$ $\lambda 3645, 3631$ en 3624 \AA werd gemeten ten opzichte van de lijn $6^3S_1-4^3P_1$ $\lambda 3957 \text{ \AA}$. Dit geschiedde in bogen met een anodevulling bestaande uit $CuSO_4$, KCl , $SrCl_2$ en CaF_2 in de verhouding 30 : 70 : $\frac{1}{2} : \frac{1}{2}$ en met een vulling met $CuSO_4$, KCl en CaF_2 in de verhouding 35 : 65 : 3. Van de eerste hoog werd de axiale elektrische veldsterkte bepaald, welke 14 Volt/cm bedroeg. De middelste lijn kon weer niet worden ge-

meten, wegens storing door de sterkere ijzerlijn $\lambda 3631,4 \text{ \AA}$. Voor de intensiteitsverhouding der beide uiterste lijnen werd uit 10 opnamen $5 : (0,97 \pm 0,03)$ bepaald. De verhouding $A. g (\lambda 3624) / A. g (\lambda 3957)$ werd 22 maal gemeten met als eindresultaat: $2,38 \pm 0,07$.

§ 2. De metingen in het tripletsysteem van strontium.

De lijnen van het tripletsysteem van strontium konden slechts met moeite alle ten opzichte van elkaar worden gemeten. De vullingen bestaande uit CuSO_4 , KCl en SrCl_2 zijn dan ook vaak gewijzigd. De verhouding van CuSO_4 en KCl was meestal $35 : 65$ en soms $30 : 70$, terwijl het gewichtspercentage SrCl_2 , op één uitzondering na, die nog behandeld zal worden, $\frac{1}{4}$ of $\frac{1}{2}$ bedroeg. De kolen hadden aanvankelijk een diameter van 8 mm en een boring van 5 mm, doch toen deze niet meer voorradig waren, zijn verder kolen van 7 mm gebruikt met een gat van 4,5 tot 5 mm diameter.

In deze bogen konden de lijnen van het triplet $6^3\text{S}_1 - 5^3\text{P}_{2,1,0}$ met golflengten van 7070, 6878 en 6791 \AA worden gemeten tezamen met de lijnen $\lambda 4438$, 4362 en 4326 \AA van het triplet $7^3\text{S}_1 - 5^3\text{P}_{2,1,0}$. De intensiteitsverhouding der lijnen van het eerstgenoemde triplet: $(4,57 \pm 0,10) : (2,73 \pm 0,06) : 1$, kon 15 maal goed worden gemeten. Van het tweede triplet werden alleen de twee sterkste componenten gemeten, daar de zwakste lijn gestoord werd door de veel sterkere ijzerlijn $\lambda 4325,7 \text{ \AA}$. Hun intensiteitsverhouding bleek $1,56 \pm 0,04$ te zijn. Uit 12 opnamen volgde voor de verhouding $A. g (\lambda 6791) / A. g (\lambda 4362)$ de waarde $1,79 \pm 0,10$.

Teneinde nu ook de lijnen van het volgende triplet $8^3\text{S}_1 - 5^3\text{P}_{2,1,0}$ $\lambda 3865$, 3807 en 3780 \AA te kunnen meten bleek het noodig te zijn de hoeveelheid SrCl_2 in de vulling op te voeren tot 5%. In dat geval waren de twee sterkste lijnen goed boven de optredende ondergrond zichtbaar maar de zwakste lijn was nog niet te meten. Onze temperatuurmeting met behulp van de koperlijnen werd nu echter in gevaar gebracht daar de koperlijn $\lambda 5153 \text{ \AA}$, welke bij de andere opnamen goed meetbaar was, thans zeer sterk werd gestoord door de dichtbij gelegen strontium-atoomlijn $\lambda 5156 \text{ \AA}$. Voor de temperatuur hebben we hier de waarde genomen van een overigens identieke boog, waarin echter de 5% SrCl_2 in de vulling werd vervangen door 5% CaF_2 . Uit 12 opnamen van deze boog volgde een

gemiddelde temperatuur van 3880°K . Deze temperatuur werd nu gebruikt om de verhouding $A.g(\lambda 4362)/A.g(\lambda 3807)$ te bepalen. Wegens het geringe energieverval (0,41 e.V) der bovenniveaux der lijnen, zou een eventuele fout van bijvoorbeeld 400°K een afwijking van 10 % van de gevonden waarde $1,55 \pm 0,05$ veroorzaken. De intensiteitsverhouding der beide tripletlijnen, bepaald uit 12 opnamen, was $1,57 \pm 0,08$. Op deze plaat waren de lijnen van het samengestelde triplet $5^3D_{3,2,1} - 5^3P_{2,1,0}$ ca. 4874 \AA en 4832 \AA , hoewel zij vrij zwart waren, ook nog meetbaar. De intensiteitsverhouding, gemiddeld uit 10 opnamen, welke theoretisch 3 moest zijn, bleek echter 1,98 te zijn. De gemiddelde waarde van Q voor de sterkste lijn was 2,9, zoodat hier storende zelfabsorptie aanwezig moest zijn. (Bij „volledige” zelfabsorptie moet de verhouding $\sqrt{3} = 1,73$ worden verwacht). Een bepaling van de intensiteitsverhouding der beide lijnen gelukte echter wel in een boog met $\frac{1}{2} \% \text{ SrCl}_2$. Hier werd uit 4 opnamen de waarde $2,92 \pm 0,10$ gevonden. De derde en sterkste component van dit samengestelde triplet, zelf uit 3 lijnen bestaande met een gemiddelde golflengte van ongeveer 4967 \AA , kon niet worden gemeten wegens de ter plaatse zeer onregelmatige gedaante van de optredende ondergrond. De verhouding $A.g(\lambda 4832)/A.g(\lambda 6791) = 12,9 \pm 0,4$ kon 8 maal worden bepaald.

Van het volgende samengestelde triplet $6^3D_{3,2,1} - 5^3P_{2,1,0}$ $\lambda 4032, 3970$ en 3941 \AA werd $\lambda 4032 \text{ \AA}$ zeer sterk gestoord door de violette vleugel van het K-doublet $\lambda 4047$ en 4044 \AA , terwijl $\lambda 3970 \text{ \AA}$ werd gestoord door twee sterke ijzerlijnen $\lambda 3971$ en 3969 \AA en de Ca-ionresonantielij $\lambda 3968 \text{ \AA}$. De waarde van de verhouding $A.g(\lambda 3941)/A.g(\lambda 4362) = 2,59 \pm 0,09$ kon 19 maal worden bepaald. De waarde van Q varieerde bij deze metingen tusschen 0,1 en 0,9 zonder dat enig verband tusschen de grootte van het quotiënt en van Q gevonden werd.

§ 3. De resonantie-intercombinatielijnen van calcium en strontium.

De resonantie-intercombinatielij *van calcium* $4^3P_1 - 4^1S_0$

¹⁾ Bij Sr. is de splitsing der niveaux grooter dan bij Ca en Zn, zoodat bijvoorbeeld de componenten $5^3D_2 - 5^3P_1$ en $5^3D_1 - 5^3P_1$ golflengten van $4876,1$ en $4872,5 \text{ \AA}$ hebben. Wij hebben steeds ongeveer de gemiddelde golflengte, dus hier ca. 4874 \AA opgegeven.

$\lambda 6573 \text{ \AA}$ is niet gemakkelijk te meten daar hij vrij zwak is. In een boog met elektroden van 8 mm en een gat met een diameter van 5 mm gevuld met CuSO_4 , KCl en CaO in de mengverhouding $35 : 65 : \frac{1}{2}$ kon hij gemeten worden ten opzichte van $5^3\text{D}_1 - 5^3\text{P}_0$ $\lambda 3624 \text{ \AA}$. De stroomsterkte was 5 Amp. en de temperatuur was ongeveer 3850°K . Uit 4 opnamen volgde $\text{A.g}(\lambda 3624)/\text{A.g}(\lambda 6573) = (1,03 \pm 0,25) 10^3$.

Bij strontium is de intercombinatielij $5^3\text{P}_1 - 5^1\text{S}_0$ $\lambda 6893 \text{ \AA}$ sterker en gemakkelijker te meten. Met $\frac{1}{4}$ en $\frac{1}{2} \%$ SrCl_2 in het mengsel in de anode kon de verhouding $\text{A.g}(\lambda 6893)/\text{A.g}(\lambda 6791)$ 9 maal worden bepaald. Hiervoor werd $4,69 \pm 0,32 10^{-3}$ gevonden. Zoowel bij de intercombinatielij van calcium als bij die van strontium was de waarde van Q maximaal 0,18.

§ 4. Resultaten.

A. Calcium.

In de volgende tabel zijn, evenals bij zink, de resultaten der metingen weergegeven met betrekking tot één lijn, namelijk $5^3\text{S}_1 - 4^3\text{P}_0$ $\lambda 6103$, waarvan de A.g-waarde gelijk aan 100 is gesteld.

Indien we nu de absolute waarde van de overgangswaarschijnlijkheid van de resonantie-intercombinatielij maar kennen, is het mogelijk alle overgangswaarschijnlijkheden absoluut vast te leggen. Deze gewenschte absolute overgangswaarschijnlijkheid is te vinden in het „Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik” 9, III—V en in de „Gasentladungstabellen”, Berlin 1935 (25). Voor de intercombinatielij van Ca vindt men hier $1,92 10^3$. Uit de literatuurverwijzing blijkt dan echter, dat deze waarde berust op de door PROKOFJEW (20), FILLIPOV en KREMENEWSKY (26) gemeten verhouding van de resonantie en de resonantie-intercombinatielij der beide elementen. Vervolgens neemt PROKOFJEW aan, op grond van de waarden bij Cd en Hg, waarvoor deze waarden resp. 1,19 en 1,20 bedragen, dat de oscillatorsterkte der resonantielij 1,19 is en berekent dan de oscillatorsterkte voor de intercombinatielij. Daar er tot heden nog geen absoluutmetingen aan de calciumlijnen zijn verricht, zullen we ons echter met de opgegeven waarde tevreden moeten stellen. Met deze waarde vinden we de absolute A.g-waarden

TABEL III.

Relatieve overgangswaarschijnlijkheden van calciumlijnen. De $A.g$ -waarde van $5^3S_1 - 4^3P_0$ is gelijk aan 100 gesteld. De getallen tusschen haakjes zijn berekend met behulp van de theoretische intensiteitsverhouding.

Overgang	λ vac. in Å	g	(Σ) A.g	Aantal metingen
$5^3S_1 - 4^3P_2$	6162,2	3	501	10
$5^3S_1 - 4^3P_1$	6122,2	3	289	15
$5^3S_1 - 4^3P_0$	6102,7	3	100	6
$6^3S_1 - 4^3P_2$	3973,7	3	139	16
$6^3S_1 - 4^3P_1$	3957,1	3	82	12
$6^3S_1 - 4^3P_0$	3948,9	3	25,6	12
$7^3S_1 - 4^3P_2$	3487,6	3	56,5	10
$7^3S_1 - 4^3P_1$	3477,7	3	(33)	
$7^3S_1 - 4^3P_0$	3468,5	3	(10,9)	
$4^3D_{3,2,1} - 4^3P_2$	4455	7,5,3	2270	19
$4^3D_{2,1} - 4^3P_1$	4435	5,3	1286	15
$4^3D_1 - 4^3P_0$	4425,4	3	432	16
$5^3D_{3,2,1} - 4^3P_2$	3645	7,5,3	1010	10
$5^3D_{2,1} - 4^3P_1$	3631	5,3	(585)	
$5^3D_1 - 4^3P_0$	3624,1	3	195	22
$4^3P_1 - 4^1S_0$	6572,8	3	0,19	4

door vermenigvuldiging met de factor $3,03 \cdot 10^4$. Onze relatieve overgangswaarschijnlijkheden kunnen door middel van de resonantie-intercombinatielijns nog worden aangesloten aan de door FILLIPOV en KREMENEWSKY met behulp van anomale dispersie gemeten overgangswaarschijnlijkheden van resonantielijnen met hogere boven-niveaux en van twee anomale lijnen. Zij vonden:

$$A(\lambda 4226)/A(\lambda 6573) = 7,98 \cdot 10^4$$

$$A(\lambda 4226)/A(\lambda 2722) = 8,08 \cdot 10^2$$

$$A(\lambda 2722)/A(\lambda 2399) = 1,63 \cdot 10^{-2}$$

$$A(\lambda 2399)/A(\lambda 2275) = 5,48 \cdot 10^{-1}$$

$$A(\lambda 2275)/A(\lambda 2201) = 1,83$$

$$A(\lambda 2722)/A(\lambda 2618) = 1,50 \cdot 10^4$$

$$A(\lambda 2722)/A(\lambda 2541) = 1,40 \cdot 10^4$$

B. *Strontium*.

De relatieve A.g-waarden in de onderstaande tabel zijn gegeven ten opzichte van $6^3S_1-5^3P_0$ λ 6791 Å, waarvoor de A.g-waarde weer 100 is gesteld.

TABEL IV.

De relatieve overgangswaarschijnlijkheden van strontiumlijnen. De A.g-waarde van $6^3S_1-5^3P_0$ is gelijk aan 100 gesteld. De getallen tusschen haakjes zijn berekend met behulp van de theoretische intensiteitsverhouding.

Overgang	λ vac. in Å	g	(Σ) A.g	Aantal metingen
$6^3S_1 - 5^3P_2$	7070,1	3	476	15
$6^3S_1 - 5^3P_1$	6878,4	3	277	15
$6^3S_1 - 5^3P_0$	6791,1	3	100	15
$7^3S_1 - 5^3P_2$	4438,0	3	89	12
$7^3S_1 - 5^3P_1$	4361,7	3	56	30
$7^3S_1 - 5^3P_0$	4326,4	3	(19,8)	
$8^3S_1 - 5^3P_2$	3865,5	3	57	12
$8^3S_1 - 5^3P_1$	3807,4	3	36	12
$8^3S_1 - 5^3P_0$	3780,5	3	(13)	
$5^3D_{3,2,1} - 5^3P_2$	4967	7,5,3	(5970)	
$5^3D_{2,1} - 5^3P_1$	4874	5,3	3780	4
$5^3D_1 - 5^3P_0$	4832,0	3	1290	8
$6^3D_{3,2,1} - 5^3P_2$	4032	7,5,3	(650)	
$6^3D_{2,1} - 5^3P_1$	3970	5,3	(410)	
$6^3D_1 - 5^3P_0$	3940,8	3	145	19
$5^3P_1 - 5^1S_0$	6892,6	3	0,47	9

Nemen we ook hier weer, bij gebrek aan absoluutmetingen, aan, dat de oscillatorsterkte der resonantielijne 1,19 bedraagt, dan vinden we met behulp van de door PROKOFJEW (20) bepaalde waarde van 3700 voor de verhouding der overgangswaarschijnlijkheden van de resonantie en de resonantie-intercombinatielijne, voor de absolute waarde van de overgangswaarschijnlijkheid der intercombinatielijne $3,33 \cdot 10^4 \text{ sec.}^{-1}$. De absolute A.g-waarden der gemeten lijnen kunnen nu door vermenigvuldiging met de factor $2,12 \cdot 10^5$ worden gevonden.

HOOFDSTUK IV.

Vergelijking der relatieve waarschijnlijkheden van overgangen in het tripletsysteem van het Mg-, Ca-, Zn-, Sr- en Cd-atoom.

Nadat de meeste metingen in het tripletsysteem van zink waren verricht, bleek, dat er een treffende overeenkomst bestond tusschen de relatieve overgangswaarschijnlijkheden van analoge lijnen van magnesium, zink en cadmium.

Teneinde na te kunnen gaan of deze analogie nog uitgebreid zou kunnen worden tot andere elementen van de tweede groep van het periodiek systeem, zijn de beschreven metingen aan calcium en strontium verricht.

In tabel V zijn de resultaten voor de diverse overgangen bij de verschillende elementen opgenomen, met dien verstande, dat hier de overgangswaarschijnlijkheden vermenigvuldigd zijn met het statistisch gewicht van het bijbehorende bovenniveau, terwijl, teneinde de overzichtelijkheid van de tabel te bevorderen, steeds de som van de A. g.-waarden voor de diverse overgangen van één triplet of één samengesteld triplet is opgegeven. Dit kan hier zonder bezwaar geschieden, daar, zooals elders is gebleken, bij alle tripletten en samengestelde tripletten goed aan de 5 : 3 : 1 verhouding wordt voldaan. Daar de kleine overgangswaarschijnlijkheden hier relatief (niet absoluut) even belangrijk zijn en relatief even nauwkeurig gemeten zijn als de groote, zijn de in de tabel opgegeven relatieve sommen der A. g.-waarden van Mg, Zn en Cd zoodanig gekozen, dat het product van de 6 waarden bij elk der drie elementen even groot is. Het product der 5 waarden bij Ca en bij Sr is gelijk aan het gemiddelde van de producten der vijf overeenkomstige waarden bij Mg, Zn en Cd.

De relatieve A. g.-waarden voor overeenkomstige overgangen zijn blijkens deze tabel alle van dezelfde grootte-orde, met uitzondering van de A. g.-waarde voor de $(m + 1) {}^3D_{3,2,1} - n {}^3P_{2,1,0}$ overgang van het strontiumatoom.

Bij beschouwing van de termschema's van deze vijf elementen

TABEL V.

Relatieve waarden van de som der A.g.'s voor de diverse tripletten en samengestelde tripletten van de genoemde elementen.

	Mg	Zn	Cd	Ca	Sr
$(n+1) {}^3S_1 - n {}^3P_{2,1,0}$	896	731	862	741	675
$(n+2) {}^3S_1 - n {}^3P_{2,1,0}$	244	261	311	206	131
$(n+3) {}^3S_1 - n {}^3P_{2,1,0}$	120	134	117	84	84
$m {}^3D_{3,2,1} - n {}^3P_{2,1,0}$	5837	5930	5720		
$(m+1) {}^3D_{3,2,1} - n {}^3P_{2,1,0}$	3080	2103	2355	3320	8750
$(m+2) {}^3D_{3,2,1} - n {}^3P_{2,1,0}$	764	1130	866	1491	955

De waarde van n is hier resp. voor Mg, Ca, Zn, Sr en Cd gelijk aan 3, 4, 4, 5 en 5. Voor Mg, Zn en Cd is $m = n$ en voor Ca en Sr is $m = n - 1$.

blijkt, dat deze, indien we van de fijnstructuur der niveaux afzien, een nagenoeg gelijkvormige bouw vertoonen.

Dit deed de vraag rijzen of de gevonden overeenkomst mogelijk kon samenhangen met het bijna evenredig zijn van de termwaarden der niveaux. Om dit te kunnen nagaan, stelden we de termwaarden voor de laagste ${}^3P_{2,1,0}$ -niveaux dezer elementen (eventueel de zwaartepunten der 3P_2 , 3P_1 en 3P_0 niveaux) gelijk aan 1 en berekenden de termwaarden der bovenniveaux (eventueel de zwaartepunten) ten opzichte van deze ${}^3P_{2,1,0}$ -niveaux. De afstand van het ${}^3P_{2,1,0}$ -niveau tot het ionisatieniveau werd als eenheid gekozen, omdat dit het benedenniveau van de lijnen was, waarvoor de overeenkomst was gebleken. Tevens werd nog de relatieve waarde der grondniveaux berekend. Op deze wijze werd de onderstaande tabel verkregen, waarin van boven naar beneden de volgorde grondniveau, benedenniveau der lijnen, eerste, tweede en derde 3S -niveau en tenslotte eerste, tweede en derde ${}^3D_{3,2,1}$ -niveau is genomen.

De relatieve termwaarden voor de overeenkomstige 3S_1 -niveaux komen vrij goed met elkaar overeen, maar bij de ${}^3D_{3,2,1}$ -niveaux zijn de afwijkingen groot, in het bijzonder voor calcium en strontium, welke onderling echter weer vrij goed overeenstemmen.

Eenige directe correlatie tusschen de afwijkingen bij de relatieve A.g.-waarden en bij de relatieve termwaarden kon niet worden vastgesteld. Er zijn ook geen theoretische gronden bekend, waarop een dergelijke correlatie zou mogen worden verwacht.

Trouwens, wanneer we algemeen zouden mogen aannemen, dat bij gelijke relatieve termwaarden voor de bovenniveaux van eenige

TABEL VI.

Relatieve termwaarden der niveaus van het Mg-, Ca-, Zn-, Sr- en Cd-atoom.
De termwaarde van het laagste ${}^3P_{2,1,0}$ -niveau is als eenheid genomen.

Niveau	Mg	Zn	Cd	Ca	Sr
$n {}^1S_0$	1,550	1,760	1,757	1,448	1,470
$n {}^3P_{2,1,0}$	1	1	1	1	1
$(n+1) {}^3S_1$	0,515	0,513	0,510	0,522	0,541
$(n+2) {}^3S_1$	0,246	0,240	0,243	0,259	0,272
$(n+3) {}^3S_1$	0,145	0,140	0,142	0,156	0,165
$m {}^3D_{3,2,1}$	0,345	0,302	0,316	0,851	0,886
$(m+1) {}^3D_{3,2,1}$	0,188	0,167	0,174	0,339	0,349
$(m+2) {}^3D_{3,2,1}$	0,118	0,107	0,110	0,193	0,199

De waarde van n is hier respectievelijk voor Mg, Ca, Zn, Sr en Cd gelijk aan 3, 4, 4, 5 en 5. Voor Mg, Zn en Cd is $m = n$ en voor Ca en Sr is $m = n - 1$.

overgangen van verschillende elementen, de hiermee corresponderende overgangswaarschijnlijkheden voor de verschillende elementen dezelfde verhouding zouden hebben, moest dit bijv. ook voor de resonantie- en resonantie-intercombinatielijn van zink en cadmium gelden. Voor deze verhoudingen is echter experimenteel resp. 15000 (19) en 1300 (27) gevonden. De voor deze verhoudingen afgeleide formules (21), welke practisch dezelfde waarden geven, bevatten dan ook factoren, die evenredig zijn met de fijnstructuursplitsing der niveaus, welke zelf in het geheel niet evenredig is met de termwaarden der niveaus.

In het singuletsysteem waren niet voldoende gegevens beschikbaar om een vergelijking te kunnen maken. Alleen voor twee lijnen van zink en van cadmium was dit mogelijk en klopte dit vrij goed, waarbij echter moet worden opgemerkt dat de aansluiting aan het triplet-systeem bij zink en cadmium niet dezelfde is. Bij zink vonden we $A. g (\lambda 6363) / A. g (\lambda 4630) = 14,1$ en bij cadmium $A. g (\lambda 6439) / A. g (\lambda 4663) = 16,3$ (1).

Resumeerend kunnen we constateeren, dat zoowel de corresponderende overgangswaarschijnlijkheden als de analoge termwaarden bij de elementen Mg, Zn en Cd benevens Ca en Sr, welke alle tot de tweede groep van het periodiek systeem behooren, een hooge mate van overeenstemming vertoonen, welke verklaard moet worden uit de overeenkomstige bouw van deze atomen.

Beste SMIT, bij het beëindigen van dit proefschrift zeg ik je dank voor de vele hulp en opbouwende kritiek bij het schrijven van deze dissertatie.

SUMMARY.

In this thesis we have described the measurements of the relative transition probabilities in the atom spectrum of zinc and in the triplet system of calcium and strontium.

We therefore measured the intensities of the atom lines emitted by a carbon arc in air, of which one electrode was filled with some compound containing a salt of one of the above mentioned atoms. This carbon arc being a BOLTZMANN radiator, a measurement of the temperature in the positive column of the arc and of the intensities of the atom lines emitted at the same place, made it possible to obtain the relative transition probabilities. The temperature of the arc could be determined by means of the relative intensities of the CN-band $\Delta v = -1$ (λ 4216 Å etc.).

It was checked that the axial electric fieldstrength, self absorption and ionisation, as well as a perhaps too great absolute transition probability, did not disturb the accuracy of the measurements.

For all three elements the 5 : 3 : 1 rule for the intensities of the lines of one triplet was fulfilled, as is shown for zinc in Table I.

The mean values of the product of relative transition probability and statistical weight (A.g) are shown in Tables II, III and IV for zinc, calcium and strontium respectively.

Thanks to the fact that we have measured the relative transition probabilities of the resonance intercombination lines, of which the absolute transition probabilities are approximately known, it is possible to obtain the absolute transition probabilities by multiplying the values in these Tables by $4,6 \cdot 10^5$, $3,03 \cdot 10^4$ and $2,12 \cdot 10^5$ respectively.

LITERATUUROVERZICHT.

1. J. A. H. KERSTEN and L. S. ORNSTEIN †, *Physica*, 's-Grav. 8, 1124, 1941.
J. A. H. KERSTEN, Proefschrift, Utrecht 1941.
L. S. ORNSTEIN, J. P. A. v. HENGSTUM and H. BRINKMAN, *Physica*, 's-Grav. 5, 145, 1938.
(ten deele nog niet gepubliceerd).
2. A. M. KRUTHOF (verschijnt binnenkort).
J. W. SCHOUTEN, Proefschrift, Utrecht 1941.
3. E. KATZ and L. S. ORNSTEIN, *Physica*, 's-Grav. 4, 757, 1937.
F. J. CHAMALAUN, Proefschrift, Utrecht 1934.
4. L. S. ORNSTEIN and H. BRINKMAN, *Physica*, 's-Grav. 1, 797, 1934.
5. L. S. ORNSTEIN, W. J. H. MOLL, H. C. BURGER, *Objektive Spektralphotometrie* (Braunschweig 1932).
6. L. S. ORNSTEIN en H. BRINKMAN, *Proc. Amsterdam* 34, 33, 1931.
H. BRINKMAN, Proefschrift, Utrecht 1937.
7. J. L. SPIER and J. A. SMIT, *Physica*, 's-Grav. 9, 597, 1942.
8. D. v. LINGEN, Proefschrift, Utrecht 1936.
9. E. F. M. v. D. HELD, *Z. Phys.* 70, 508, 1931.
J. W. SCHOUTEN, Proefschrift, Utrecht 1941.
10. H. A. LORENTZ, *Kon. Akad.* 6, 506, 555, 1898.
11. R. H. FOWLER, *Statistical Mechanics*, pag. 370, Cambridge 1929.
A. PANNEKOEK, *Hdb. d. Astrophysik*, Bd. 3 (1), pag. 278.
12. H. E. WHITE, *Introduction to Atomic Spectra*, pag. 206, New York, London 1934.
13. H. C. BURGER und H. B. DORGELO, *Z. Phys.* 23, 258, 1924.
L. S. ORNSTEIN und H. C. BURGER, *Z. Phys.* 24, 41, 1924; 22, 170, 1924.
H. BETHE, *Hdb. d. Physik*. Bd. 24 (1), pag. 449.
14. RUARK and UREY, *Atoms, Molecules and Quanta*, pag. 698, 1930.
15. O. LAPORTE, *Z. Phys.* 23, 135, 1924; 26, 1, 1924.
16. W. BILLETER, *Hel. Phys. Acta* 7, 505, 1934.
17. P. SOLEILLET, *C. R. Acad. Sci. Paris* 204, 253, 1937.
18. J. AUSLÄNDER, *Hel. Phys. Acta* 11, 562, 1938.
19. A. FILLIPOV, *Phys. Z. Sow. Union* 1, 289, 1932.
20. W. PROKOFJEW, *Z. Phys.* 50, 701, 1928.
21. H. C. WOLFE, *Phys. Rev.* 41, 443, 1932.
22. G. W. KING and J. H. v. VLECK, *Phys. Rev.* 56, 464, 1939.
23. H. BRUCK, *C. R. Acad. Sci. Paris* 208, 1805, 1939.
24. H. SPONER, *Molekülspektren*, Berlin.
25. KNOLL, OLLENDORF und ROMPE, *Gasentladungstabellen*, pag. 62.
26. FILLIPOV und KREMENEWSKY, *Phys. Z. Sow. Union* 1, 299, 1932.
27. W. KUHN, *Det Kgl. Danske Videnskabernes Selokab.*, 7, 12, 1926.

STELLINGEN.

I.

De door LARCHÉ geopperde veronderstelling, dat de breedte van het maximum van de optische aanslagfunctie voor een bepaald niveau van een element een functie van de gemiddelde natuurlijke levensduur van dat niveau zou zijn, is niet juist.

K. LARCHÉ, *Z. f. Phys.* **67**, 440 (1931).

L. S. ORNSTEIN und J. A. SMIT, *Physica*, 's-Grav. **1**, 455 (1934).

II.

De resultaten van de metingen van MASON betreffende de bezetting der atomaire niveaus in een koolboog bij lage druk, laten, althans ten deele, een andere interpretatie toe.

R. C. MASON, *Physica*, 's-Grav. **5**, 777 (1938).

III.

Het ware gewenscht, van lichtbronnen, welke voor photochemische reacties kunnen worden gebruikt, de spectrale oppervlaktehelderheid te vermelden.

IV.

Door middel van de keuze van de stroomsterkte in een bolometerbandje is het mogelijk in te stellen op de gunstigste verhouding tusschen het te meten effect en de optredende onrust, welke instelling in het algemeen niet samenvalt met de gebruikelijke instelling op maximale gevoeligheid.

V.

Het is gewenscht na te gaan of de CN-bandsequentie $\Delta v = -2$ (λ 4606 Å etc.) geschikt is voor het bepalen van de temperatuur in een koolboog.

VI.

Het gebruiken van de liter als inhoudsmaat naast de dm^3 sticht onnoodige verwarring.

VII.

Bij de bepaling van de warmtegeleidingscoëfficiënt van materialen, welke in de techniek worden toegepast, verdient het aanbeveling de omstandigheden gedurende deze bepaling in overeenstemming te brengen met die, waaraan deze materialen bij hun toepassing zijn blootgesteld.



D
Ut
19