



# Meting van overgangswaarschijnheden in het spectrum van titaan

<https://hdl.handle.net/1874/363587>

1. qu. 192, 1943

Meting van  
overgangswaarschijnlijkheden  
in het spectrum van titaan

L. H. M. van Stekelenburg

s.  
cht









METING VAN OVERGANGSWAARSCHIJNLIJKHEDEN  
IN HET SPECTRUM VAN TITAAN.





*Diss. Utrecht 1943*

# Meting van overgangswaarschijnlijkheden in het spectrum van titaan

## PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN  
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE  
AAN DE RIJKS UNIVERSITEIT TE UTRECHT,  
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS  
L. VAN VUUREN, HOOGLEERAAR IN DE  
FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBE-  
GEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DE SE-  
NAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE  
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER  
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN  
OP DONDERDAG 29 JULI, DES  
NAMIDDAGS TE 2 UUR

DOOR

LUDOVICUS HENRICUS MARIA  
VAN STEKELENBURG  
GEBOREN TE RAVENSTEIN

KEMINK EN ZOON N.V. — OVER DEN DOM — UTRECHT



PROMOTOR: PROF. Dr. J. M. W. MILATZ.



AAN MIJN OUDERS.  
AAN MIJN VERLOOFDE.



## INHOUD

### Deel I. RELATIEVE METINGEN.

Blz.

#### Hoofdstuk I. Inleiding.

§ 1. Overgangswaarschijnlijkheden . . . . .	1
§ 2. Het boogspectrum van titaan . . . . .	6
§ 3. Het ionspectrum . . . . .	8

#### Hoofdstuk II. Meetmethode.

§ 1. Meting van de intensiteiten . . . . .	10
§ 2. Meting van de temperatuur in de boog . . . . .	11

#### Hoofdstuk III. Voorbereidende metingen.

§ 1. Zelfabsorptie en gestimuleerde emissie . . . . .	14
§ 2. Ionisatie . . . . .	20
§ 3. Veldsterkte in de boog . . . . .	23

#### Hoofdstuk IV. Metingen.

§ 1. Overgangswaarschijnlijkheden in het atoom- spectrum . . . . .	25
§ 2. Discussie van de resultaten . . . . .	37
§ 3. Metingen in het ionspectrum . . . . .	39

### Deel II. BEPALING VAN BENADERDE ABSOLUTE WAARDEN VAN DE OVERGANGSWAAR- SCHIJNLIJKHEDEN.

#### Hoofdstuk V. Bepaling van de snelheid van het gas in de elektrische lichtboog.

§ 1. Inleiding . . . . .	41
§ 2. Metingen . . . . .	44
§ 3. Contrôlemetingen . . . . .	51
§ 4. Discussie . . . . .	53



Hoofdstuk VI. Absolute meting van overgangswaarschijnlijkheden.

§ 1. Methode . . . . .	57
§ 2. Metingen . . . . .	61
Aanhangsel. Aantekeningen bij hoofdstuk VI . . . . .	70
Overzicht . . . . .	74
Zusammenfassung . . . . .	76
Summary . . . . .	78
Literatuurlijst . . . . .	80

DEEL I.  
RELATIEVE METINGEN.

HOOFDSTUK I.

INLEIDING.

§ 1. *Overgangswaarschijnheden.*

Wanneer een atoom overgaat van een hogere energietoestand (p) met energie  $E_p$  naar een lagere (q) met energie  $E_q$  kan het daarbij een lichtquant uitzenden met een frequentie  $\nu$  en een energie  $h\nu$ , die gelijk is aan het energieverval tussen die twee toestanden. Hierin is  $h$ , de constante van Planck, gelijk aan  $6,547 \times 10^{-27}$  erg. sec. Deze overgang kan spontaan plaatsvinden of onder invloed van een uitwendige oorzaak, dus door wisselwerking met andere deeltjes (b.v. fotonen).

De spontane overgang onder uitzending van een lichtquant moet opgevat worden als een elementair proces. Door *reinstein*<sup>1)</sup> definieert het elementair proces als een overgang van één of meer elementaire deeltjes met zekere eigenschappen in één of meer van dezelfde elementaire deeltjes of elementaire deeltjes van een andere soort met andere eigenschappen. Voor elementaire processen geldt het evenredigheidsbeginsel; dit betekent voor de bovenbeschouwde spontane overgang, dat het aantal overgaande atomen per tijdseenheid evenredig is met het aantal atomen in de uitgangstoestand (p). Het evenredigheidsbeginsel is gebaseerd op het gemiddeld gedrag van de elementaire deeltjes en mag dus alleen toegepast worden, wanneer we te doen hebben met een groot aantal overgangen.

Wanneer we  $N_p$  atomen hebben in een toestand (p) zal de fractionele afname per sec tengevolge van de spontane overgang naar de toestand (q) constant zijn. Deze constante waarde

$\frac{1}{N_p} \frac{dN_p}{dt}$  noemen we de overgangswaarschijnlijkheid  $A_{pq}$ .

De bij de overgang ontstane fotonen worden gelijkmatig in alle richtingen uitgezonden. De door  $N_p$  geëxciteerde atomen uitgezonden energie in ergs per steradiaal en per sec bedraagt dus:



$$\frac{1}{4\pi} N_p A_{pq} (E_p - E_q) = \frac{1}{4\pi} N_p A_{pq} h \nu \quad (1)$$

en deze grootheid kan gemeten worden. Daar  $h$  en  $\nu$  bekend zijn, zouden we dus de overgangswaarschijnlijkheid kunnen berekenen als we  $N_p$  konden bepalen.

De bepaling van het aantal geëxciteerde atomen  $N_p$  is meestal zeer moeilijk. Daar de relatieve verdeling van de atomen over de verschillende toestanden in vele gevallen wel bepaald kan worden, nl. uit de temperatuur, kan men wel relatieve waarden voor de verschillende overgangswaarschijnheden vinden. Men zou in dat geval kunnen zeggen, dat we als tijdseenheid niet de seconde nemen, maar een tijd zodanig, dat de waarschijnlijkheid van een bepaalde overgang een vooraf gekozen waarde heeft.

Wanneer een uit atomen bestaand gas in thermisch evenwicht is, wordt de bezetting van het energieniveau ( $p$ ) volgens Maxwell-Boltzmann beschreven door

$$N_p = N \frac{g_p \cdot e^{-\frac{E_p}{kT}}}{\sum_m g_m e^{-\frac{E_m}{kT}}} \quad (2)$$

Hierin is:

- $N$  het totale aantal atomen in het beschouwde gebied,
- $g_p$  het statistisch gewicht van de toestand  $p$ ,
- $E_p$  de energie van het niveau  $p$  in ergs,
- $k = 1,37 \times 10^{-16}$  (constante van Boltzmann),
- $T$  de absolute temperatuur.

De sommatie van de noemer strekt zich uit over alle energietoestanden in het atoom. We noemen deze som voortaan de toestandssom  $U(T)$ .

Wanneer de bezetting van de niveaux beschreven wordt door (2) spreken we van een Maxwell-Boltzmann-verdeling. Deze kan in bepaalde gevallen optreden ook zonder dat er sprake is van een volledig thermodynamisch evenwicht.

Bij de overgang  $p \rightarrow q$  wordt, wanneer de Maxwell-Boltzmann-verdeling geldt, de intensiteit van het gelijkmatig in

alle richtingen uitgestraalde licht, in ergs/sec.sterad, uitgedrukt door

$$I_{pq} = \frac{1}{4\pi} N A_{pq} g_p \frac{e^{-\frac{E_p}{kT}}}{U(T)} h\nu \quad (3)$$

dus

$$A_{pq} g_p = \frac{4\pi I_{pq} U(T)}{N h \nu e^{-\frac{E_p}{kT}}} = \frac{4\pi I_{pq} \lambda U(T) e^{\frac{E_p}{kT}}}{N h c} \quad (4)$$

Hierin is  $\lambda$  de golflengte van het uitgezonden licht en  $c$  de lichtsnelheid.

Deze betrekking geldt voor alle uitgezonden spectraallijnen. Stellen we ons tevreden met relatieve waarden van  $A_{pq} g_p$ , dan mogen we de constante factoren weglaten, mits we de andere grootheden van het tweede lid voor iedere spectraallijn in dezelfde eenheden meten.

We vinden dus:

$$(A_{pq} g_p)_{rel.} = I_{pq} \lambda e^{\frac{E_p}{kT}} \quad (5)$$

Metten we dus de temperatuur en de intensiteitsverhouding van een aantal lijnen, dan kunnen we met behulp van (5) de bijbehorende relatieve waarden van  $A_{pq} g_p$  bepalen. Wanneer we nu weten, welke begintoestand bij de overgang hoort, kennen we ook nog  $g_p$  en kan dus de relatieve overgangswaarschijnlijkheid berekend worden.

Bij de bepaling van de relatieve overgangswaarschijnlijkheden langs deze weg moeten we dus beschikken over een lichtbron, waarin de bezetting der energieniveaux beantwoordt aan (2). Een dergelijke lichtbron zullen we een Boltzmannstraler noemen, mits hij vrij is van zelfabsorptie \*).

\*) Zie Hoofdstuk III.



Verder is het gewenst een lichtbron met hoge temperatuur te kiezen, want

1. De intensiteit van de spectraallijnen is blijkens form. (3) te gering bij een lagere temperatuur.
2. De bezetting van de hogere niveaux is zeer klein ten opzichte van die van lagere niveaux, wanneer de temperatuur laag is. Dit geeft grote intensiteitsverschillen van de spectraallijnen, wat de metingen bemoeilijkt.
3. Bij hogere temperatuur wordt de gevoeligheid van de Boltzmann-factor voor een relatieve onnauwkeurigheid in de temperatuur veel geringer.

Een voorbeeld van een voor ons doel geschikte lichtbron is de vlam. De bezetting van de niveaux is dus hier als bij thermisch evenwicht, terwijl onder zekere voorwaarden de temperatuur in het te gebruiken gedeelte van de vlam practisch constant gemaakt kan worden. De temperatuur wordt echter niet hoog genoeg (2000 à 3000°) voor een voldoende bezetting van de hogere energieniveaux.

Ornstein en Brinkman<sup>2)</sup> hebben aangetoond, dat ook de zuil van de elektrische lichtboog voor de bepaling van relatieve overgangswaarschijnlijkheden bruikbaar is. Ze hebben bewezen, dat de bezetting van de energieniveaux in hoofdzaak beheerscht wordt door botsingen van atomen en moleculen, terwijl de absorptie en emissie van straling, en onder zekere voorwaarden de aanslag door electronen of ionen, weinig invloed hebben op de energiedistributie. Hoewel er geen thermisch evenwicht is in de hoogzuil, is de bezetting van de energieniveaux toch bij goede benadering als bij een Boltzmann-straler, behoudens het eventuele optreden van zelfabsorptie, terwijl ook de ionisatiegraad goed voldoet aan de wet van Saha<sup>3)</sup>, die eigenlijk voor de thermodynamische evenwichtstoestand afgeleid is.

Hierop voortbouwende is door Ornstein en zijn medewerkers de weg aangewezen voor het meten van overgangswaarschijnlijkheden in de lichtboog. De eerste metingen werden gedaan door Key aan de spectra der alkaliën en voorts door van Lingen en van Hengstum. Later is de methode verder uitgewerkt en gecontroleerd en zijn nog van verschil-



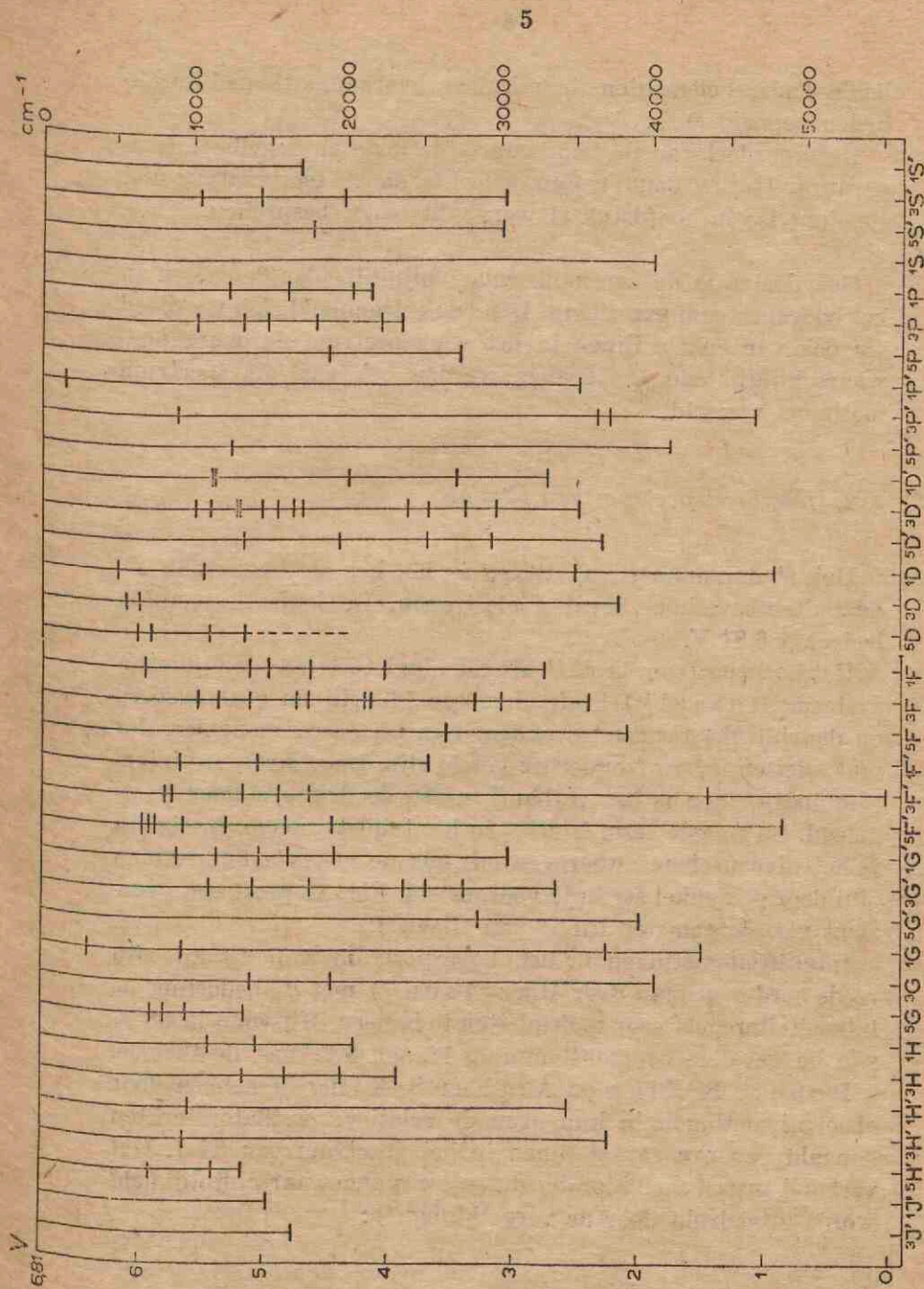


Fig. 1a. Niveauschema van Ti I volgens de analyse van Russell. Van iedere termserie zijn van beneden naar boven de termen a, b, c, enz. weergegeven door horizontale streepjes, behalve bij de serie  $5^3D$  waarvan de term  $a^3D$  ontbreekt. Eenvoudigheidsalve zijn de meervoudige niveaus door een enkel streepje voorgesteld.

lende andere elementen de relatieve overgangswaarschijnlijkheden bepaald <sup>4)</sup> . . . . <sup>10)</sup>.

Het voordeel van de lichtboog is de hoge en regelbare temperatuur (tot ca. 6500°). Een nadeel is, dat de temperatuur niet constant is; in hoofdstuk II wordt dit nader besproken.

Ons doel was de overgangswaarschijnlijkheden te meten in het boogspectrum van titaan. Daar de gelegenheid zich voordeed om ook van enkele lijnen in het vonkspectrum de overgangswaarschijnlijkheid te bepalen, werden ook aan dit spectrum metingen verricht.

## § 2. *Het boogspectrum van titaan.*

Het atoomnummer van titaan is 22, het atoomgewicht 48, de buitenste schaal bevat 4 electronen. De ionisatiespanning bedraagt 6,81 V.

Het boogspectrum bestaat uit een singlet-, triplet- en quintet-systeem. *Russel* <sup>11)</sup> heeft ongeveer 1400 lijnen geanalyseerd en daarbij 364 termen gevonden, waarbij de componenten der multipletten ieder afzonderlijk geteld zijn. Door meerdere intercombinatielijnen is het verband tussen de drie systemen vastgelegd. De laagste term is  $a^3F'_2$  in het tripletsysteem. In fig. 1a is het niveauschema weergegeven; ook de meervoudige termen zijn door een enkel streepje voorgesteld. Fig. 1b geeft een overzicht van de gemeten lijnen van titaan I.

Intensiteitsmetingen in het boogspectrum van titaan zijn reeds eerder gedaan door *Harrison* <sup>12)</sup> met de bedoeling de intensiteitsregels voor multipletten te toetsen. Hij vond in 58 % van de gevallen overeenstemming binnen 5 % met de theorie.

*Robert B. King* en *Arthur S. King* <sup>13)</sup> hebben door absorptiemetingen in hun oven de relatieve oscillatorsterkten bepaald van een aantal lijnen in het spectrum van Ti I. Het verband tussen oscillatorsterkte en overgangswaarschijnlijkheid wordt uitgedrukt door de vergelijking <sup>14)</sup>:

$$f_{qp} g_q = \frac{mc}{8\pi^2 e^2} \lambda^2 A_{pq} g_p \quad (6)$$



Hierin is:

- $f_{qp}$  de oscillatorsterkte voor de overgang  $q \rightarrow p$ ,  
 $g_q$  het statistisch gewicht van de toestand  $q$ ,  
 $m$  de massa van het electron,  
 $c$  de lichtsnelheid,  
 $e$  de lading van het electron,  
 $\lambda$  de golflengte van het bij de overgang  $q \rightarrow p$  geabsorbeerde lichtquant,  
 $A_{pq}$  de waarschijnlijkheid van de overgang  $p \rightarrow q$ .

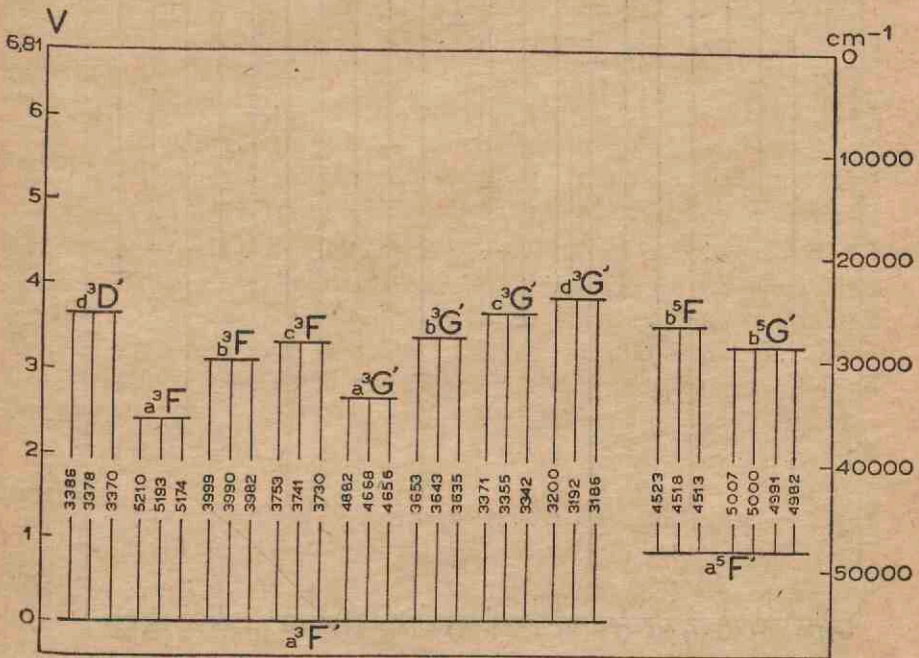


Fig. 1b. Overzicht van de gemeten lijnen met hun golflengten in Å.

Uit de door King gemeten relatieve waarden van  $f$  laten zich dus de relatieve overgangswaarschijnlijkheden berekenen en we zullen dan ook in hoofdstuk IV King's resultaten met de onze vergelijken.

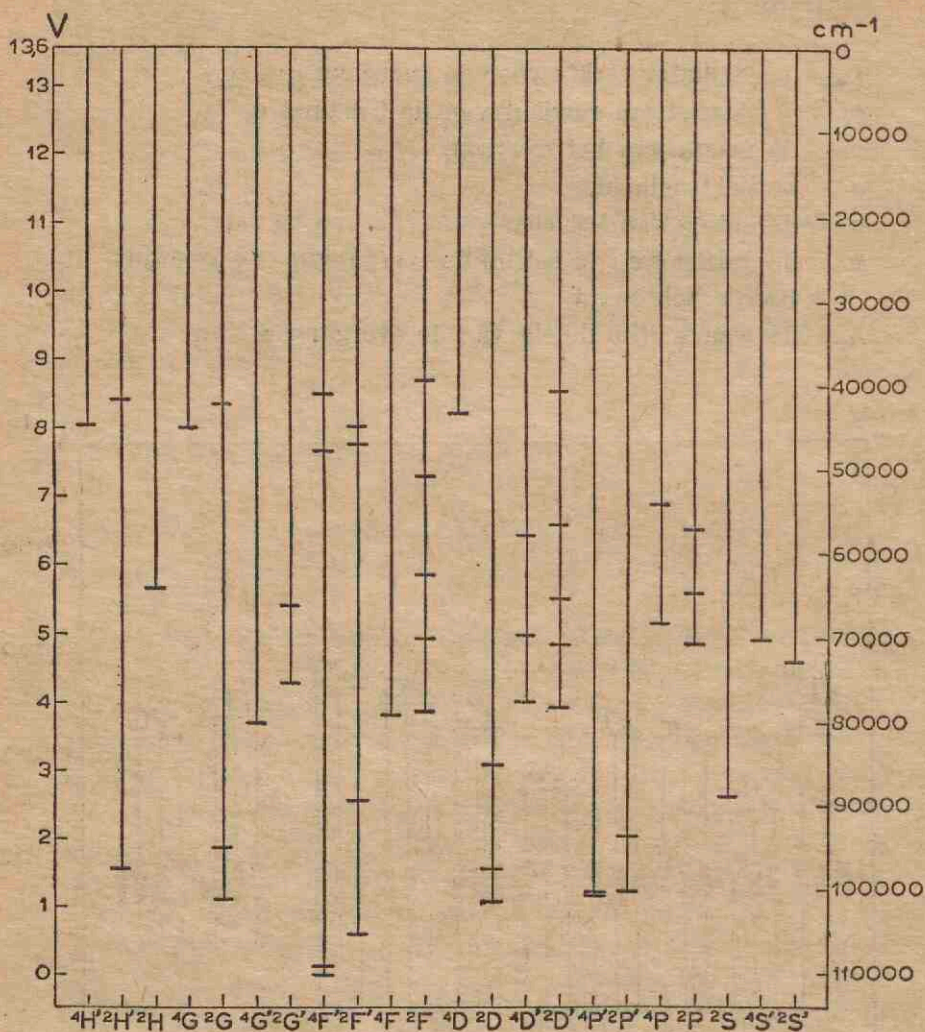


Fig. 2a. Niveauschema van Ti II volgens de analyse van Russell.

### § 3. Het ionspectrum.

Het ionspectrum Ti II is eveneens door Russell onderzocht. Het bestaat uit een doublet- en een quartetsysteem. De ionisatiespanning van het eenwaardige titaan-ion bedraagt



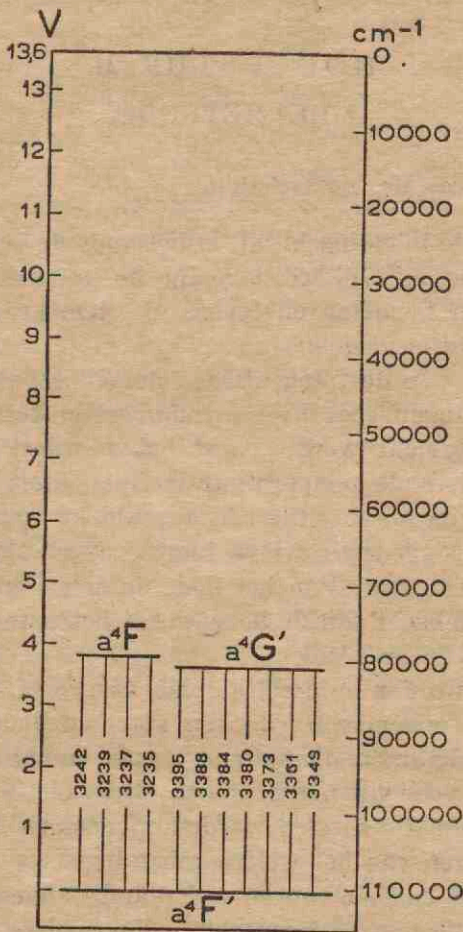


Fig. 2b. Gemeten lijnen  
in het ionspectrum.

13,60 V. Fig. 2a geeft het niveauschema volgens Russell, terwijl fig. 2b door ons gemeten lijnen voorstelt.

Harrison heeft intensiteitsmetingen gedaan in het quartetsysteem van Ti II. In hoofdstuk IV zullen wij zijn metingen met de onze vergelijken.

## HOOFDSTUK II.

### MEETMETHODE.

#### § 1. *Meting van de intensiteiten.*

Zooals uit de inleiding blijkt, is het voor de bepaling van de overgangswaarschijnlijkheden nodig de intensiteiten van de spectraallijnen te meten en tevens de temperatuur, waarbij deze worden uitgezonden.

Met behulp van de fotografisch-fotometrische methode kunnen deze metingen voor het te onderzoeken deel van de boog gelijktijdig verricht worden, wat het voordeel biedt, dat de steeds veranderende temperatuur en intensiteit voor dezelfde emissieplaats en op dezelfde tijd bepaald kunnen worden. Het betreffende booggedeelte wordt hiertoe afgebeeld op de spleet van een spectrograaf. Van het door de spleet uitgesneden gedeelte van het beeld van de boog wordt het spectrum gevormd op de fotografische plaat.

Daarnaast worden op dezelfde plaat een serie spectra (zwartingsmerken) opgenomen van een standaardlichtbron, in ons geval een wolframbandlamp met kwartsomhulling, zodat we de lamp ook voor metingen in het ultraviolette spectrum gebruiken kunnen. De spectra worden opgenomen bij verschillende temperaturen van het wolframbandje.

De spectrale emissie van de wolframbandlamp<sup>15)</sup> <sup>16)</sup> is een bekende functie van de temperatuur<sup>17)</sup> en deze is door ijking als functie van de stroomsterkte van de lamp bekend. We krijgen dus door stroomsterktevariatie een aantal verschillende spectra van bekende intensiteit, waarvan we gebruik maken om het verband te bepalen tussen zwarting en opgevallen energie. Dit verband is afhankelijk van de golflengte van het licht, zodat het voor de verschillende spectraallijnen aangegeven wordt door verschillende zwartingskrommen.

We meten de zwarting van de zwartingsmerken met de microfotometer van Moll, door met lage spleet van de fotometer loodrecht op de dispersierichting te fotometreeren. Daar de zwarting slechts langzaam verloopt met de golflengte, vinden



we een waarde voor de zwarting, die minder dan  $1\text{ }^0\text{/}_{00}$  van de juiste waarde afwijkt, hoewel we eigenlijk middelen over een gebiedje ter grootte van de afbeelding van de spleet op de plaat.

De dispersie van de gebruikte Hilger E 1 spectrograaf bedraagt ongeveer  $\frac{1}{5}$  mm per Å bij 3000 Å en  $\frac{1}{25}$  mm per Å bij 5000 Å. Op de plaat valt dus bij kortere golflengte per mm<sup>2</sup> relatief minder licht; de opgevallen energie mogen we dus niet rechtstreeks uit de energietabellen van de bandlamp aflezen. De emissie van de bandlamp zou door een factor gedeeld moeten worden, die evenredig is met de dispersie, om de juiste zwartingskrommen te verkrijgen. Eenvoudiger is het om achteraf de gemeten intensiteiten te delen door de dispersie, die bij de golflengte van de gebruikte zwartingskromme behoort.

De intensiteiten van de lijnen worden bepaald door de spectra in de lengterichting te fotometreeren. Op die manier worden de zwartingsprofielen van de lijnen verkregen. Met behulp van de zwartingskrommen worden deze omgezet in energieprofielen, waarbij we ons bediend hebben van het toestel van W o u d a <sup>18</sup>). Van de aldus gevonden profielen worden met een planimeter de oppervlakken bepaald en door deze met het aantal Å/mm te vermenigvuldigen, vinden we de relatieve intensiteiten van de lijnen.

Daar boog en bandlamp op dezelfde wijze door een achromatische kwartsfluorietlens worden afgebeeld op de spleet van de spectrograaf en voor beide dezelfde spleetbreedte wordt gebruikt, behoeven er geen verdere correcties te worden aangebracht en kunnen zelfs de absolute waarden van de intensiteiten van de lijnen gemeten worden.

Dit laatste geldt niet voor het ultraviolette gebied. Hier is de emissie van de bandlamp niet sterk genoeg om spectra en zwartingsmerken met dezelfde spleetbreedte te fotograferen, en dient met het verschil in spleetbreedte rekening gehouden te worden.

## § 2. *Meting van de temperatuur in de boog.*

Naast de intensiteit van de spectraallijnen moeten we ook de emissietemperatuur kennen om de overgangswaarschijnlijk-



heden te kunnen berekenen en wel des te nauwkeuriger naarmate de bovenniveaux van de lijnen verder van elkaar af liggen.

Omgekeerd kan de temperatuur bepaald worden uit de intensiteit van spectraallijnen met bekende relatieve overgangswaarschijnlijkheden. Hiervan is indertijd gebruik gemaakt om de eerste temperatuurbepalingen te doen met molecuulspectra, nl. uit de intensiteiten van de rotatielijnen in de banden van CN, waarvan de relatieve overgangswaarschijnlijkheden uit de theorie bekend zijn. O.a. met behulp van de zo gevonden temperatuur zijn de relatieve overgangswaarschijnlijkheden bepaald voor de trillingsovergangen in hetzelfde molecuulspectrum en daarna is berekend hoe de intensiteitsverhouding van de banden in één bandensequentie van de temperatuur afhangt<sup>19) 20)</sup>.

In het begin hebben we gebruik gemaakt van de gegevens van V i j v e r b e r g, die de verhouding van de banden als functie van de temperatuur heeft berekend voor de CN-bandensequentie bij 4200 Å. We maten de verhouding voor de 2—3 en 0—1 overgangen, daar deze het gevoeligst is voor de temperatuur.

Latere berekeningen van J. L. S p i e r en J. A. S m i t<sup>21)</sup> geven eenigszins afwijkende resultaten voor de  $1-2/0-1$  verhouding. Nadat deze gepubliceerd waren hebben we van de nieuwe pyrometerkrommen gebruik gemaakt, zodat van slechts enkele lijnen de overgangswaarschijnlijkheden gemeten zijn met de temperatuurbepaling volgens V i j v e r b e r g. Omdat deze lijnen dicht bij elkaar gelegen bovenniveaux hebben, nl. tussen 25000 en 28000  $\text{cm}^{-1}$ , zal het gebruik van de oudere berekening geen fouten groter dan 2 % in de einduitkomst veroorzaakt hebben.

S p i e r en S m i t geven ook het verband tussen de temperatuur en de verhouding van de topintensiteiten van de bandenkoppen van de 0—1 en 1—2 overgang. Wil men hiervan gebruik maken om temperaturen te meten, dan dient men zich eerst te overtuigen, dat geen storende spectraallijnen samenvallen met een der bandenkoppen zonder evenwel zelf direct zichtbaar te zijn en daardoor de onderlinge verhouding beïnvloeden.

Een dergelijke contrôle van de bruikbaarheid der toppenmethode hebben wij uitgevoerd door bij een 15-tal spectra de



temperatuurbepaling volgens beide bovengenoemde methoden te verrichten. We vonden:

uit de verhouding der oppervlakken (voor  $b^{21}) = 8 \text{ cm}^{-1}$ )  $4450^\circ \text{ K}$ ;

uit de verhouding der gereduceerde tophoogten (onafhankelijk van  $b$ ),  $4490^\circ \text{ K}$ .

De afwijking is hier dus slechts  $\Delta T = 40^\circ$ .

Bij de afzonderlijke spectra bedroegen de absolute waarden van het verschil der twee temperaturen gemiddeld  $200^\circ$ . Als deze verschillen geheel van toevallige aard waren, zouden we als waarschijnlijkste waarde van bovengenoemde afwijking verwachten  $\frac{200}{\sqrt{15}} = 50^\circ$ . Het gevonden bedrag van  $40^\circ$  mag dus geheel aan toevallige fouten worden toegeschreven.

De meting der oppervlakken werd in ons geval bemoeilijkt door de aanwezigheid van storende lijnen, welke duidelijk te onderscheiden waren in de staarten van beide banden. Bij de meting werd het ongestoorde intensiteitsprofiel van de band ter plaatse van de lijn door interpolatie gevonden. Daar ook zonder deze complicatie de meting van de oppervlakteverhouding reeds bewerkelijker is dan die der tophoogten, hebben we verder steeds van de (gereduceerde) tophoogten gebruik gemaakt voor het bepalen van de temperatuur in de boogzuil.



## HOOFDSTUK III.

### VOORBEREIDENDE METINGEN.

#### § 1. *Zelfabsorptie en gestimuleerde emissie.*

Het doel van de voorbereidende metingen is, na te gaan in hoeverre de boog voldoet aan de eisen, die we in de inleiding gesteld hebben, dus of werkelijk de intensiteit van de lijnen wordt voorgesteld door formule (3).

De eerste moeilijkheid schuilt in het eventuele optreden van zelfabsorptie en gestimuleerde emissie. Wanneer de uitgezonden lichtquanten reeds in de boog zelf voor een deel geabsorbeerd worden door atomen, die in het bijbehorende beneden-niveau verkeren, spreken we van zelfabsorptie. Voor een foton is de kans geabsorbeerd te worden, volgens het evenredigheidsbeginsel evenredig met het aantal atomen in het onderste niveau. We kunnen de zelfabsorptie dus willekeurig klein maken ten opzichte van de spontane emissie door het aantal atomen in de boog te verminderen; dit gaat echter ten koste van de intensiteit van de lijnen.

Naast de zelfabsorptie treedt nog een effect op, dat evenwel in tegengestelde richting werkt, nl. de gestimuleerde emissie. Een aangeslagen atoom kan tengevolge van wisselwerking met fotonen een lichtquant uitzenden en naar het lagere energieniveau overgaan. Dit is eveneens een elementair proces en het aantal van de daardoor extra voortgebrachte lichtquanten is dus recht evenredig met het aantal atomen per  $\text{cm}^3$  in de hogere energietoestand en met het aantal der betreffende fotonen per  $\text{cm}^3$  (de stralingsdichtheid).

We beschouwen nu een gas in volledig thermodynamisch evenwicht. Wanneer de stralingsdichtheid voor een bepaalde golflengte gelijk is aan  $\rho$  ergs/ $\text{cm}^3$  en het aantal aangeslagen atomen in het beschouwde gebied  $N_n$  bedraagt, kunnen we het aantal alzijdig door gestimuleerde emissie uitgezonden lichtquanten voorstellen door  $B_{\rho 0} N_n$  per sec en per  $\text{cm}^3$ , terwijl door spontane emissie  $A_{n0} N_n$  lichtquanten worden uitgezonden.

De absorptie bedraagt onder dezelfde omstandigheden  $B_{qp}N_q$ . Daar er in de evenwichtstoestand evenveel quanten worden uitgezonden als geabsorbeerd, is de gestimuleerde emissie bij thermodynamisch evenwicht kleiner dan de zelfabsorptie.

De verhouding van gestimuleerde emissie en zelfabsorptie kunnen we voorstellen door:

$$\frac{B_{pq} \rho N_p}{B_{qp} \rho N_q} = \frac{B_{pq} N_p}{B_{qp} N_q}$$

Gaan we nu van het thermodynamisch evenwicht over naar een boog bij dezelfde temperatuur, dan vinden we dezelfde verhouding  $\frac{N_p}{N_q}$  (Boltzmann), terwijl  $B_{pq}$  en  $B_{qp}$  constanten zijn; we vinden dus dezelfde verhouding van gestimuleerde emissie en absorptie. Ook in een boog is dus de gestimuleerde emissie kleiner dan de absorptie. Bij onze metingen houden we de absorptie klein ten opzichte van de spontane emissie; de gestimuleerde emissie is dan eveneens klein ten opzichte van de spontane emissie, en dus verwaarloosbaar. We kunnen de verhouding ook quantitatief bepalen. Daar  $B_{pq}g_p = B_{qp}g_q$  (zie bv. <sup>22</sup>), is:

$$\frac{B_{pq} N_p}{B_{qp} N_q} = \frac{g_q}{g_p} \times \frac{N_p}{N_q} = \frac{e^{-\frac{E_p}{kT}}}{e^{-\frac{E_q}{kT}}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

Voor de lijn  $\lambda = 3999 \text{ \AA}$  wordt deze verhouding bij  $5000^\circ$ :

$$\frac{B_{pq} N_p}{B_{qp} N_q} = 0,00095$$

De gestimuleerde emissie is blijkbaar zelfs véél kleiner dan de zelfabsorptie en dus in de boog wel geheel verwaarloosbaar ten opzichte van de spontane emissie.

We hebben op verschillende manieren onderzocht in welke mate er zelfabsorptie optreedt.

a. De meest gebruikte methode om zelfabsorptie aan te tonen berust op het feit, dat de lijnen van een multiplet een van de temperatuur onafhankelijke intensiteitsverhouding hebben. Zodra er echter zelfabsorptie optreedt zullen de sterkste



lijnen van het multiplet relatief meer verzwakt worden dan de minder sterke lijnen, zodat de verhouding verandert.

Door de concentratie van het te onderzoeken element in het booggas kleiner te maken, kan men de zelfabsorptie verminderen. We kunnen echter de concentratie niet meten en gaan daarom na hoe de intensiteitsverhouding in een multiplet verandert, wanneer we het gehalte aan titaanoxyde in de holle benedenkool variëren. Zodra deze verhouding bij vermindering van het  $\text{TiO}_2$  gehalte niet meer systematisch verandert, nemen we aan, dat de zelfabsorptie geen rol meer speelt.

Bij onze metingen vulden we een holle koolstaaf met een mengsel van zink- en titaanoxyde. In tabel I geeft de eerste kolom het aantal gewichtsprocenten titaanoxyde (de beide oxyden hebben hetzelfde moleculairgewicht). De volgende kolommen geven de relatieve intensiteiten van drie lijnen van het multiplet  $b^3F—a^3F'$ . We kozen dit multiplet omdat het het sterkste is in het tripletsysteem en dus het meest bedreigd wordt door zelfabsorptie. De waarschijnlijke fout in de gemeten waarden bedraagt 2%.

TABEL I.

Gehalte	Intensiteitsverhouding			
	% $\text{TiO}_2$	$\lambda = 3999$	$\lambda = 3990$	$\lambda = 3982$
	50	100	84,4	78,0
	10	100	75,5	56,6
	5	100	70,5	55,6
	2	100	73,5	56,9
	1	100	69,6	57,2

Het resultaat is, dat beneden 10 %  $\text{TiO}_2$  geen systematische verandering meer waargenomen wordt in de verhouding der intensiteiten. We hebben hierin een aanwijzing, dat we in dit gebied vrij zijn van storende zelfabsorptie. Als waarschijnlijkste waarde voor de ongestoorde intensiteitsverhouding vinden we dus

$$100:71,2:56,6$$



Volgens H a r r i s o n bedraagt deze verhouding

$$100:70,2:52,9$$

Men kan de verhouding ook berekenen met de intensiteitsregels voor multipletten, wanneer men de termen kent waartussen de overgang plaats vindt. Deze regels berusten op een benaderde theorie; de benadering blijkt bij Ti niet bij alle multipletten goed te zijn (zie blz. 5). We vinden dan voor de genoemde lijnen:

$$100:69,6:52,6$$

De overeenstemming van onze metingen met de andere getallen mogen we goed noemen; we moeten nl. in aanmerking nemen, dat  $\lambda = 3982 \text{ \AA}$  gestoord wordt door een lijn ( $a^5S'_2 - a^3F'_2$ ), die er niet van te scheiden is met de gebruikte spectrograaf. Daar de bovenniveaux practisch gelijk zijn ( $a^5S'_2 = 25103 \text{ cm}^{-1}$ ,  $b^3F_2 = 25107 \text{ cm}^{-1}$ ) is dit in beginsel geen bezwaar bij deze contrôlemeting (de temperatuur, welke met de concentratie zal variëren, heeft nl. geen invloed op de intensiteitsverhouding van deze lijnen; we moeten hiervoor dus toch een constante waarde vinden).

b. Men kan zich echter voorstellen, dat er wel zelfabsorptie optreedt, doch dat deze de intensiteitsverhouding in het multiplet slechts weinig beïnvloedt, zodat de gevoeligheid van de hiervoor beschreven metingen ontoereikend is om zelfabsorptie te constateren.

In verband hiermee hebben we nagegaan hoe de gemeten relatieve overgangswaarschijnlijkheden van lijnen, die tot verschillende multipletten behoren, zich verhouden bij verschillende concentraties van de titaanatomen in de boog. Op die manier komt rechtstreeks de invloed van de zelfabsorptie op de metingen te voorschijn en om deze reden is deze methode te prefereren boven de eerstgenoemde. Daar staat tegenover dat de mogelijkheid van vergelijking met theoretische waarden vervalt. Een nadeel is voorts, dat men in het algemeen, doordat de gemeten verhouding gevoelig is voor temperatuurfouten, rekening moet houden met een grotere toevallige spreiding in de resultaten.

We hebben daarom deze methode toegepast op enige lijnen met niet al te ver uiteenliggende bovenniveaux, nl.:



$$b^3F_4 - a^3F'_4; \lambda = 3999 \text{ \AA.}$$

$$b^5G'_6 - a^5F_5; \lambda = 4982 \text{ \AA.}$$

$$b^5G'_5 - a^5F_4; \lambda = 4991 \text{ \AA.}$$

Daar de eerste lijn het laagste benedenniveau heeft, kunnen we hier de sterkste zelfabsorptie verwachten. Het resultaat voor verschillende percentages  $TiO_2$  in de koolvulling, weergegeven in tabel II, bevestigt deze verwachting. De tabel geeft de „Ag”-waarden, welke uit de gemeten intensiteiten berekend worden met formule (5); slechts indien er geen zelfabsorptie optreedt, zullen deze getallen de werkelijke Ag-waarden zijn.

TABEL II.

% $TiO_2$	$\lambda = 3999$		$\lambda = 4982$		$\lambda = 4991$	
	„Ag”	Q	„Ag”	Q	„Ag”	Q
50	82,5	0,39	199	0,14	165	0,11
5	102	0,08	222	0,01	165	<0,01
2	99	0,04	231	<0,01	165	<0,01
1	99,5	0,03	231	<0,01	165	<0,01

Beneden 5 % treedt geen systematische verandering meer op (voor de beteekenis van Q zie onder c).

c. Een andere methode berust op absolute intensiteitsmeting.

O.a. door van der Held zijn berekeningen uitgevoerd, waaruit blijkt, hoe de gemeten intensiteit van een spectraallijn samenhangt met de zelfabsorptievrije intensiteit<sup>23) 24) 25)</sup>. Uit deze berekeningen valt het volgende criterium af te leiden voor het aantonen van de afwezigheid van storende zelfabsorptie: Een spectraallijn zal hoogstens 4 % intensiteitsverlies door zelfabsorptie vertonen, wanneer het quotient

$$Q = \frac{2b \cdot I_a}{I} < 0,1$$

Hierin is:

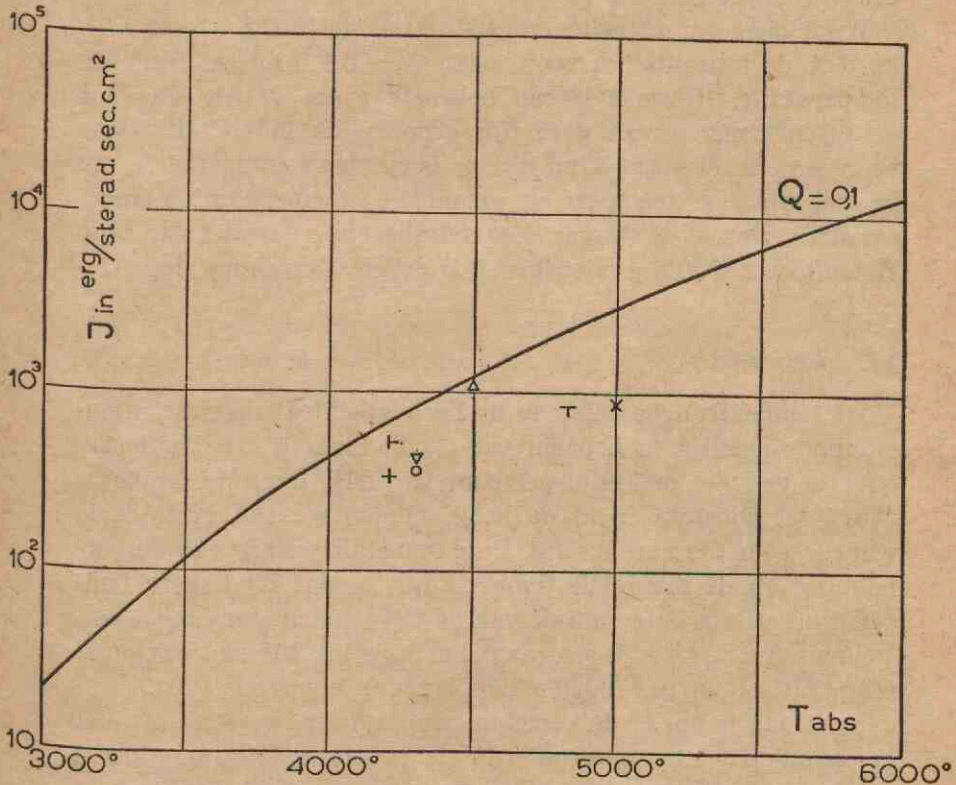
I de gemeten intensiteit van de spectraallijn in ergs/sec. sterad.  $cm^2$ ,

$b = \frac{1}{\sqrt{\ln 2}} \times \text{halve Doppler-halfwaardebreedte van de}$

lijn in  $\text{\AA}$ ,

$I_0$  de absolute stralingsintensiteit van een zwart lichaam bij dezelfde golflengte en dezelfde temperatuur in ergs/sec. sterad.  $\text{\AA} \cdot \text{cm}^2$ .

Fig. 3.



Punten: Absolute intensiteit van de lijn  $\lambda = 3999 \text{ \AA}$  voor een aantal platen.

Kromme: Waarde van de intensiteit, waarbij de zelfabsorptie maximaal 4% bedraagt.

De punten hebben betrekking op de volgende platen:

- |             |             |
|-------------|-------------|
| × plaat I   | + plaat V   |
| O plaat II  | + plaat VI  |
| ▽ plaat III | + plaat VII |
| △ plaat IV  |             |



Daar bij de berekening de dempings- en andere verbredings-oorzaken buiten beschouwing gelaten zijn, is de zelfabsorptie vaak nog geringer dan de berekende waarde.

Het voordeel van deze methode is, dat we er geen speciale reeks opnamen voor behoeven te maken, maar dat we haar bij iedere absoluut gemeten lijn (eventueel achteraf) kunnen toepassen. We vinden echter slechts een bovenste grens en niet het werkelijke bedrag.

We hebben om dit criterium toe te passen in fig. 3 voor  $\lambda = 3999 \text{ \AA}$  de intensiteit  $I$ , voor welke  $Q = 0,1$ , uitgezet tegen de temperatuur. Hiermee is een bovenste grens vastgelegd voor de bij het meten van deze lijn geoorloofde intensiteit. Door voor een aantal meetplaten ook de gemiddelde intensiteit in de grafiek uit te zetten tegen de gemiddelde temperatuur, kunnen we direct zien of er storing door zelfabsorptie geweest kan zijn. Het blijkt, dat alle punten beneden de gestelde grens liggen.

## § 2. Ionisatie.

De temperatuurbeplating in de boog geschiedt door de intensiteitsverhouding te bepalen van de banden in een bandensequentie van het molecuulspectrum van CN. Daar de temperatuur niet constant is in de boog, vinden we een gemiddelde waarde voor die verhouding. Deze verschilt weinig van de verhouding bij de maximale temperatuur, omdat bij hogere temperatuur de absolute emissie van de CN-banden sterk toeneemt. Volgens *Kersten*<sup>24)</sup> bedraagt het verschil tussen maximum temperatuur en gemiddelde temperatuur ongeveer  $100^\circ$ .

De vraag is nu, of de gemeten temperatuur overeenkomt met de gemiddelde temperatuur van de emitterende titaanatomen in de boog. Dit zal het geval zijn, als de spectraallijnen in hoofdzaak worden uitgezonden door de kern van de boogzuil, want dit is juist het gebied met de hoogste temperatuur (de omgeving van de elektroden kon niet bijdragen tot de opgenomen spectra).

Bij hoge temperaturen zal echter een gedeelte van de titaanatomen ioniseren (zie formule van *Saha*, hoofdstuk VI, blz.60) en dus in plaats van het atoomspectrum het ionspectrum uitzenden. Wanneer een al te grote fractie van de atomen geïoni-



seerd is, levert de emissie van de mantel van de boog een overwegende bijdrage tot de in totaal gemeten emissie en is de emissietemperatuur niet meer gelijk aan die van de kern van de boog.

Teneinde na te gaan welke invloed de ionisatie heeft op onze metingen, is van de boog een dwarsopname gemaakt. Met behulp van een prisma werd de boog dwars afgebeeld op de spleet van de spectrograaf en konden we dus de verdeling van de intensiteit van de spectraallijnen over een horizontale doorsnede door de boog bepalen.

Bij deze meting gebruikten we koolstaven met een diameter van 5 mm, de anode had een boring van 1 mm middellijn, die gevuld was met een mengsel van 2 delen  $\text{TiO}_2$ , 6 delen KCl en 92 delen ZnO. De boog brandde bij 4 A met een spanning van 55 V, de booglengthe bedroeg 7 à 8 mm. Het spectrum werd opgenomen op een Gevaert Ultra Panchro 8000 plaat, we hadden een belichtingstijd nodig van 60 sec.

Wat de bijdrage van de mantel tot de lichtemissie van de boog betreft, moeten we verwachten, dat deze groter is naarmate het bovenniveau van de betrokken spectraallijn lager ligt, omdat bij lagere niveaus de bezetting minder afneemt bij dalende temperatuur. Daarom lag het voor de hand, de dwarsverdeling van de intensiteit te bepalen voor het multiplet  $3^3\text{F}—3^3\text{F}'$ , dat het laagste bovenniveau heeft en waarvan de sterkste lijn bij 5210 Å ligt. Daar deze lijn erg zwak is en dus een lange belichtingstijd zou vragen, terwijl het nodig is dat de boog stilstaat tijdens de opname, hebben we er van af gezien deze lijn te gebruiken en de dwarsverdeling bepaald voor de lijnen van de daarop volgende overgang  $b^3\text{F}—a^3\text{F}'$ , die veel sterker zijn.

Om toevallige fouten zo veel mogelijk te vermijden hebben we, gebruik makend van het feit, dat de onderlinge verhouding van de lijnen niet van de temperatuur afhangt, de dwarsverdeling bepaald voor de som van de drie lijnen van dit multiplet, ( $\lambda = 3999, 3990$  en  $3982$  Å). Tevens werd de verdeling bepaald voor cyaanbanden bij 4216 en 4182 Å.

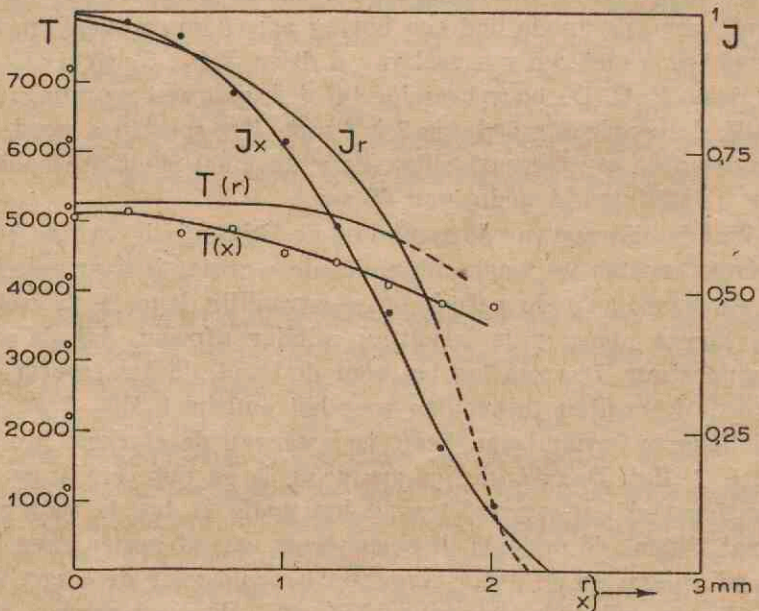
Wanneer we aannemen, dat de boog axiaal symmetrisch is, kunnen we langs grafische weg<sup>19)</sup> de emissie per  $\text{cm}^3$  van deze lijnen als functie van de afstand tot de as van de boog bepalen. Ook het radiale verloop van de temperatuur is op deze manier



te vinden. De resultaten zijn weergegeven in fig. 4. Daar de radiale temperatuurverdeling aan de rand steil afloopt is de nauwkeurigheid daar gering; omdat de plaatselijke temperatuur monotoon daalt met toenemende  $r$ , is de werkelijke temperatuur bij bv.  $r = 1,7$  mm echter zeker hoger dan de bij  $x = 1,7$  mm gemeten „gemiddelde” temperatuur. Daarom is deze laatste eveneens in de figuur aangegeven.

Het blijkt, dat werkelijk de emissie grotendeels plaats vindt

Fig. 4.



$I(x)$ : relatieve intensiteit (per  $\text{cm}^2$  in het boogbeeld) van de atoomlijn  $\lambda = 3999 \text{ \AA}$ , als functie van de afstand  $x$  tot het midden van het boogbeeld.

$I(r)$ : relatieve emissie (per  $\text{cm}^3$  in de boogzuil) van dezelfde lijn, als functie van de afstand  $r$  tot de as van de boog.

$T(x)$ : temperatuur, corresponderende met de intensiteitsverhouding van de CN-banden in het boogbeeld, als functie van  $x$ .

$T(r)$ : plaatselijke temperatuur van het booggas als functie van  $r$ .

in de kern van de boog. In werkelijkheid is de toestand nog gunstiger dan in de figuur is aangegeven, daar het praktisch

niet te vermijden is dat bij de lange duur van de dwarsopname de boog zich beweegt en de verdelingen van intensiteit en temperatuur worden uitgesmeerd.

### § 3. *Veldsterkte in de boog.*

De meting van de relatieve overgangswaarschijnlijkheden is gebaseerd op de geldigheid van de Boltzmann-verdeling voor de energietoestanden van het atoom. Deze wordt in gevaar gebracht doordat de electronen energie opnemen in het elektrische veld, zoodat hun gemiddelde kinetische energie groter zal zijn dan die van de andere deeltjes in de boog. Dit effect neemt toe met de veldsterkte en eveneens met de gemiddelde vrije weglengte van de electronen. Bij de in de boog voorkomende temperaturen kan men de storende invloed van dit effect verwaarlozen, wanneer de veldsterkte kleiner is dan 40 V/cm.

Wanneer men bij constante stroomsterkte de lengte van de boog varieert, vindt men, dat de spanning evenredig met de lengte toeneemt. Men verklaart dit meestal met de onderstelling, dat de veldsterkte behalve in de nabijheid van de elektroden overal constant is bij éézelfde stroomsterkte, ofschoon ook andere verklaringen mogelijk zijn. In alle geval nadert de gemiddelde veldsterkte bij verlenging van de boog tot een zekere limietwaarde, die niet veel zal verschillen van de veldsterkte in het midden van de boog.

Tabel III geeft de door ons onder verschillende omstandigheden gemeten veldsterkten.

TABEL III.

*Veldsterkte in V/cm bij verschillende vullingen en stroomsterkten.*

Samenstelling vulling	4 A	6 A	8 A
10 TiO <sub>2</sub> 90 ZnO	45	41	37
2 TiO <sub>2</sub> 6 KCl 92 ZnO	29	26	24
9 TiO <sub>2</sub> 2 KCl 89 ZnO	25	22	20



Het blijkt dat toevoeging van een kleine hoeveelheid KCl aan de vulling de veldsterkte belangrijk verlaagt. Daar we bij de metingen nooit minder dan 2 % KCl gebruikt hebben in de boogvulling, kunnen we er zeker van zijn, dat de veldsterkte niet te groot is geweest.

---

## HOOFDSTUK IV

### METINGEN.

#### § 1. *Overgangswaarschijnlijkheden in het atoomspectrum.*

De metingen omvatten de multipletten aangegeven in figuur 1b en werden verricht volgens de in hoofdstuk II beschreven methode.

Op de fotografische plaat werd een aantal (meestal twaalf) spectra opgenomen benevens een serie zwartingsmerken. In verband met de mogelijkheid van locale verschillen in gevoeligheid van de plaat, waardoor de zwartingskrommen vertekend zouden kunnen worden, hebben we de zwartingsmerken verdeeld in drie groepen. De stroomsterkte van de bandlamp liep met sprongen van 0,4 A van 8,2 tot 15,4 A. In iedere groep was de sprong in de stroomsterkte 1,2 A. Dat deze voorzorgsmaatregel nodig was, bleek uit het feit dat soms enige opeenvolgende merken uit één groep punten gaven die aan dezelfde kant buiten de zwartingskromme vielen.

Wegens de tijdsomstandigheden kon niet regelmatig dezelfde soort platen gebruikt worden. In hoofdzaak is gewerkt met Gevaert Ultra Panchro 8000, in het ultraviolet met Agfa Spektral Blau Hart. Bij elke afzonderlijke plaat werden voor de verschillende golflengten de zwartingskrommen geconstrueerd en daarna de intensiteiten van de lijnen in de spectra gemeten.

De overgangswaarschijnlijkheden werden berekend met behulp van formule (5). In logaritmische vorm luidt deze:

$$\log (Ag)_{\text{rel}} = \log I + \log \lambda + \frac{E}{kT} \log e \quad (8)$$

Wat de gemeten waarde van de intensiteit van een bepaalde lijn betreft nemen we aan, dat een fout van + x% even waarschijnlijk is als een fout van — x%, en dat de waarschijnlijke procentuele fout in de verschillende spectra op een plaat gelijk is. Voor de absolute fout in  $\log I$  geldt uiteraard hetzelfde als voor de procentueele fout in  $I$ . Bij deze onderstelling behoeven we



niet voor ieder spectrum afzonderlijk de Boltzmann-factoren en vervolgens de overgangswaarschijnlijkheden te berekenen. We mogen dan nl. de verschillende spectra op een plaat middelen door de waarden van  $\log I$  en ook die van  $\frac{1}{T}$  rekenkundig te middelen. Dit komt hierop neer, dat we het meetkundig gemiddelde van de intensiteiten in die groep spectra als *de* intensiteit beschouwen en het omgekeerde van het rekenkundig gemiddelde van de omgekeerde temperaturen als *de* temperatuur. Het verband tussen de waarschijnlijkste  $Ag$ -waarde, de „gemiddelde”  $I$  en de „gemiddelde”  $T$  wordt, indien bovenstaande onderstellingen juist zijn, *exact* gegeven door (8). Het voordeel van deze werkwijze is dat we maar bij één temperatuur de Boltzmann-factoren behoeven uit te rekenen. Desgewenst zou men ook aan de verschillende spectra verschillend gewicht kunnen toekennen, maar dan moet dit zowel voor de intensiteiten als voor de temperaturen gebeuren, en wordt de berekening wat ingewikkelder.

We hebben bij iedere plaat afzonderlijk de gemiddelde waarde van de relatieve overgangswaarschijnlijkheden bepaald, om uit de spreiding van de waarden voor de verschillende platen een idee te krijgen van de meetnauwkeurigheid. Bij iedere afzonderlijke plaat wordt door het middelen over de spectra op die plaat de toevallige fout in de temperatuur- en intensiteitsmeting beperkt. Er kan echter ook een systematische fout zijn, b.v. door een onzuivere zwartingskromme; een dergelijke fout wordt zichtbaar bij het vergelijken van de resultaten van meerdere platen.

In tabel III wordt deze berekening van de overgangswaarschijnlijkheden voor een plaat gedemonstreerd, terwijl tabel IV een overzicht geeft van de gemeten overgangswaarschijnlijkheden bij een aantal overeenkomstige platen.

De bovenbeschreven methode is exact als aan de genoemde onderstellingen voldaan is en als we elk der beschouwde lijnen in alle bruikbare spectra van de plaat gemeten hebben. Bij platen waar dit laatste niet het geval was, hebben we de methode toch toegepast. Het aantal  $I$ -waarden, waarvan het meetkundig gemiddelde bepaald werd, was dan bij sommige golflengten kleiner dan bij andere. Dat de in tabel III gevolgde werkwijze nu in beginsel niet juist is, blijkt als we bij zo'n spectrum, waarin een lijn ontbreekt, de  $I$ -waarden van alle ge-



meten lijnen b.v. met 2 vermenigvuldigen: de resulterende  $Ag$ -waarden worden dan  $\sqrt[s]{2}$  zo groot ( $s$  = het aantal spectra op de plaat, waarin de lijnen gemeten zijn) maar bij de ontbrekende lijn verandert de resulterende  $Ag$ -waarden niet. Ook de temperatuurinvloed wordt dan niet op de juiste wijze in rekening gebracht. In ons geval zijn de aldus geïntroduceerde fouten echter zeer gering, doordat we steeds de te combineren spectra vooraf aan elkaar aanpasten. We zorgden nl. bij iedere plaat, dat van een bepaalde lijn, die daar in al de spectra meetbaar was de relatieve intensiteit in al de spectra gelijk 100 werd gesteld.

Een analoge kwestie vinden we bij het vergelijken van de (gemiddelde) resultaten van verschillende platen: in tabel IV, waar in sommige spectra enkele lijnen ontbreken, is  $\lambda = 3999 \text{ \AA}$  als normaalijn gekozen ( $Ag = 100$ ) en is overigens bij iedere golflengte gemiddeld over de beschikbare metingen. Ter controle hebben we ook eens een andere lijn, welke eveneens in alle spectra gemeten was, als normaalijn gebruikt en vonden toen  $Ag$ -waarden, waarvan de verhoudingen binnen 2% gelijk waren aan die van de eerstverkrege  $Ag$ -waarden. In beginsel verdient het natuurlijk de voorkeur, het gemiddelde van alle mogelijke normaalijnen als normaal te kiezen.

Voor meting kwamen in de eerste plaats in aanmerking de multipletten

$$\begin{aligned} b^5G' & - a^5F' \\ b^3F & - a^3F' \\ b^3G & - a^3F' \end{aligned}$$

die de sterkste lijnen bevatten tussen 3500 en 5500  $\text{\AA}$  en bovendien ongeveer even hoge bovenniveaux hebben.

Voor elke plaat afzonderlijk bepaalden wij op de boven beschreven wijze de relatieve overgangswaarschijnlijkheden, waarbij die van  $b^3F_4 - a^3F'_4$  ( $\lambda = 3999 \text{ \AA}$ ) de waarde 100 kreeg. In tabel III is voor plaat III deze berekening uitgevoerd.

Daar de verhouding van de  $Ag$ -waarden van  $b^5G' - a^5F'$  tot die van de beide andere multipletten niet met de verwachting overeenstemde (zie discussie van de metingen op blz. 37), hebben we een betrekkelijk groot aantal metingen gedaan.

We hebben de waarnemingen in twee groepen verdeeld:

- A. Spectra met een boogtemperatuur hoger dan 4500°. De gemiddelde temperatuur in deze groep was 4900°.
- B. Spectra met een boogtemperatuur beneden 4500°. De gemiddelde temperatuur was hier 4300°.



Tabel III

Spectrum	Logarithmen van de relatieve intensiteiten v. d. golflengten (in Å)								T	$10^4/T$		
1	0,738	0,658	0,621	0,562	0,371	0,257	0,057	0,811	0,758	0,722	4150°	2,41
2	0,730	0,657	0,594	0,592	0,397	0,336	0,149	0,779	0,745	0,742	4600°	2,18
3	0,708	0,602	0,484	0,541	0,324	0,198	0,043	0,766	0,707	0,673	4250°	2,36
5	0,821	0,705	0,585	0,613	0,428	0,297	0,202	0,911	0,830	0,792	4200°	2,38
6	0,910	0,874	0,785	0,718	0,619	0,457	0,330	0,927	0,883	0,799	4150°	2,41
7	0,890	0,825	0,739	0,766	0,711	0,490	0,410	0,949	0,899	0,846	4200°	2,38
8	0,819	0,750	0,619	0,677	0,600	0,297	0,258	0,848	0,804	0,698	4350°	2,30
	0,895	0,805	0,717	0,710	0,558	0,370	0,214	0,961	0,901	0,850	4450°	2,25
Rekenkundig gemiddelde	0,814	0,735	0,643	0,647	0,501	0,338	0,208	0,869	0,816	0,765	—	2,33
Logarithme v. d. correctiefactor voor de dispersie *)	1,085	1,085	1,076	1,371	1,371	1,380	1,380	0,952	0,952	0,952	Temperatuur van de plaat 4300°	
Log. golflengte	3,602	3,601	3,600	3,697	3,698	3,699	3,700	3,563	3,561	3,561		
$\frac{E}{kT}$ log e (voor 4300°)	3,665	3,643	3,625	3,885	3,866	3,849	3,835	4,007	3,982	3,970		
$\log (Ag)_{rel}$	9,166	9,064	8,944	9,600	9,436	9,266	9,123	9,391	9,311	9,248		
$(Ag)_{rel}^{**}$	100	79,0	59,8	271	185	126	90,5	167	139	120		

\*\*) Na vermenigvuldiging met een factor die  $(Ag)_{3999} = 100$  maakt.

\*) Zie blz. 11.

Tabel IV

Waarden der relatieve overgangswaarschijnlijkheden volgens verschillende platen.

Plaat	3999	n	3990	n	3982	n	4982	n	4991	n	5000	n	5007	n	3653	n	3643	n	3635	n
I	100	8	75,3	8	59,0	8	204	8	134	8	123	7	88,3	7	143	5	119	5	103	5
II	100	11	73,6	11	57,0	8	239	11	174	10	—	—	122	9	176	11	141	11	114	11
III	100	8	79,0	8	59,8	8	271	8	185	8	126	8	90,5	8	167	8	139	8	120	8
IV	100	5	70,2	5	54,7	5	236	5	163	5	138	5	100	5	—	—	—	—	—	—
V	100	10	69,6	10	57,2	10	232	10	167	9	120	9	112	7	159	7	141	7	121	7
VI	100	9	71,6	9	55,5	8	—	—	—	—	—	—	—	—	182	9	150	9	126	7
VII	100	6	68,7	6	55,8	6	218	6	162	6	—	—	—	—	210	6	167	6	135	6
Meetkundig gemiddelde	100		72,1		57,1		233		165		125		103		175		143		119	
Aantal waar- nemingen	57		57		53		48		46		29		36		46		46		44	

Noot: n is het aantal waarnemingen.



Tabel V geeft de overgangswaarschijnlijkheden berekend uit de groepen A en B, en onder C de waarden berekend uit alle waarnemingen.

Tabel V

Overgang	$\lambda$	Energie bovenniveau	Ag		
			A	B	C
$b^3F_4 - a^3F'_4$	3999	3,1 eV	102	99,3	100
$b^3F_3 - a^3F'_3$	3990		74,8	71,2	72,1
$b^3F_2 - a^3F'_2$	3982		58,2	56,7	57,1
$b^5G'_6 - a^5F'_5$	4982	3,3 eV	222	237	233
$b^5G'_5 - a^5F'_4$	4991		166	165	165
$b^5G'_4 - a^5F'_3$	5000		126	125	125
$b^5G'_3 - a^5F'_2$	5007		90,2	106	103
$b^3G'_5 - a^3F'_4$	3653	3,4 eV	183	172	175
$b^3G'_4 - a^3F'_3$	3643		146	142	143
$b^3G'_3 - a^3F'_2$	3635		123	118	119

Daar de toevallige fout in deze uitkomsten in A 6% en in B 2% bedraagt, mogen de rijen A en B als overeenstemmend beschouwd worden. Dit resultaat is op te vatten als een bevestiging van de geldigheid van de formule van Boltzmann, waarbij overigens opgemerkt dient te worden dat de betreffende niveaus weinig in energie verschillen.

Vervolgens werd het multiplet  $c^3F - a^3F'$  gemeten. De sterkste lijnen hiervan liggen bij 3753, 3741 en 3730 Å. De bovenniveaus van deze lijnen liggen zeer dicht bij die van  $b^5G' - a^5F'$ , hoogstens  $300 \text{ cm}^{-1}$  van het gemiddelde in het laatste multiplet; de intensiteitsverhouding is dus praktisch onafhankelijk van de temperatuur (bij  $4000^\circ \text{ K}$  veranderen de uitkomsten minder dan 2%, als de temperatuur  $1000^\circ$  te hoog wordt genomen).

De lijnen van  $c^3F - a^3F'$  liggen in de staart van de CN-banden bij 3883 Å. Daar de temperatuur er hier weinig toe doet, verlagen we de temperatuur door KCl in de boog te brengen, zodat de banden verzwakt worden en de lijnen niet meer

storen. De temperatuur wordt dan geschat in vergelijking met temperaturen bij andere platen op 4000°. Het resultaat van 16 waarnemingen (plaat XI en XII) is weergegeven in tabel VI. De waarschijnlijke fout bedraagt 4 %.

De relatieve  $Ag$ -waarden in de tabel zijn berekend door het product van de overgangswaarschijnlijkheden voor de vier lijnen van  $b^5G' - a^5F'$  gelijk te maken aan dat van de vroeger gemeten waarden.

De lijn  $\lambda = 3753 \text{ \AA}$  bestaat uit twee componenten nl.:

$$c^3F_4 - a^3F'_4, \lambda = 3752,87 \text{ \AA} \quad \text{en}$$

$$c^3F_2 - a^3F'_3, \lambda = 3752,63 \text{ \AA}$$

De intensiteitsverhouding is:

$\lambda$	Volgens multipletregels	Volgens Harrison
3752,87	100	100
3725,63	6,6	9,6

en de gemeten waarde voor deze twee lijnen samen is dus respectievelijk 6,6 of 9,6% hoger dan de gezochte waarde van  $c^3F_4 - a^3F'_4$ . We corrigeren door de gevonden waarde te delen door 1,081 en vinden dan  $(Ag)_{3753} = 117$ .

Tabel VI

Overgang	Energie bovenniveau	$\lambda$	$Ag$
$b^5G'_6 - a^5F'_5$	3,3 eV	4982	225
$b^5G'_5 - a^5F'_4$		4991	168
$b^5G'_4 - a^5F'_3$		5000	132
$b^5G'_3 - a^5F'_2$		5007	100
$c^3F_4 - a^3F'_4$	3,3 eV	3753	117
$c^3F_3 - a^3F'_3$		3741	75,1
$c^3F_2 - a^3F'_2$		3730	50,0



Van  $a^3F - a^3F'$  vielen de lijnen juist in de banden van TiO bij ongeveer 5200 Å. Door de geringe dispersie in dit gebied kwamen ze niet voldoende uit om gelijktijdig met de reeds eerder genoemde sterke lijnen gemeten te worden. Alleen de sterkste lijn  $\lambda = 5210$  Å kwam in aanmerking. We hebben deze lijn gemeten ten opzichte van de lijnen van het multiplet  $b^5G' - a^5F'$ . De spreiding was hier groter tengevolge van het grotere verschil (0,9 eV) in bovenniveau. Een fout van  $200^\circ$  in de temperatuur veroorzaakt bij dit energieverval een fout van ca 10 % in de verkregen *Ag*-verhouding.

Tabel VII

Overgang	Energie bovenniveau	$\lambda$	<i>Ag</i> -waarden volgens de platen				Int. verh. (XVIII)	<i>(Ag)</i> <sub>gem</sub>
			IX	X	XIV	XV		
$b^5G'_6 - a^5F'_5$	3,3 eV	4982	230	221	234	219		225
$b^5G'_5 - a^5F'_4$		4991	165	168	161	170		165
$b^5G'_4 - a^5F'_3$		5000	119	137	136	125		129
$b^5G'_3 - a^5F'_2$		5007	111	98	99	106		105
$a^3F_4 - a^3F'_4$	2,4 eV	5210	8,18	8,81	7,35	8,75	8,15	8,15
$a^3F_3 - a^3F'_3$		5193	—	—	—	—	6,05	6,05
$a^3F_2 - a^3F'_2$		5174	—	—	—	—	4,60	4,60
Temperatuur			4000°	4650°	4830°	5030°		

De overgangswaarschijnlijkheden van de twee laatste lijnen zijn bepaald door een plaat (XVIII) op te nemen, waarop de lijnen wat sterker waren, zodat de onderlinge verhouding in het multiplet gemeten kon worden. De gevonden intensiteiten verhielden zich blijkens de 10 uitgemeten spectra (waarbij  $Q < 0,02$ ) als: 100 : 74,5 : 56,0

In het quintetsysteem hebben we van het multiplet  $b^5F - a^5F'$  slechts enkele lijnen kunnen meten. De sterkste lijnen vielen samen in de buurt van 4535 Å en konden niet opgelost worden, zodat we ons moesten beperken tot het meten van enkele zwakere lijnen. Het aantal waarnemingen bedroeg 8 (pl. XIX).



Tabel VIII

Overgang	Energie bovenniveau	$\lambda$	Ag
$b^5G'_6 - a^5F'_5$	3,3 eV	4982	221
$b^5G'_5 - a^5F'_4$		4991	164
$b^5G'_4 - a^5F'_3$		5000	130
$b^5G'_3 - a^5F'_2$		5007	100
$b^5F_3 - a^5F'_2$	3,5 eV	4523	38,4
$b^5F_4 - a^5F'_3$		4518	43,0
$b^5F_5 - a^5F'_4$		4513	33,0

Bij metingen beneden 3500 Å bleek dat de bandlamp te weinig lichtsterk was om de zwartingsmerken met dezelfde belichtingstijd te kunnen opnemen als de boog. We brachten daarom de belichtingstijd voor de zwartingsmerken op 20 sec, terwijl hij voor de boog 10 sec bleef. Zolang de verhouding van de tijden niet te groot wordt is dit geoorloofd.

Het is bekend dat bij een fotografische plaat de zwarting bij een constant gehouden product van intensiteit en belichtingstijd niet onafhankelijk is van de belichtingstijd; volgens W e b b<sup>26)</sup> kunnen we in ons geval afwijkingen van 30 % verwachten in de voor een zekere zwarting benodigde intensiteit. Deze afwijkingen zijn echter weinig afhankelijk van de golflengte, zodat we toch ongestraft de belichtingstijd voor de zwartingsmerken wat groter kunnen nemen.

Daar de verlenging van de belichtingstijd niet voldoende bleek, werd tevens de spleetbreedte voor de zwartingsmerken van ca. 6 op 20 schaaldelen gebracht. Hier bleek de verkregen vermeerdering van de lichtsterkte wel van de golflengte af te hangen en we moesten dus een correctie aanbrengen. Deze correctie werd bepaald door op één plaat voor beide spleetbreedten een serie zwartingsmerken op te nemen. Was de energie die op de plaat viel evenredig met de spleetbreedte dan zouden voor iedere golflengte de twee verkregen zwartingskrommen door evenwijdige verschuiving in de richting van de energiecoördinaat over een afstand, die overeenkomt met een



factor van ongeveer 20/6 (de energie is logaritmisch uitgezet) tot samenvallen gebracht moeten kunnen worden. Inderdaad kunnen we de krommen door evenwijdige verschuiving tot dekking brengen, doch de afstand waarover we ze moeten verplaatsen is afhankelijk van de golflengte. De correctiefactor is bij 4000 Å 3,20, beneden 3400 Å is hij constant geworden en bedraagt 2,90. Vermoedelijk was dit laatste getal de werkelijke verhouding der spleetbreedten, terwijl de stijging bij grotere  $\lambda$  veroorzaakt werd doordat bij de kleinste spleetbreedte de diffractie aanzienlijk was en een met  $\lambda$  toenemend deel van het afgebogen licht buiten de lenzen van de spectrograaf viel. Evenals bij de correctie voor de dispersie wordt de gemeten intensiteit na het middelen met dit bedrag vermenigvuldigd. Overigens geschieden de metingen als bij de andere lijnen.

Tabel IX geeft de resultaten voor de multipletten  $c^3G' - a^3F'$  en  $d^3D' - a^3F'$ . Van het multiplet  $c^3G' - a^3F'$  worden de lijnen gestoord,  $\lambda = 3371$  Å door banden, mogelijk van stikstof,  $\lambda = 3342$  Å door een titaan-ionlijn en door de zinklijn bij 3345 Å. Deze laatste zou te vermijden zijn door een andere stof als

Tabel IX

Overgang	Energie bovenniveau	$\lambda$	Ag-waarden			$(Ag)_{\text{gem}}$
			XIII	XIV	XV	
$b^3F_4 - a^3F'_4$	3,1 eV	3999	104	102	98,5	101
$b^3F_3 - a^3F'_3$		3990	74,6	71,7	71,5	72,2
$b^3F_2 - a^3F'_2$		3982	52,3	55,2	59,2	55,3
$c^3G'_5 - a^3F'_4$	3,7 eV	3371	201	216	194	202
$c^3G'_4 - a^3F'_3$		3355	137	129	129	130
$c^3G'_3 - a^3F'_2$		3342	—	—	—	99,5
						(berekend)
$d^3D'_3 - a^3F'_4$	3,7 eV	3386	75,3	72,3	78,3	74,4
$d^3D'_2 - a^3F'_3$		3378	77,0	70,0	76,5	73,2
$d^3D'_1 - a^3F'_2$		3370	47,0	—	—	47,0
Temperatuur			4450°	4680°	5370°	

bijmengsel te gebruiken, maar de storende ionlijn blijft, zodat we moesten afzien van het meten van  $\lambda = 3342 \text{ \AA}$ . De overgangswaarschijnlijkheid voor deze lijn is met behulp van de multipletregels berekend uit die voor  $\lambda = 3355 \text{ \AA}$ .

De metingen geschieden bij verschillende temperaturen om nogmaals de verdelingswet van Boltzmann te toetsen. Blijkens de tabel is behalve voor de gestoorde lijn  $\lambda = 3371 \text{ \AA}$ , voor zover dit viel na te gaan, binnen 6 % aan deze wet voldaan.

De metingen aan het multiplet  $d^3G' - a^3F'$  zijn weergegeven in tabel X. Het aantal waarnemingen bedroeg 4, de spreiding 10 % (plaat XX).

Tabel X

Overgang	Energie bovenniveau	$\lambda$	$Ag$
$b^3F_4 - a^3F'_4$	3,1 eV	3999	98,1
$b^3F_3 - a^3F'_3$		3990	71,2
$b^3F_2 - a^3F'_2$		3982	59,0
$d^3G'_5 - a^3F'_4$	3,9 eV	3200	221
$d^3G'_3 - a^3F'_3$		3192	182
$d^3G'_2 - a^3F'_2$		3186	129

Tenslotte zijn nog metingen verricht aan het multiplet  $a^3G' - a^3F'$ . Het aantal waarnemingen bedroeg 3, de waarschijnlijke fout is 8%. Voor  $\lambda = 4682 \text{ \AA}$ , die samenviel met een zinklijn, is de overgangswaarschijnlijkheid berekend.

Tabel XI

Overgang	Energie bovenniveau	$\lambda$	$Ag$
$a^3F_4 - a^3F'_4$	2,4 eV	5210	8,15
$a^3G'_5 - a^3F'_4$	2,7 eV	4682	5,6 (berekend)
$a^3G'_4 - a^3F'_3$		4667	4,8
$a^3G'_3 - a^3F'_2$		4656	3,3



Tabel XII

Overgang	Energie bovenniveau	$\lambda$	$A_{sg}$	$n_s$	$A_{kg}$	$n_k$
$d^3D'_3 - a^3F'_4$	3,7 eV	3386	74,4	17	72,3	7
$d^3D'_2 - a^3F'_3$		3378	73,2	17	64,6	7
$d^3D'_1 - a^3F'_2$		3370	47,0	3	46,2	7
$a^3F_4 - a^3F'_4$	2,4 eV	5210	8,15	27	8,85	4
$a^3F_3 - a^3F'_3$		5193	6,05	10	6,70	5
$a^3F_2 - a^3F'_2$		5174	4,6	10	5,05	5
$b^3F_4 - a^3F'_4$	3,1 eV	3999	100	57	107	7
$b^3F_3 - a^3F'_3$		3990	72,1	57	69,0	7
$b^3F_2 - a^3F'_2$		3982	57,1	53	48,8	7
$c^3F_4 - a^3F'_4$	3,3 eV	3753	117	15	121	4
$c^3F_3 - a^3F'_3$		3741	75,1	16	71,8	4
$c^3F_2 - a^3F'_2$		3730	50,0	16	49,8	8
$a^3G'_5 - a^3F'_4$	2,7 eV	4682	(5,6)	—	6,0	8
$a^3G'_4 - a^3F'_3$		4668	4,8	3	4,2	8
$a^3G'_3 - a^3F'_2$		4656	3,3	3	3,2	8
$b^3G'_5 - a^3F'_4$	3,4 eV	3653	175	46	188	6
$b^3G'_4 - a^3F'_3$		3643	143	46	143	7
$b^3G'_3 - a^3F'_2$		3635	119	44	122	7
$c^3G'_5 - a^3F'_4$	3,7 eV	3371	202	18	182	5
$c^3G'_4 - a^3F'_3$		3355	130	18	140	5
$c^3G'_3 - a^3F'_2$		3342	(99,5)	—	—	—
$d^3G'_5 - a^3F'_4$	3,9 eV	3200	221	4	225	2
$d^3G'_4 - a^3F'_3$		3192	182	4	173	3
$d^3G'_3 - a^3F'_2$		3186	129	4	122	3
$b^5G'_6 - a^5F'_5$	3,3 eV	4982	233	48	210	6
$b^5G'_5 - a^5F'_4$		4991	165	46	161	6
$b^5G'_4 - a^5F'_3$		5000	125	29	126	5
$b^5G'_3 - a^5F'_2$		5007	103	36	84	4
$b^5F_3 - a^5F'_2$	3,5 eV	4523	38,4	8	36,2	13
$b^5F_4 - a^5F'_3$		4518	43,0	8	36,8	12
$b^5F_5 - a^5F'_4$		4513	32,0	8	27,0	12

§ 2. *Discussie van de resultaten.*

Tabel XII geeft een overzicht van de meetresultaten ( $A_{sg}$ ) met daarnaast de overgangswaarschijnlijkheden ( $A_{kg}$ ), zoals we ze met behulp van formule (6) berekend hebben uit de door King in absorptie gemeten oscillatorsterkten. Om de metingen beter te kunnen vergelijken zijn de waarden van  $A_{kg}$  nog met een zodanig getal vermenigvuldigd dat het product van de waarden voor het tripletsysteem in beide kolommen gelijk is.

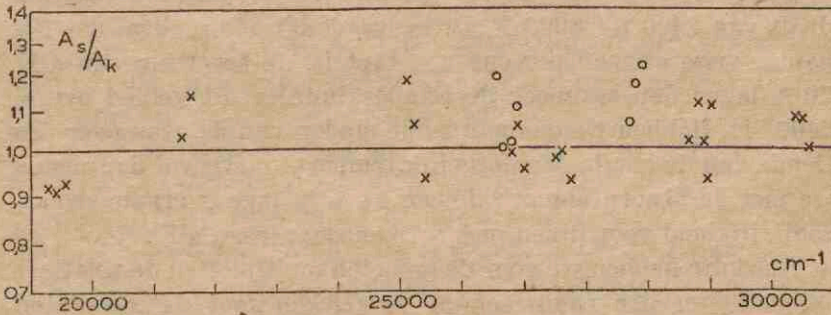


Fig. 5.

Verhouding van de relatieve overgangswaarschijnlijkheden volgens King ( $A_K$ ) en volgens onze metingen ( $A_S$ ), uitgezet tegen de energie van het bovenniveau.

In figuur 5 hebben we de verhouding van de gemeten waarden,  $\frac{A_S}{A_K}$ , logaritmisch uitgezet tegen de energie van het bovenniveau. Het blijkt dat er voor het tripletsysteem geen uitgesproken verloop in de verhouding bestaat. De grootste afwijking bedraagt 18% voor  $\lambda = 3982 \text{ \AA}$ , waarvan ongeveer 8% aan een storende lijn geweten moet worden (zie blz. 16). De gemiddelde afwijking is 7%; behalve voor  $a^3G' - a^3F'$  zijn al onze metingen uitgevoerd ten opzichte van de multipletten  $b^3F - a^3F'$  en  $b^5G' - a^5F'$ , waarvan de onderlinge verhouding op 2% nauwkeuring bepaald is. King geeft op, dat de mogelijke fout in zijn metingen 8% bedraagt. Binnen de foutenmarges is er dus overeenstemming.

Voor de lijnen van het quintetsysteem ligt de zaak anders. Gemiddeld vinden wij hier voor de overgangswaarschijnlijkheden



heden een 12 % hogere waarde dan King, met een spreiding van 8 %. De oorzaak hiervan kan zijn dat de bezetting van het benedenniveau van de quintetlijnen bij King's metingen sterk van de temperatuur afhangt. Een door hem mogelijk geachte temperatuurfout van  $20^\circ$  veroorzaakt reeds een afwijking van 3 % in de bezetting. Daar aan de uiteinden van zijn oven de temperatuur niet hoger kan zijn geweest dan ca.  $800^\circ$  terwijl deze in het midden  $1800$  à  $2600^\circ$  K bedroeg had King voor dit temperatuurverloop moeten corrigeren.

Wanneer over een zekere afstand de temperatuur lineair daalt van  $2400$  tot  $800^\circ$  K, is, in het denkbeeldig geval dat het aantal vrije atomen per  $\text{cm}^3$  constant is, de bezetting van  $a^5F'$  70 % lager dan wanneer de temperatuur in dit gebied overal  $2400^\circ$  is. Hebben we dus aan beide einden van de oven over een tiende van de lengte een dergelijk temperatuurverval dan meten we met de absorptie-methode een 14 % te lage overgangswaarschijnlijkheid voor lijnen met het benedenniveau  $a^5F'$ .

Tenslotte hebben we voor de gemeten multipletten de relatieve intensiteiten der componenten vergeleken met de resultaten van Harrison en King, en met de waarden volgens de

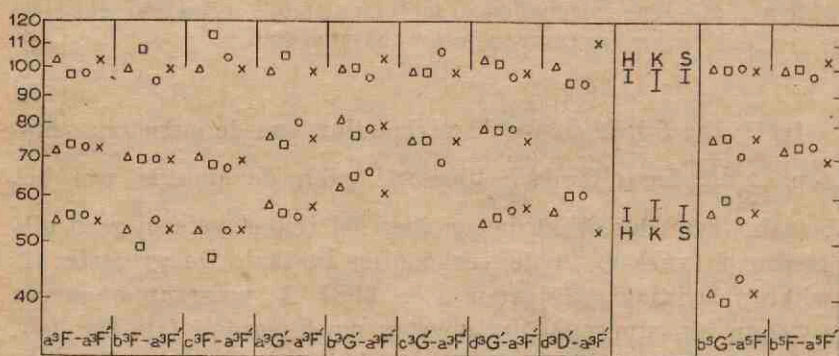


Fig. 6.

Relatieve intensiteiten van de componenten der multipletten in logaritmische maat weergegeven volgens:

- $\triangle$  Harrison                       $\circ$  onze metingen  
 $\square$  King                               $\times$  de multiplet-intensiteitsregels.

De lijnstukjes H, K, en S geven de grootte van de waarschijnlijke fout voor de gemeten waarden resp. bij Harrison, King en bij ons.

multipletregels<sup>27</sup>). In fig. 6 zijn de relatieve intensiteiten logaritmisch uitgezet waarbij er voor gezorgd is dat in ieder multiplet voor de vier weergegeven stellen getallen het product gelijk is. Bovendien is in de figuur de grootte van de waarschijnlijke fout in logaritmische maat aangegeven.

### § 3. *Metingen in het ionspectrum.*

Van het ionspectrum vielen enige lijnen met voor meting geschikte intensiteit in het onderzochte golflengte-gebied, zodat we de relatieve overgangswaarschijnlijkheden konden bepalen. Deze lijnen behoren tot de multipletten  $a^4G' - a^4F'$  en  $a^4F - a^4F'$  uit het quartetsysteem en zijn weergegeven in fig. 2b op blz. 9.

De meetuitkomsten zijn weergegeven in tabel XIII. De relatieve waarschijnlijkheid voor de overgang  $a^4F_5 - a^4F'_5$  is hier gelijkgesteld aan 100. Deze  $Ag$ -waarden zijn dus niet betrokken op die van het atoom; voor het leggen van een dergelijk verband zouden we de verhouding van de aantallen atomen en

Tabel XIII

Overgang	Energie bovenniveau	$\lambda$	$Ag$	$n$	Harrison
$a^4G'_3 - a^4F'_3$	3,7 eV	3395	7,7	3	8,1
$a^4G'_4 - a^4F'_4$		3388	13,2	15	10,7
$a^4G'_3 - a^4F'_2$		3384	45,4	14	50,4
$a^4G'_5 - a^4F'_5$		3380	14,0	14	8,1
$a^4G'_4 - a^4F'_3$		3373	58,9	15	67,4
$a^4G'_5 - a^4F'_4$		3361	93,8	15	89,5
$a^4G'_6 - a^4F'_5$		3349	124	15	118
$a^4F_2 - a^4F'_2$	3,8 eV	3242	30,3	17	35,7
$a^4F_3 - a^4F'_3$		3239	48,1	17	45,3
$a^4F_4 - a^4F'_4$		3237	75,0	16	67,2
$a^4F_5 - a^4F'_5$		3235	100	15	101



ionen in het onderzochte booggebied moeten kennen. Verder is in de tabel het aantal uitgemeten spectra aangegeven onder  $n$ , terwijl de laatste kolom de relatieve intensiteiten in de multipletten volgens H a r r i s o n weergeeft, voor beide multipletten afzonderlijk aangepast aan de door ons gevonden relatieve overgangswaarschijnlijkheden (Platen XIII en XVI).

---





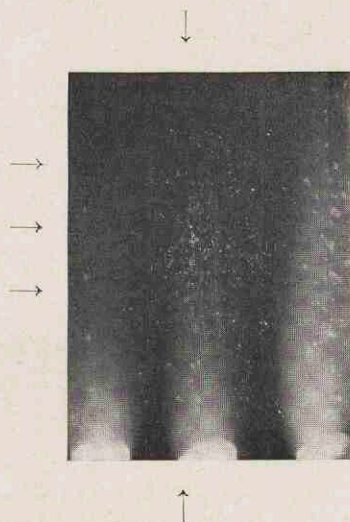


Fig. 7.

Gloeiende kooldeeltjes in de lichtboog, om de  $\frac{1}{250}$  sec gefotografeerd.

De pijlen verwijzen naar een serie beeldjes van een roterend deeltje. Na 2 maal de onderbrekingstijd is het deeltje ongeveer  $90^\circ$  gedraaid. Hiermee correspondeert een hoeksnelheid  $\omega = 200 \text{ sec}^{-1}$ . Als de rotatie van het deeltje een gevolg is van de snelheidsgradient in het gas, bedraagt het radiale snelheidsverval ook  $200 \text{ sec}^{-1}$ , wat qua grootteorde goed past bij de (bij 12 A) gemeten snelheid.

## DEEL II.

### BEPALING VAN BENADERDE ABSOLUTE WAARDEN VAN DE OVERGANGSWAARSCHIJNLIJKHEDEN.

#### HOOFDSTUK V.

##### BEPALING VAN DE SNELHEID VAN HET GAS IN DE ELECTRICHE LICHTBOOG.

###### § 1. *Inleiding.*

Wanneer men de absolute waarden van de overgangswaarschijnlijkheden wil meten, is een van de grootheden die men bepalen moet de concentratie van de betreffende stof in de boog (vgl. form. (4)). Om deze dampconcentratie te berekenen op grond van de samenstelling der electrode, moet men de stijgsnelheid van het booggas kennen. Daar hieromtrent nog weinig metingen bestaan leek het ons gewenst deze snelheid te bepalen, en wel voor verschillende waarden van de electriche stroomsterkte in de boog. De snelheidsmetingen bleken goed uitvoerbaar in bogen van betrekkelijk grote lengte (2 à 4 cm) tussen koelectroden waarvan de onderste gevuld was met koolgruis (dus zonder metaalverbindingen).

Is de onderste electrode in een koolboog gevuld met fijngestampt koolgruis, dan zien wij in de boog banen van gloeiende kooldeeltjes, die door het opstijgende gas meegevoerd worden. We kunnen de waarneming van de boog periodiek onderbreken door in de lichtweg een van spleten voorziene draaiende schijf aan te brengen; we zien dan die banen als stippelijnen waarbij de afstand van de stippels een maat is voor de snelheid van de deeltjes (zie fig. 7). Zijn de deeltjes voldoende klein, dan wordt hun snelheid ten opzichte van het omringende gas ook klein, en kunnen we dus uit de stippelijnen bij benadering de waarde vinden van de snelheid waarmee het booggas opstijgt, terwijl we tevens de bewegingsrichting van het gas zien (stroomlijnen).

Om een indruk te krijgen omtrent de bruikbaarheid van de



methode zullen we nagaan, welke afmetingen een deeltje hoogstens mag hebben wanneer de maximale snelheid onder invloed van de zwaartekracht ten opzichte van het omringende gas voorgeschreven is. Hiervoor maken we gebruik van de wet van Stokes, die afgeleid is voor de beweging van bolvormige deeltjes, maar in elk geval toch dienen kan om de orde van grootte van de valsnelheid (absoluut in stilstaande lucht, of relatief t.o.v. met constante snelheid bewegende lucht) van onze kooldeeltjes te schatten. Deze wet luidt:

$$K = 6 \pi \eta r u. \quad (9)$$

Hierin is:

- $K$  de kracht die op het deeltje werkt in dynes,  
 $\eta$  de viscositeitscoëfficiënt van het gas, waarin het deeltje zich beweegt, in Poise \*),  
 $r$  de straal van het deeltje in cm,  
 $u$  de snelheid van het deeltje ten opzichte van het omringende gas in cm/sec.

Voor een bolvormig deeltje vinden we, als we zijn dichtheid 2 stellen, dat de valsnelheid onder invloed van de zwaartekracht

$$u = \frac{436 r^2}{\eta} \text{ cm/sec} \quad (10)$$

bedraagt.  $\eta$  is niet bekend bij de in de boog heersende temperatuur. Bij 1100° K bedraagt  $\eta$  voor lucht ongeveer  $5.10^{-4}$  Poise en neemt evenredig toe met  $\sqrt{T}$  wanneer de samenstelling van het gas niet verandert. De dissociatie van de moleculen bij hoge temperatuur veroorzaakt nog een extra toename van de inwendige wrijving, zodat we veilig mogen aannemen dat bij de temperatuur van de koolboog (6000° à 7000° K) de viscositeitscoëfficiënt  $\eta$  groter is dan  $10^{-3}$  Poise.

Stellen we in verband met de te verwachten grootteorde voor de gassnelheid (ongeveer 1 m/sec), de eis dat de deeltjes een valsnelheid ten opzichte van het gas hebben van hoogstens

---

\*) De viscositeit is 1 Poise wanneer, bij een snelheidsverval van 1 cm/sec per cm, het impulstransport per sec door een vlak loodrecht op de snelheidsgradiënt 1 dyne/cm<sup>2</sup> bedraagt.

4 cm/sec, dan vinden we uit (10) dat  $r < 3 \cdot 10^{-3}$  cm. De middel-lijn van de bolvormig gedachte deeltjes mag dus maximaal  $60 \mu$  bedragen. Bij een voorlopige bepaling van de deeltjes-grootte (vóór de gloeiing, zie blz. ...) bleek de diameter van de meeste deeltjes inderdaad  $< 60 \mu$  te zijn, terwijl afwijkingen van de bolvorm in het algemeen de valsnelheid niet of weinig groter zullen maken. Op grond hiervan kunnen we verwachten dat onze meetmethode bruikbaar is. Door na te gaan welke invloed de valsnelheid van de deeltjes heeft op de uiteindelijke resultaten is het mogelijk de schattingen omtrent de valsnelheid te controleren.

Een tweede vraag is of de snelheid van het deeltje zich wel voldoende snel aanpast aan die van het gas, want de hierboven gevonden valsnelheid zal zich eerst moeten instellen. De deeltjes hebben nl. in het ongunstigste geval een beginsnelheid nul; hun relatieve snelheid ten opzichte van het gas is dus aanvankelijk gelijk aan de snelheid waarmee het gas opstijgt en wordt geleidelijk kleiner.

We nemen aan, dat we te maken hebben met een homogene gasstroom met constante snelheid  $U$  naar boven en daarin een deeltje, dat in het stilstaande gas een uiteindelijke valsnelheid zou hebben van 4 cm/sec. De kracht door het gas op het deeltje uitgeoefend is volgens Stokes evenredig met het snelheidsverschil  $U - V_t$ , als  $V_t$  de momentane absolute waarde is van de snelheid van het deeltje. Voor  $U - V_t = 4$  is deze kracht juist gelijk aan het gewicht van het deeltje. De wrijvingskracht

is dus gelijk aan  $\frac{U - V_t}{4} \times mg$  ( $m$  is de massa van het deeltje,

$g$  is de versnelling van de zwaartekracht). De resulterende

kracht is gelijk aan  $\left(\frac{U - V_t}{4} - 1\right) \times mg$ , want de zwaarte-

kracht werkt in tegengestelde richting en is gelijk aan  $mg$ ; dit levert de differentiaalvergelijking

$$\left(\frac{U - V_t}{4} - 1\right) mg = \frac{d}{dt} (mV_t). \quad (11)$$

We zien af van de massaverandering door verdamping, want hierdoor wordt de aanpassing hoogstens sneller, en krijgen dan:



$$\frac{U - V_t - 4}{4} \cdot g = \frac{dV_t}{dt} \quad (12)$$

of

$$V_t = (U - 4) \left( 1 - e^{-\frac{980}{4} t} \right). \quad (13)$$

Het verschil tussen de gassnelheid en de snelheid van de deeltjes zal minder dan 10 % bedragen wanneer gelijktijdig voldaan is aan de ongelijkheden

$$U > 80 \text{ cm/sec.}$$

en

$$1 - e^{-\frac{980}{4} t} > 0,95.$$

Aan de laatste ongelijkheid is voldaan voor  $t > \frac{3}{250}$  sec. Wordt de waarneming van het deeltje, zoals hier geschied is, om de  $\frac{1}{250}$  sec herhaald, dan is dit het geval na de derde waarneming. Aangezien op de foto's de meeste banen veel meer dan 3 punten bevatten, en de gevonden waarden van  $U > 80 \text{ cm/sec}$  zijn, voert ook bovenstaande berekening tot de verwachting dat onze meetmethode bruikbaar is.

## § 2. *Metingen.*

De onderbroken waarneming van de kooldeeltjes geschiedde door een draaiende schijf heen, die voorzien was van tien op gelijke afstanden geplaatste spleten en 25 omwentelingen per sec maakte. De tijd tussen twee waarnemingen bedroeg dus  $\frac{1}{250}$  sec. De boog werd met een lens van 10 cm brandpuntsafstand 1,7 maal vergroot afgebeeld op de fotografische plaat. Tussen boog en lens bevonden zich achtereenvolgens de draaiende schijf, een geelfilter en een sluiters.

Behalve de gloeiende kooldeeltjes wordt uiteraard ook de lichtgevende boogzuil op de plaat afgebeeld, waardoor de zichtbaarheid van de deeltjes wordt verminderd, temeer omdat de



boogzuil telkens opnieuw opgenomen wordt en het deeltje op eenzelfde plaats maar één maal. Het geelfilter heeft dan ook tot taak het violette licht van de CN-banden, dat een belangrijk gedeelte vormt van de emissie door de boogzuil, te onderscheppen, waardoor de storende achtergrond verzwakt wordt, zodat de deeltjes beter uitkomen.

Wij hebben te maken met twee belichtingstijden: een voor de deeltjes, die beheerst wordt door de breedte van de spleten in de schijf, en een voor de boogzuil, die vele malen groter is omdat de afbeelding moet worden herhaald. Voor de breedte van de spleten namen we  $\frac{2\pi}{1000}$  radialen. Daar het geelfilter nog voorzien was van een diafragma, dat dezelfde vorm had als de spleten, berekenen we hieruit een belichtingstijd van  $\frac{1}{12500}$  sec (met „halfwaardebreedte”  $\frac{1}{25000}$  sec) voor de afzonderlijke beelden van de deeltjes. Deze tijd bleek niet te groot te zijn; de afgelegde weg door het beeld van het deeltje op de plaat bleek niet groter dan dat beeld (op de foto's waren de beelden van de deeltjes niet merkbaar uitgerekt) en klein ( $\sim \frac{1}{100}$ ) t.o.v. de afstand van twee opeenvolgende beelden.

De tweede belichtingstijd bepaalt het aantal waarnemingen en dus ook de sterkte van het boogbeeld. We stelden de sluiters in op  $\frac{1}{10}$  sec, wat overeenkomt met 25 waarnemingen. De stippellijnen zijn dan nog duidelijk te zien t.o.v. de achtergrond; de belichtingstijd zou zelfs langer kunnen zijn, maar dan wordt het aantal opgenomen deeltjes te groot, zodat de banen daardoor niet meer onderscheiden kunnen worden. Een kortere belichtingstijd verhoogt de kans dat de baan van een deeltje halverwege tussen de elektroden begint of afbreekt.

We gebruikten bij de opnamen Ilford Hypersensitive Panchromatic Plates.

De opnamen werden uitgemeten door de afstanden van de stippels tot de onderkool te bepalen, waarbij rekening gehouden werd met de vergroting. De afstandsverschillen gedeeld door de looptijd van  $\frac{1}{250}$  sec gaven de gemiddelde snelheid gedurende



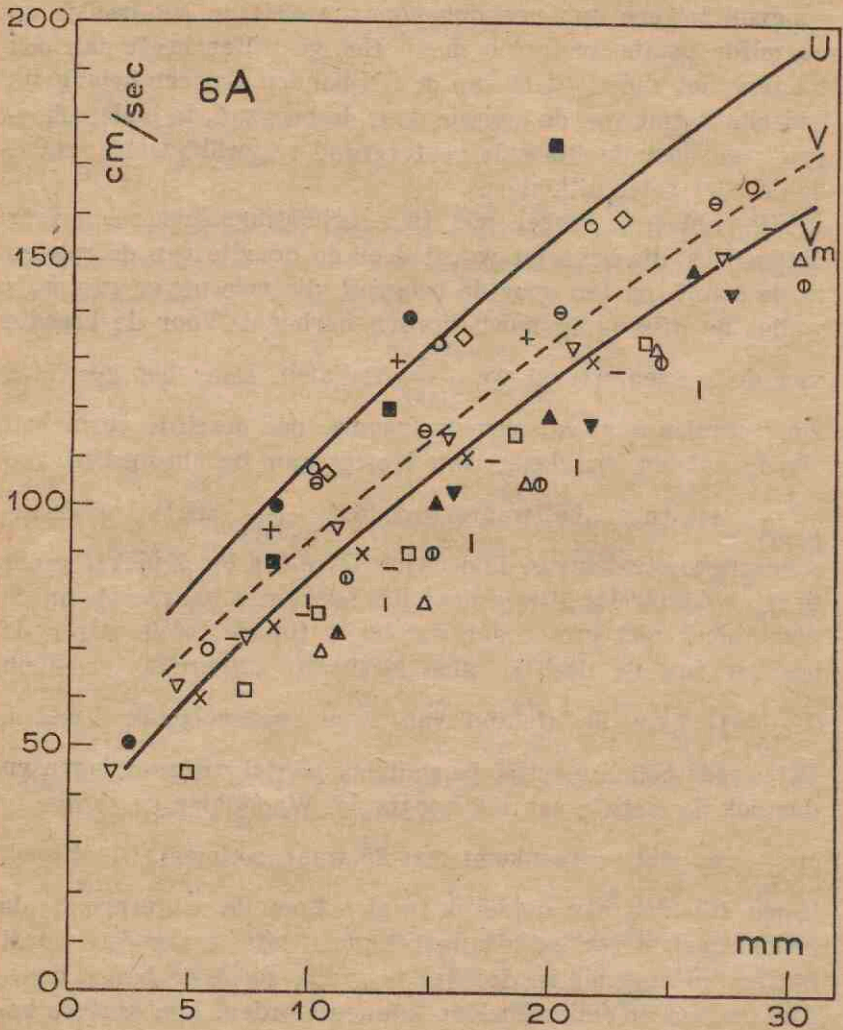


Fig. 8.

(Zie voor de beschrijving van deze figuur blz. 47).

die  $\frac{1}{250}$  sec. We zetten deze snelheid uit tegen de hoogte van het eindpunt van de afgelegde weg boven de onderkool en kregen zo voor ieder deeltje een rij meetpunten (zie fig. 8 en 9). Om de rijen, die van verschillende deeltjes afkomstig waren, te middelen, verdeelden we de meetpunten in groepjes waarvan

(Beschrijving van figuur 8).

Ieder punt geeft de gemiddelde snelheid van een kooldeeltje gedurende  $\frac{1}{250}$  ste sec, uitgezet tegen de hoogte  $h$  (boven de onderkool) van het eindpunt van de in die tijd afgelegde weg, bij een stroomsterkte van 6 A. In onderstaand tabelletje is voor de verschillende deeltjes de booglengthe aangegeven waarbij ze zijn gefotografeerd. Waar uit de opname bleek, dat het deeltje zich bewoog aan de rand van de boog, is zulks aangeduid met (r). Of een deeltje zich in het midden van de boog bevond kon niet met zekerheid geconstateerd worden.

$\triangle$ 33 mm (r)	$\ominus$ 33 mm
$\times$ 33 mm (r)	$\square$ 30 mm (r)
$\circ$ 33 mm	30 mm
$+$ 33 mm	$\triangle$ 30 mm
$\oplus$ 33 mm	$-$ 30 mm
$\blacktriangle$	
$\blacktriangledown$	
$\blacklozen$	
$\blacksquare$	
} Omgepoolde boog.	
$\diamond$	Afgeschermdde boog.

$V_m$  geeft, als functie van  $h$ , het gemiddelde van deze waarnemingen.  $V$  geeft de werkelijke gemiddelde snelheid op de hoogte  $h$ .

de „zwaartepunten” gezocht werden. Hiertoe bepaalden we van de punten, die tussen 25 en 30 mm boven de onderkool lagen, van beide coördinaten de gemiddelde waarde. Hetzelfde deden we voor de punten tussen 20 en 25 mm, enz. Door de aldus verkregen punten trokken we een kromme, die dan voor elke hoogte de gemiddelde snelheid van de deeltjes geeft gedurende  $1/250$  sec vóór het bereiken van die hoogte. Deze snelheid noemen we  $V_m$ . De kromme blijkt over een vakje van 5 mm nagenoeg recht te zijn, zodat onze wijze van middelen (in vakjes van 5 mm) geoorloofd is. Voor  $V_m$  is tevens de gemiddelde absolute afwijking van het gemiddelde bepaald, en hiervan is gebruik gemaakt bij het berekenen van de „nauwkeurigheid” van het eindresultaat.

Beschouwen we nu een punt, bv. 30 mm boven de onderkool, dan kunnen we uit de waarde van  $V_m$  in dat punt berekenen waar een zich volgens de kromme  $V_m$  bewegend deeltje zich



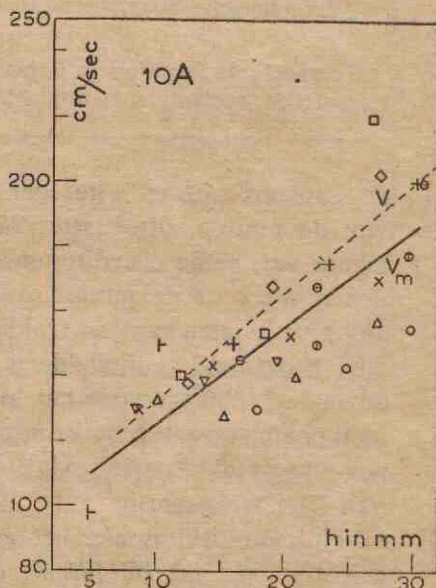
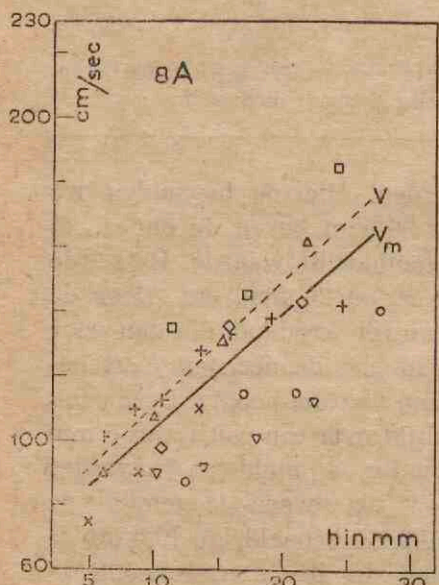
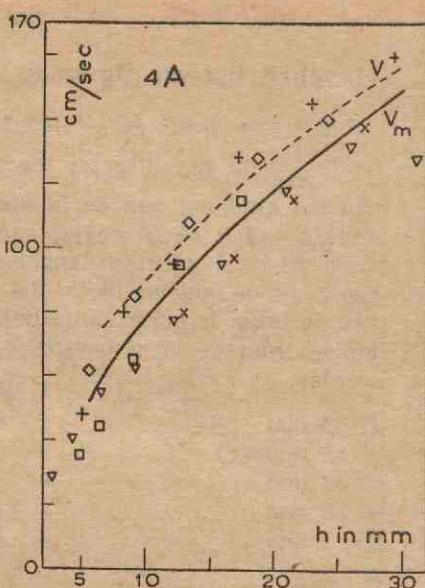
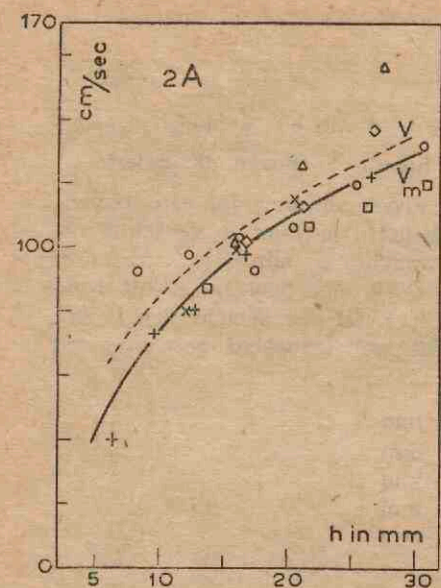


Fig. 9.

De waarnemingen bij 2, 4, 8 en 10 A, uitgezet op dezelfde wijze als in fig. 8. De meetpunten en de kromme  $V_m$  geven het tijdsgemiddelde van de deeltjessnelheid, over een tijdvak van  $1/250$  sec vóór het bereiken van  $h$ , uitgezet tegen die hoogte  $h$ . De kromme  $V$  geeft de ware deeltjessnelheid (gemiddeld over de waargenomen vonkjes) op de hoogte  $h$ .

1/250 sec van te voren bevond; in het op die wijze gevonden punt kunnen we deze bewerking herhalen enz. Dit geeft ons de mogelijkheid voor een dergelijk deeltje het tijdsgemiddelde van de snelheid te bepalen over vakken van 1/250, 2/250 en 3/250 sec vóór het bereiken van een zeker punt. Door terug te extrapoleren naar de gemiddelde snelheid over een tijdvak van 0 sec vinden we in dat punt de ware snelheid  $V$  van de deeltjes. Uit de gevonden getallen blijkt dat we bij deze extrapolatie hoogstens een fout maken van 2%. Men kan de snelheid ook zo uitzetten, dat in ieder punt de gemiddelde snelheid in de volgende 1/250 sec wordt weergegeven, zodat men vanuit de andere richting kan extrapoleren. Hierdoor zou men de  $V$ -bepaling kunnen uitstrekken tot iets kleinere hoogte  $h$  boven de onderkool. Bij lage  $h$  echter is de berekening van de gassnelheid uit de deeltjessnelheid onbetrouwbaar (zie hieronder).

Er werden opnamen gemaakt bij verschillende stroomsterkten en booglengten. Van een invloed van de booglengte op de snelheid van de deeltjes bij vaste  $h$  viel weinig te bespeuren. Bij 10 A b.v. (zie fig. 9) had de booglengte de waarden 21 ( $\nabla$ ), 25 ( $\dagger$ ), 29 ( $\times$ ,  $+$ ), 32 ( $\triangle$ ) 34 ( $\circ$ ,  $\ominus$ ), 39 ( $\square$   $\diamond$ ) mm; trekken we door elk van deze puntrijen een kromme dan blijkt geen systematisch verband tussen de hoogten van de krommen in de figuur en de bijbehorende booglengten. Om deze reden hebben we verder alle waarnemingen bij éézelfde stroomsterkte als gelijkwaardig beschouwd. De gevonden waarden van  $V$  blijken niet met toenemende  $h$  naar een eindwaarde te lopen: de krommen blijven stijgen. Dit wijst er op dat de gassnelheid afhangt van de hoogte in de boog (zie fig. 10). We stellen daarom, als  $h$  de afstand tot de onderkool is, de gassnelheid gelijk aan  $U(h)$  en de snelheid van het deeltje  $V(h)$ . Verder is  $u$  de valsnelheid van het deeltje volgens Stokes. Uit (12) kunnen we nu de vergelijking afleiden:

$$U(h) = V(h) + u + \frac{dV(h)}{dt} \cdot \frac{u}{g} \quad (14)$$

Voor  $\frac{dV}{dt}$  schrijven we:

$$\frac{dV}{dh} \cdot \frac{dh}{dt} = V \frac{dV}{dh}$$



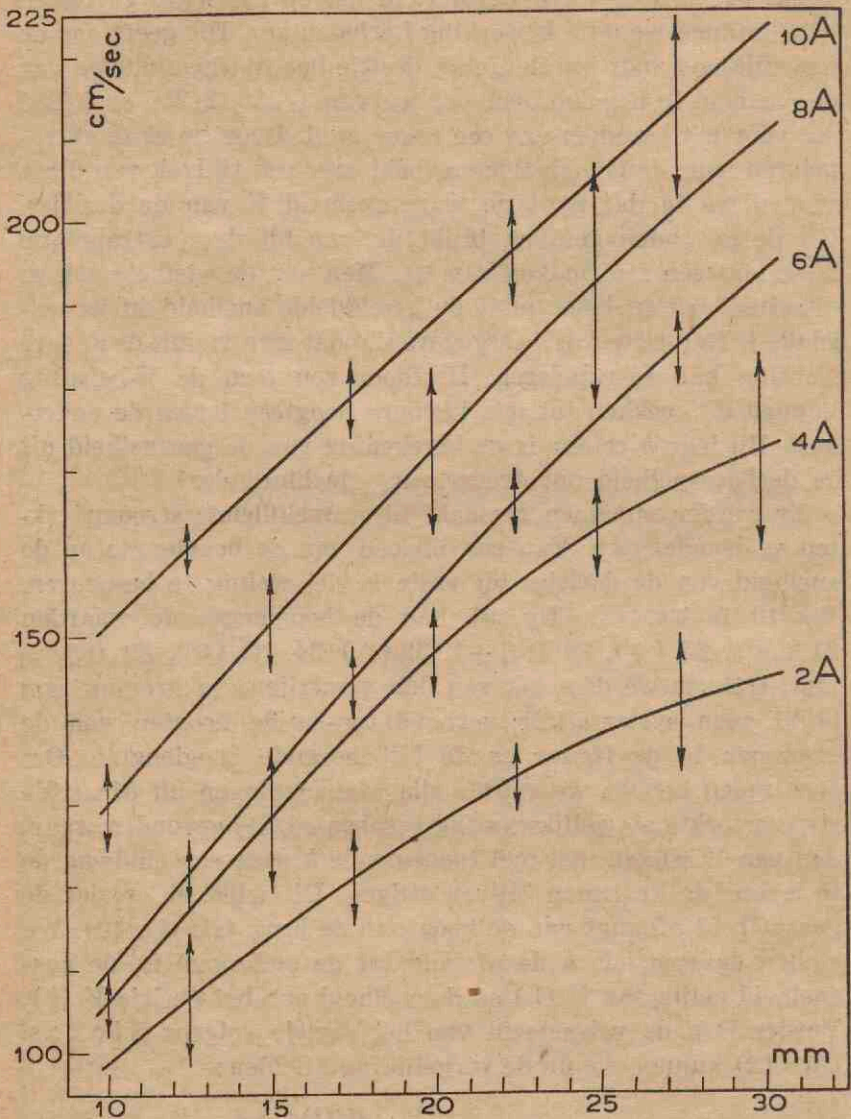


Fig. 10.

De snelheid  $V$  van het gas als functie van de hoogte boven de onderkool bij verschillende stroomsterkten, berekend uit de krommen  $V(h)$  van fig. 8 en 9 voor een valsnelheid van de kooldeeltjes van 4 cm/sec. De pijlen geven de verticale spreiding van de punten in de figuren 8 en 9.

en vinden dan voor de gassnelheid de uitdrukking:

$$U = V + u + V \frac{dV}{dh} \cdot \frac{u}{g} \quad (15)$$

De snelheid  $V$  en zijn afgeleide naar  $h$ , beide in afhankelijkheid van  $h$ , zijn gemakkelijk uit fig. 8 en 9 af te lezen. Als verder de valsnelheid  $u$  van het deeltje bekend is, is dus de gassnelheid met form. (15) als functie van  $h$  te bepalen.

$V$  is door ons gemeten bij de stroomsterkten 2, 4, 6, 8 en 10 A. Bij ieder van deze vijf stroomsterkten bepaalden we op de beschreven wijze een gemiddelde kromme  $V_m$  en daaruit de bijbehorende deeltjessnelheid  $V(h)$ . Uit deze krommen  $V(h)$  hebben we, met een voorlopig aangenomen waarde van  $u = 4$  cm/sec, volgens form. (15) de gassnelheid  $U(h)$  berekend. In fig. 10 is  $U$  weergegeven voor de verschillende stroomsterkten. De pijlen geven de spreiding der puntrijen in de corresponderende figuren 8 en 9. Daar  $u$  een gemajoreerde waarde is vinden we op deze wijze een ietwat te hoge waarde voor  $U$ .

### § 3. *Contrôlemetingen.*

a. Om de invloed van de poling na te gaan, maakten we bij 6 A een opname met omgekeerde stroomrichting. Uit de waarnemingen (zie fig. 8) blijkt, dat, wanneer de anode zich boven bevindt, de snelheid gemiddeld 5% groter is; dit kan echter een gevolg zijn van de spreiding in de waarnemingen. In ieder geval is de invloed van de stroomrichting op de gassnelheid gering.

b. Teneinde te onderzoeken in hoeverre de stroming van het booggas beïnvloed wordt door de kast van de boog, werd onder de anode een schaal aangebracht, die de luchttoevoer van beneden afschermd (zie fig. 11). Bij een stroomsterkte van 6 A bleek de snelheid van de kooldeeltjes hierdoor niet verlaagd te worden (zie fig. 8).

c. Menging van het koolgruis met KCl, met de bedoeling om bij een veel lagere temperatuur ( $< 4000^\circ$ ) de snelheid van het gas te meten, had tot gevolg dat er geen gloeiende deeltjes meer geregistreerd konden worden. Het bleek dus niet mogelijk bij zeer veel lagere temperatuur deze metingen te doen. Enkele



metingen bij een tussengelegen temperatuur (electrodevulling en stroomsterkte als bij een plaat met  $T = 4800^{\circ} \text{K}$ ) leverden waarden voor de gassnelheid die niet merkbaar verschilden van die in de koolboog.

d. De grootte van de deeltjes, die we voor de gloeiing met behulp van een glazen maatstaafje en een loupe gemeten hadden,

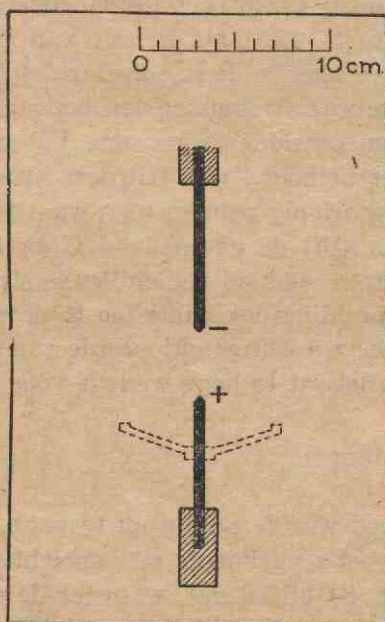


Fig. 11.

Schets van de boog met de boogkast. Gestippeld is aangegeven hoe de boog afgeschermd werd, om de invloed van de omgeving op de gassnelheid te onderzoeken.

werd nu ook bepaald uit de grootte van de afbeelding. We vonden daarbij langs beide wegen voor de middellijn waarden van ongeveer 0,05 mm, waarbij nog de mogelijkheid bestaat, dat door buiging of onscherpte de beeldjes groter zijn dan 1,7 (= de vergroting) maal het afgebeelde voorwerp. Er kwamen ook enkele grotere deeltjes voor.

e. Bij een scherp afgebeeld deeltje vonden we een middellijn van ruim 0,1 mm. We zouden dus een valsnelheid  $u$  van ruim 10 cm/sec moeten verwachten (form. (10)). Bij berekening van  $U$  met form. (15) uit de beweging van dit deeltje vinden



we een grotere gassnelheid dan uit de beweging van de lichtere deeltjes (waarbij  $u = 4$  cm/sec aangenomen was, hetgeen een gemajoreerde waarde is). Dit wijst erop dat de waarde  $u = 10$  te groot is gekozen. Kiezen we, in verband met de geschatte grootteverhouding der deeltjes  $u$  voor alle deeltjes kleiner, b.v. half zo groot dan is de overeenstemming veel beter.

Is de gemiddelde valsnelheid  $u$  werkelijk niet groter dan wij voorlopig aangenomen hebben, dan is het zeker dat  $U$  niet constant is, maar inderdaad stijgt met  $h$ . Immers bij constante  $U$  zou de toename van de snelheid van de deeltjes met de hoogte na  $3/250$  sec vrijwel moeten ophouden als  $u = 4$  cm/sec. In fig. 8 is  $V$  weergegeven voor  $I = 6$  A. Op 20 mm hoogte is het beschouwde „gemiddelde” deeltje reeds langer dan  $3/250$  sec onderweg (we kunnen dit nagaan door met  $V_m$  terug te werken) en zou dus de snelheid  $V$  indien  $U$  constant was, reeds groter moeten zijn dan  $0,9 U$ , dus vrijwel niet meer kunnen toenemen. Intusschen neemt van 20 tot 30 mm hoogte de snelheid toch toe, en wel met circa 25%. We moeten dus aannemen dat ook de gassnelheid naar boven toeneemt. A fortiori geldt dit voor  $u < 4$  cm/sec, daar dan de aanpassing van de snelheid van de deeltjes aan die van het gas nog beter is.

Daar  $U-V$  met  $h$  blijkt toe te nemen en evenredig is met  $u$  (form. (15)) zou dit verschil nog groter worden als  $u$  groter was dan 4 cm/sec, en zou de kromme voor  $U$ , daar  $V$  vast ligt nog steiler lopen, dan we hier vonden. Hiermee is dus bewezen dat de gassnelheid toeneemt met de hoogte.

f. Uit de foto's blijkt dat de eerst divergerende deeltjes zich boven  $h = \frac{1}{2}$  cm nagenoeg in verticale richting gaan bewegen; zoals wij zagen is de deeltjessnelheid dan practisch gesproken gelijk aan de gassnelheid.

#### § 4. *Discussie.*

In de afzonderlijke meetpunten (fig. 8 en 9) is de fout gering. De afstand tussen twee opeenvolgende beelden van een deeltje kan op 0,1 mm nauwkeurig bepaald worden, de gemiddelde snelheid over  $1/250$  sec dus op 2,5 cm/sec nauwkeurig. De onderlinge spreiding van de rijen meetpunten is veel groter; dit moet dus veroorzaakt zijn door een reëel verschil in het gedrag van de deeltjes.



Men kan zich afvragen hoe het komt, dat bij de kleine waarde van  $u$  toch nog zo'n grote spreiding tussen de rijen meetpunten optreedt, terwijl de oriënterende berekening deed zien dat we bij constante gassnelheid  $U$  een spreiding van hoogstens 10% in de deeltjessnelheden  $v$  moeten verwachten (blz. 44). De voornaamste oorzaak hiervan is, dat de gassnelheid niet constant is over de hoogte. Het verschil tussen de snelheden  $U$  en  $v$  is dan nl. gelijk aan  $u \left(1 - \frac{v}{g} \cdot \frac{dv}{dh}\right)$ , dus groter dan  $u = 4$  cm/sec (zie form. 15). Daar dit verschil evenredig is met  $u$ , zullen de snelheden  $v$  van de deeltjes met verschillende  $u$  in verschillende mate afwijken van de gassnelheid  $U$  en dus ook van de gemiddelde snelheid  $V$ . Bij 6 A blijkt  $\frac{V}{g} \cdot \frac{dV}{dh} = \text{ca. } 1\frac{1}{2}$  (fig. 8), dus met  $u = 4$  wordt de afwijking  $U - V = 10$  cm/sec.

Verder is de gassnelheid niet constant over de gehele doorsnede van de boog; naar de rand neemt de snelheid af. Daar we niet steeds konden constateren of een deeltje zich al of niet in het centrum bevond, kregen we hierdoor ook een zekere spreiding, waarbij nog komt, dat door de lagere temperatuur aan de rand de viscositeit  $\eta$  daar ook kleiner is. Op grond van het door Suits gemeten radiale verloop van de snelheid mogen we nog wel een spreiding van 10 cm/sec verwachten door deze oorzaak.

De onregelmatige vorm van de top van de anode veroorzaakt in de bepaling van  $h$  een onzekerheid van 1 mm; dit komt overeen met een onzekerheid in  $v$  (bij gefixeerde  $h$ ) van 3 cm/sec.

Tenslotte is de boog aan fluctuaties onderhevig, die ook enige invloed zullen hebben op de gassnelheid. Dat de samenwerking van deze oorzaken geen grotere spreiding van de meetpunten teweegbrengt, mag gelden als een bewijs dat de door  $u$  veroorzaakte spreiding niet groter is dan corresponderend met  $u = 0 - 4$  cm/sec, en dus dat het verschil tussen de gezochte gassnelheid  $u$  en de gemeten deeltjessnelheid  $v$  ook niet groter is dan overeenkomt met  $u = 4$  cm/sec.

Uit de metingen is gebleken dat de gassnelheid toeneemt met de stroomsterkte. Deze stijging is te verklaren, doordat enerzijds de hogere stroomsterkte ondanks het dalen van de



spanning toch nog met een grotere energieontwikkeling in de boog gepaard gaat, anderzijds de temperatuur van het gas niet boven  $6000^{\circ}$  à  $7000^{\circ}$  K kan stijgen, zodat de boog een grotere doorsnede krijgt bij hogere stroomsterkte. Geschematiseerd stellen we ons de boog voor als een hete gaszuil in een omgeving van veel lagere temperatuur. De opwaartse kracht op een horizontaal schijfje hiervan (doorsnedeboog) is evenredig met het oppervlak van de doorsnede, de naar beneden gerichte wrijvingskracht met de omtrek en met de stijgsnelheid. Maken deze krachten evenwicht, dan moet de snelheid evenredig met de diameter zijn, en dus stijgen met de stroomsterkte.

De toename van de snelheid van het gas met de afstand boven de anode is op dezelfde manier te verklaren: het gas wint energie bij het doorlopen van de afstand tussen de elektroden, de doorsnede van de zuil neemt toe, en daardoor ook de snelheid. Het grootste gedeelte van de energie wordt gebruikt voor verwarming van het gas en daar de energieinhoud per  $\text{cm}^3$  bij de hoge temperaturen, die in de boogkern voorkomen vrijwel constant is, zal er naarmate het gas meer energie opgenomen heeft meer gas door een horizontale doorsnede moeten stromen.

Suits<sup>28)</sup> heeft de gassnelheid in de boog bepaald door de gloeiende deeltjes waar te nemen in een draaiende spiegel. Hierbij werd de hoeksnelheid van de spiegel zo geregeld, dat het spiegelbeeld van de deeltjes scheen stil te staan. Daar men om dit stilstaan te constateren enige tijd nodig heeft, kan men wel een gemiddelde snelheid vinden voor de deeltjes, maar bezwaarlijk het snelheidsverloop in de asrichting. Bij een stroomsterkte van 4 A en een booglengte van 3 cm vond Suits in de nabijheid van de as van de boog een gassnelheid van 130 cm/sec, welke waarde te beschouwen is als een gemiddelde over de booglengte. Deze snelheid vinden wij ook in het midden van een dergelijke boog.

De door ons gevonden snelheden gelden voor het centrale gedeelte van de boog. Om betrouwbare metingen te doen over de radiale verdeling van de snelheid zou men stereoscopische opnamen moeten maken, of, wat eenvoudiger is, de optiek zó moeten kiezen dat alleen het vlak door de as van de boog (loodrecht op de optische as) scherp afgebeeld wordt. Intussen had-



den we alleen de snelheid nodig in het centrale deel van de boog, zodat we voorlopig geen verdere metingen uitgevoerd hebben. Niettemin kunnen we omtrent de radiale verdeling zeggen, dat in de zuil van de boog het relatieve snelheidsverval zeer gering moet zijn om de volgende redenen:

1. De viscositeit van het gas wordt bij die temperaturen 5 of meer malen zo groot als bij kamertemperatuur.

2. De opwaartse kracht op een volume-elementje is gelijk aan het verschil in gewicht met een gelijk volume-elementje dat met het omringende gas gevuld zou zijn. Dit verschil wordt bij temperaturen boven  $5000^{\circ}$  K uiterst klein.

---

## HOOFDSTUK VI

### ABSOLUTE METING VAN DE OVERGANGS- WAARSCHIJNLIJKHEDEN.

Hoewel ons meetmateriaal oorspronkelijk alleen bedoeld was voor de bepaling van relatieve overgangswaarschijnlijkheden, kwam het ons na de in hoofdstuk IV beschreven metingen gewenst voor een poging te doen om tot een absolute bepaling te geraken, of althans de relatie te bepalen tussen de gemeten overgangswaarschijnlijkheden van het ion en die van het atoom. Inderdaad bleek het mogelijk enige van de bestaande metingen te gebruiken voor een, zij het ook onnauwkeurige, bepaling van de absolute waarden van de overgangswaarschijnlijkheden bij het ion en bij het atoom.

#### § 1. *Methode.*

Daar het voor de absolute bepaling van overgangswaarschijnlijkheden door intensiteitsmeting noodzakelijk is naast de absolute intensiteit van de lijn het aantal der betrokken emitterende atomen of ionen te kennen (zie blz. 2), hebben we naar een methode gezocht om het aantal dier deeltjes per  $\text{cm}^3$  in de kern van de boog te bepalen. Voor het ion is dit probleem in ons geval gemakkelijker op te lossen dan voor het atoom. Immers de concentratie van alle aanwezige ionen te zamen is gelijk aan de concentratie van de electronen in de boog, omdat de ruimtelading practisch nul is.

Onder de kern verstaan we het gebied van (nagenoeg constante) hoge temperatuur, waarin de stroomgeleiding en de emissie der onderzochte spectraallijnen vrijwel uitsluitend plaats vinden. Eenvoudigheidshalve zullen we ons bij de berekening der concentraties steeds beperken tot de gemiddelden over een doorsnede van de kern op de plaats waar we de stralingsemisatie gemeten hebben (3 à 4 mm boven de anode). Omtrent de beweeglijkheid van de electronen in het booggas zijn gegevens beschikbaar; om de electronenconcentratie te bepalen kan men dus de vergelijking gebruiken, dié het verband geeft tussen het aantal electronen per  $\text{cm}^3$  ( $N_e$ ) enerzijds en de stroomdichtheid ( $J$ ), de veldsterkte ( $E$ ), de lading van het electron ( $e$ ) en de beweeglijkheid der electronen ( $\mu_e$ ) in de boog anderzijds:



$$N_e = \frac{J}{\mu_e \cdot E \cdot e}. \quad (16)$$

We maken gebruik van het feit dat de veldsterkte in de kern constant is en nemen aan dat dit ook voor de beweeglijkheid het geval zal zijn. Dan is in dit gebied de stroomdichtheid evenredig met het aantal electronen per  $\text{cm}^3$ , dus de gemiddelde stroomdichtheid evenredig met het gemiddelde aantal electronen per  $\text{cm}^3$ . Wanneer we de diameter van de boogkern kennen, kunnen we dus dat aantal electronen berekenen uit de stroomsterkte en de overige beschikbare gegevens, en vinden dan tevens het gemiddelde aantal ionen per  $\text{cm}^3$ . Deze ionen zullen in het algemeen slechts gedeeltelijk afkomstig zijn van de te onderzoeken stof, daar er meestal ook nog andere ionen in de boog voorkomen, vooral bij hogere temperatuur. In ons geval hadden we behalve titaan ook kalium in de boog. De temperatuur was beneden  $5000^\circ$ . We mogen dus aannemen, dat er praktisch alleen titaan- en kaliumionen in de boog aanwezig waren. Kunnen we nu het gemiddelde aantal kaliumionen per  $\text{cm}^3$  ( $N_k$ ) bepalen, dan is dus ook het gemiddelde aantal titaanionen ( $N_t$ ) bekend.

Uit een berekening met de form. van Saha (zie blz. 60) blijkt dat bij de in de kernen der onderzochte bogen voorkomende temperaturen en electronenconcentraties het kalium voor minstens 97 % geïoniseerd is. Het gezochte aantal kaliumionen vinden we dus door de totale hoeveelheid kalium in de boog te bepalen. Hiertoe meten we de hoeveelheid kalium, die per sec uit de anode verdampt. De verdampte hoeveelheid moet gelijk zijn aan de hoeveelheid, die door een willekeurige horizontale doorsnede van de boog passeert, dus gelijk aan de integraal over dat vlak van het product van de ionenconcentratie en de transportsnelheid van de ionen. Op deze manier is het mogelijk de absolute concentratie van het kalium te berekenen als de relatieve radiale verdeling van deze concentratie bekend is.

Voor een puntbron in een opstijgende gasstroom met constante snelheid  $W$  is, bij een diffusiecoëfficiënt  $D$ , de concentratie voor te stellen <sup>20)</sup> door:

$$N = \frac{n}{4\pi D \sqrt{z^2 + r^2}} - \frac{W}{2D} (\sqrt{z^2 + r^2} - z). \quad (17)$$

waarin

$N$  de concentratie is op  $z$  cm boven en  $r$  cm zijdelings van de bron, en

$n$  de totale productie van de bron per sec.

Hieruit kan men voor de gemiddelde concentratie in een gebied  $r < R$  op de hoogte  $z$  de waarde berekenen:

$$\bar{N} = \frac{n}{\pi R^2 W} \left[ 1 - e^{-\frac{W}{2D}(\sqrt{z^2 + R^2} - z)} \right] \quad (18)$$

Wanneer de totale hoeveelheid kalium, welke uit de anode komt, zich bij het passeren van de beschouwde boogdoorsnede (op hoogte  $z$ ) nog in de kern bevond, zou de gemiddelde concentratie gegeven worden door:

$$\bar{N} = \frac{n}{\pi R^2 W}$$

De tweede term van de vorm tussen haken in (18) geeft dus de fractie, die door diffusie zijwaarts uit de kern verdwenen is.

Bij de boog hebben we echter niet te doen met een puntbron maar met een bron van eindige afmetingen (de zoutkern, met middellijn 1 mm). We hebben voor dit geval eveneens een uitdrukking afgeleid, namelijk door te integreren over de bijdragen van de afzonderlijke punten van het oppervlak van de bron tot de gemiddelde concentratie in het beschouwde gebied. Bij de berekende concentraties in § 2 is deze correctie aangebracht; zij blijkt echter van weinig invloed.

Voor de K-ionen kunnen we de gezochte gemiddelde concentratie berekenen met (18) als we de daarin voorkomende grootheden  $n, W, D, R$  en  $z$  kennen. Het verschil van de electronenconcentratie en de concentratie van de K-ionen tenslotte levert ons het aantal titaanionen per  $\text{cm}^3$ ; dit geldt ook voor de gemiddelde waarden. In ons geval bleek de concentratie der K- en Ti-ionen ongeveer gelijk.

Deze methode heeft het nadeel dat we het verschil van twee gemeten grootheden gebruiken, waardoor de waarschijnlijke fout groot wordt. Een voorname foutenbron bij de meting is de bepaling van de straal  $R$  van de kern van de boog. Deze moet zó gekozen worden, dat nagenoeg de gehele elektrische stroom binnen  $R$  valt terwijl het koudere gebied met atomair kalium niet omvat mag worden. We hebben de bepaling uitge-



voerd op grond van het radiale verloop van de gemeten licht-emissie. In overeenstemming met de op blz. 57 gegeven omschrijving van de boogkern zouden we primair de grens van het gebied van zeer hoge temperatuur willen gebruiken voor de bepaling van  $R$ , dus bv. de  $r$ -waarde waarbij  $T(r)$  tot  $1200^\circ$  beneden  $T(0)$  gedaald is. De grote steilheid van de temperatuurdaling bij de overgang van de kern naar de mantel van de boog heeft tengevolge dat het resultaat slechts weinig beïnvloed wordt door de grens bij  $1000^\circ$  of  $1500^\circ$  temperatuurdaling te stellen. Een bepaling van deze grens door meting van het radiale verloop van de temperatuur ontmoet het bezwaar dat de (experimentele) nauwkeurigheid hierbij zeer gering wordt. Bij een onnauwkeurige meting vonden we dat de zo verkregen  $R$ -waarde binnen 0,1 mm overeenkwam met de bij een vergroot beeld van de boog visueel geschatte straal. In verband met het domineren van andere foutenbronnen hebben we ons verder beperkt tot de gemakkelijke visuele schatting.

Uit de concentraties van de electronen en van de titaanionen kunnen we met de formule van Saha de concentratie van de titaanatomen ( $N_a$ ) berekenen. Deze formule geeft de volgende betrekking tussen deze concentraties:

$$\frac{N_i \cdot N_e}{N_a} = \left( \frac{\sqrt{2\pi m k}}{h} \right)^3 T^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{\chi}{kT}} \cdot \frac{2U_i(T)}{U_a(T)}$$

$$= 4,83 \cdot 10^{15} \cdot T^{\frac{3}{2}} \frac{U_i(T)}{U(T)} \cdot 10^{-\frac{5048 \chi_v}{T}} \quad (19)$$

Hierin is:

$N_e$  het aantal electronen per  $\text{cm}^3$ ,

$N_i$  het aantal ionen per  $\text{cm}^3$ ,

$N_a$  het aantal atomen per  $\text{cm}^3$ ,

$m$  de massa van het electron,

$k$  de constante van Boltzmann,

$h$  de constante van Planck,

$T$  de absolute temperatuur,

$\chi$  de ionisatieënergie van het atoom in ergs,  $\chi_v$  in eV,

$U_i(T)$  de toestandssom van het ion en

$U_a(T)$  de toestandssom van het atoom.



Het rechterlid van de vergelijking hangt sterk van de temperatuur af; de berekening van de concentratie der atomen blijkt dan ook niet zeer nauwkeurig te zijn.

Door optelling van de gevonden titaanionen- en atomenconcentraties verkrijgen we de totale titaanconcentratie op de beschouwde hoogte in de kern van de boog. Anderzijds kunnen we op overeenkomstige wijze als hierboven voor het kalium ook voor het titaan de concentratie berekenen uit de sterkte van de bron. Door vergelijking van de zo langs verschillende wegen verkregen waarden voor de totale concentratie van het titaan kunnen we een indruk krijgen omtrent de betrouwbaarheid van de in deze paragraaf genoemde concentratiebepalingen.

Door toepassing van (4) kunnen we tenslotte uit de gevonden concentratie en de gemeten emissie van de spectraallijn de absolute overgangswaarschijnlijkheid vinden.

## § 2. Metingen.

### *De concentratie van de electronen.*

Bij een vulling bestaande uit 89% ZnO, 2% KCl en 9% TiO<sub>2</sub> en een stroomsterkte van 4 A bedroeg de straal van de boogkern 0,18 cm en de veldsterkte 25 V/cm, terwijl voor de gemiddelde temperatuur 4675° K gevonden werd. Volgens de desbetreffende discussie door Kruithof<sup>31)</sup> bedraagt de beweeglijkheid van de electronen bij deze temperatuur  $\mu_e = 3,1 \cdot 10^4$  cm<sup>2</sup>/V.sec. Uit deze gegevens berekenden we een concentratie van  $3,2 \cdot 10^{14}$  electronen per cm<sup>3</sup>.

We hebben nagegaan welke invloed de waarschijnlijke fout in de verschillende gegevens op dit resultaat had.

a. De beweeglijkheid van de electronen. De concentratie is hiermede omgekeerd evenredig; de relatieve afwijkingen worden even groot. De metingen van Kruithof maken waarschijnlijk, dat de gebruikte  $\mu_e$ -waarde althans ongeveer juist is. Een fout van 10 % is echter zeer wel mogelijk.

b. De veldsterkte. Hiermede is de gevonden concentratie omgekeerd evenredig. De veldsterkte is tamelijk nauwkeurig gemeten (fout ca. 5%).

c. De stroomsterkte. Hiermede is de concentratie evenredig,  $I$  is echter nauwkeurig gemeten.



d. De temperatuur. Bij  $200^\circ$  temperatuurverandering vinden we minder dan 4% verandering van de electronenconcentratie.  
 e. De straal van het beschouwde gebied. Hiervan is de electronenconcentratie sterk afhankelijk,  $N_e$  is nl. omgekeerd evenredig met  $R^2$ . Het is dus van groot belang deze straal nauwkeurig te bepalen. We schatten de onzekerheid in  $R$  op 5 à 10 %. De waarschijnlijke fout in de gevonden waarde voor  $N_e$  bedraagt hier dus ca. 15 %.

Door quadratische combinatie van deze onderling onafhankelijke toevallige fouten, vinden we voor de waarschijnlijke fout in  $N_e$  ca. 20 %.

#### *De concentratie der K-ionen.*

Het gemiddelde aantal K-ionen per  $\text{cm}^3$  werd met (19) berekend. De sterkte  $n$  van de bron werd bepaald door te meten met welke snelheid de anode verdampte (0,20 cm per minuut) en hoeveel kalium 1 cm van de anode bevatte ( $6,0 \cdot 10^{18}$  atomen). Per sec bleken dus bij een stroomsterkte van 4 A  $2,0 \cdot 10^{19}$  kaliumatomen uit de anode te verdampen. De gemiddelde snelheid  $W$  van de kaliumionen is samengesteld uit de gassnelheid  $U$  en de transportsnelheid  $\mu_i E$  van de ionen ten opzichte van het gas. De gassnelheid is op grond van de in hoofdstuk V beschreven metingen bij de korte boog (7 mm) en de gebruikte stroomsterkte van 4 A geschat op 80 cm per sec (vgl. fig. 10). Bij een beweeglijkheid van het kaliumion van  $32 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  \*), is zijn snelheid  $25 \times 32 = 800 \text{ cm/sec}$ .

De totale snelheid  $W$  van de ionen wordt dus 880 cm/sec.

Voor de diffusieconstante van het ion gebruikten we de waarde  $D = 12,6 \text{ cm}^2/\text{sec}$  \*). De straal  $R$  is weer 0,18 cm, terwijl  $z = 0,3 \text{ cm}$ . Bij deze gegevens wordt het zijdelings verlies volgens (18) gelijk aan 22 %.

Voor de gemiddelde concentratie der K-ionen vinden we dus  $N_K = 1,8 \cdot 10^{14}$  per  $\text{cm}^3$ .

We hebben weer de invloed van fouten in de gegevens nagegaan.

a. De beweeglijkheid  $\mu_i$ . De afhankelijkheid van de ionencon-

\*) Zie Aangangsel.

concentratie van de beweeglijkheid is iets minder sterk dan wanneer deze grootheden omgekeerd evenredig waren. Daar de beweeglijkheid echter slecht bekend is \*) vinden we hier een onzekerheid ten bedrage van een factor 1,5.

b. De veldsterkte. Ook hiermede is de concentratie ongeveer omgekeerd evenredig; de invloed is weer iets kleiner. De waarschijnlijke fout tengevolge van de onzekerheid in  $E$  bedraagt dus ca. 4 %.

c. De gassnelheid heeft practisch geen invloed op het eindresultaat.

d. De sterkte van de bron is voldoende nauwkeurig bepaald.

e. De temperatuur heeft evenals bij  $N_0$  weinig invloed.

f. De straal van het beschouwde gebied. Hiervan is de gevonden concentratie weer sterk afhankelijk. Wordt  $R$  kleiner genomen dan vindt men een grotere gemiddelde concentratie. De absolute toename van de gemiddelde concentratie is hier echter niet zo sterk als bij de electronen (het zijdelingse verlies neemt nl. ook toe), zodat het verschil (= de concentratie van de titaanionen) extra groter zal worden bij een kleinere waarde van  $R$ . De door  $R$  veroorzaakte onzekerheid in het aantal K-ionen per  $\text{cm}^3$  stellen we op 14 %.

g. De hoogte boven de anode. 1 mm verschil in hoogte veroorzaakt een fout van 10 %. In verband hiermede schatten we de door  $z$  veroorzaakte onzekerheid in  $N_K$  op 5%.

h. Tenslotte moet opgemerkt worden dat de gebruikte formule (18) geldt voor een evenwijdige gasstroom. De stroomlijnen in de boog zullen een neiging tot divergentie vertonen naar aanleiding van de toename van de diameter van het gebied van hoge temperatuur met de hoogte, anderzijds echter een neiging tot convergentie tengevolge van de toename van de convectiesnelheid met de hoogte. We verwachten dat de resulterende afwijking van de evenwijdigheid in de kern gering is. Als experimenteel gegeven omtrent deze kwestie vonden we in hoofdstuk V dat de banen van de kooldeeltjes in het gebied waar ze de gassnelheid weergeven ongeveer evenwijdig zijn.

Door quadratische combinatie van bovengenoemde fouten vinden we dat de onzekerheid in  $N_K$  ongeveer een factor 2 bedraagt.

\*) Zie Aanhangsel.



*De concentratie der titaanionen.*

Het gemiddelde aantal Ti-ionen per  $\text{cm}^3$  is gelijk aan het verschil van de gemiddelde concentraties van de electronen en de K-ionen. Uit de door ons gevonden waarden voor de twee laatstgenoemde grootheden volgt een concentratie van de Ti-ionen van  $(3,23 \cdot 10^{14} - 1,76 \cdot 10^{14} =) 1,5 \cdot 10^{14}$  per  $\text{cm}^3$ .

Ook hiervan zullen we een foutendiscussie geven, daar de fouten in  $N_e$  en  $N_i$  niet onafhankelijk zijn.

a. De beweeglijkheid van het electron. De relatieve fout is hier groter dan bij de electronenconcentratie, en wel  $\frac{3,2}{1,5}$  maal zo groot, dus 22 %.

b. De beweeglijkheid van het ion. Hier bedraagt de fout een factor 1,8 (afkomstig van de K-ionenconcentratie).

c. De veldsterkte. De fout is hier afkomstig van de gecorrigeerde fouten in de concentraties van de electronen en de K-ionen en bedraagt 6 %.

d. De temperatuur heeft minder dan 4 % invloed op de eerste twee concentraties, op het verschil minder dan 5 %.

e. De straal van de kern van de boog werkt op beide termen van het verschil in gelijke zin; de waarschijnlijke fout in de concentratie van  $\text{Ti}^+$  wordt 17 %.

f. De hoogte boven de anode veroorzaakt hier via  $N_k$  een waarschijnlijke fout van 6 %.

Bij combinatie van deze partiele fouten blijkt, dat de totale onzekerheid in  $N_i$  ongeveer een factor 2 bedraagt.

*De concentratie van de titaanatomen.*

Tenslotte kunnen we met de formule van Saha de concentratie van de titaanatomen berekenen. Met  $N_e = 3,2 \cdot 10^{14}$ ,  $N_i = 1,5 \cdot 10^{14}$  en  $T = 4675^\circ$  vinden we  $N_a = 3,6 \cdot 10^{14}$  titaanatomen per  $\text{cm}^3$ .

Oorzaken van fouten zijn hier:

a. De beweeglijkheid van het ion. Deze heeft dezelfde invloed als op de ionenconcentratie, de onzekerheidsfactor is 1,8.

b. De beweeglijkheid van het electron. Hiermede correspondeert een onzekerheidsfactor 1,4 (via electronen- en ionenconcentratie).



c. De veldsterkte. Evenals  $\mu_e$  heeft ook  $E$  op de electronen- en titaanconcentratie dezelfde invloed, zodat de relatieve fout in  $N_a$  weer de som is van de fouten in  $N_e$  en  $N_i$ , dus  $5 + 6 = 11\%$ .

d. De temperatuur. Zowel  $N_e$  als  $N_i$  als het rechterlid van (19) doen  $N_a$  afnemen met stijgende temperatuur. We menen in ons geval te moeten rekenen met een vrij grote waarschijnlijke fout in de temperatuur, nl.  $200^\circ$ , waarbij de onzekerheid in de Saha-functie een factor 1,85 bedraagt. De fouten via  $N_i$  en  $N_e$ , welke daarbij opgeteld moeten worden, zijn samen 8% en zijn dus relatief onbetekenend.

e. De straal van de kern van de boog introduceert een onzekerheidsfactor 1,4 door samenwerking van de invloeden op  $N_e$  en  $N_i$ .

f. De hoogte boven de anode tenslotte veroorzaakt hier een fout van 6%.

Wanneer we deze bijdragen weer quadratisch combineren, vinden we voor de totale onzekerheid in  $N_a$  een factor 2,7.

#### *Contrôle op de gemeten concentratie der atomen.*

De koolvulling bevatte onder meer 9 gewichtsdelen  $TiO_2$  op 2 gewichtsdelen KCl; het aantal Ti-atomen in de vulling is dan 4,2 maal het aantal K-atomen. Bij 4 A verdampen in de beschouwde boog dus per sec  $8,4 \cdot 10^{16}$  atomen titaan.

Om uit de sterkte van de bron de concentratie van de titaanatomen te kunnen berekenen moeten we weer het zijdelingse verlies kennen. Aangezien het titaan gedeeltelijk geïoniseerd is, ligt de stijgsnelheid van het titaan in de boog tussen die snelheden voor het atoom en het ion, en wel is:

$$W = \frac{N_i}{N} W_i + \frac{N_a}{N} W_a$$

Alle grootheden hebben betrekking op titaan.  $W$  is de gemiddelde stijgsnelheid,  $N$  de concentratie; met  $i$  en  $a$  zijn overeenkomstige grootheden voor het ion en het atoom aangeduid.  $W_i$ , de gemiddelde snelheid van het ion bedraagt  $\mu_i E + U = 880$  cm/sec, terwijl  $W_a = U = 80$  cm/sec. Vullen we deze gegevens benevens de waarden van  $N_i$ ,  $N_a$  en  $N$  in, dan vinden we voor de gemiddelde snelheid de waarde  $W = 320$  cm/sec.



De diffusiecoëfficiënt is op analoge wijze voor te stellen door

$$D = \frac{N_i}{N} D_i + \frac{N_a}{N} D_a$$

en ligt eveneens tussen de waarden voor het ion en het atoom. Bij gebruik van de waarden  $D_i = 12,6$ , en  $D_a = 20$  cm<sup>2</sup>/sec vinden we  $D = 17,8$  cm<sup>2</sup>/sec.

Het blijkt dus dat  $W$  kleiner en  $D$  groter is dan bij K. Dientengevolge wordt het zijdelingse verlies uit de boogkern aanzienlijk groter dan bij kalium; volgens (19) bedraagt het hier 66%.

Berekenen we op deze wijze de totale concentratie van Ti in de boog (atomen + ionen) dan vinden we een waarde  $N_{\text{tot}} = 9 \cdot 10^{14}$ , terwijl we hier boven voor deze som via  $N_a$  de waarde ca.  $5 \cdot 10^{14}$  vonden.

Inderdaad moeten we uit de verdamping een iets hogere waarde vinden om de volgende redenen:

1° We verwachten dat de snelheid  $W$  van het titaan direct boven de bron kleiner is dan 320 cm/sec in verband met de vermoedelijk kleinere ionisatiegraad aldaar, zodat het zijdelingse verlies groter zal zijn dan hier berekend. De invloed hiervan op  $N_{\text{tot}}$  is bij de andere berekening juist tegengesteld gericht, maar is daar gering aangezien het gehele zijdelingse verlies bij het kalium gering is.

2° Er treden een aantal moleculen op (bv. TiO) ten koste van de titaanatomen- en -ionenconcentratie. Dit aantal zal echter relatief niet groot zijn want het bandenspectrum van TiO blijkt slechts zwak te zijn en verdwijnt bij hogere temperatuur. Bij het kalium is de molecuulvorming geheel verwaarloosbaar.

Nemen we voor  $T$  de waarde 4500°, dan worden de resultaten van beide meetmethoden gelijk, wat eveneens gebeurt wanneer we (bij 4675°)  $\mu_i = 50$  en  $D_i = 20$  aannemen.

Het resultaat van de contrôle is dus bevredigend te noemen; de onzekerheid in de concentraties is iets kleiner dan hierboven opgegeven is.

Opgemerkt zij nog, dat we twee oorzaken van fouten moeten onderscheiden:

1° Fouten in  $T$ . Bij een groter aantal waarnemingen zouden

we hiervan minder last gehad hebben. De fout in de verhouding  $\frac{N_i}{N_a}$  wordt in hoofdzaak hierdoor veroorzaakt, want het bedrag

dat we volgens de hierboven behandelde rekenwijze voor  $\frac{N_i}{N_a}$  vinden hangt niet af van de gebruikte waarden van  $N_i$  en  $D_i$ .

2° De onzekerheid in de beweeglijkheid van het ion en in zijn diffusiecoëfficiënt. Dit is de hoofdoorzaak van de onzekerheid in de gevonden waarde van  $N_i$ . Fouten in  $T$  hebben bij onze berekening weinig invloed op de resulterende  $N_i$ -waarde.

#### *Meting bij hogere stroomsterkte.*

Bij dezelfde anode en een stroomsterkte van 6 A was de straal van de boogkern 0,21 cm en de veldsterkte 22 V/cm terwijl de temperatuur 4800° K bedroeg. Hieruit volgt voor de electronenconcentratie  $N_e = 4,0 \cdot 10^{14}$  als de beweeglijkheid van het electron bij deze temperatuur  $3,1 \cdot 10^4$  cm<sup>2</sup>/V.sec bedraagt.

Het gemiddelde aantal K-ionen werd met (19) berekend. De snelheid  $U$  bedroeg hier 100 cm/sec, de transportsnelheid van de ionen  $22 \times \mu$ . Bij  $\mu = 32,5$  cm<sup>2</sup>/V.sec vonden we  $W = 815$  cm/sec.

Voor de diffusiecoëfficiënt bij deze temperatuur gebruikten we  $D = 13,4$ . Verder was de verdamping van de anode bij deze stroomsterkte 0,26 cm/min, zodat er per sec  $2,6 \cdot 10^{16}$  atomen kalium in de boog kwamen.

Met gebruikmaking van deze gegevens vonden we voor de K-ionen de concentratie  $N_K = 1,9 \cdot 10^{14}$ .

Voor de titaanionen vinden we dan  $N_T = 2,1 \cdot 10^{14}$  per cm<sup>3</sup>.

Hiermee correspondeert volgens (20) een aantal atomen  $N_a = 3,9 \cdot 10^{14}$  per cm<sup>3</sup>.

#### *De absolute intensiteiten en overgangswaarschijnlijkheden.*

Bij 4 A vonden we voor de ionlijn  $\lambda = 3235$  Å een emissie van 865 ergs/sec. cm<sup>2</sup>.sterad in het centrum van het boogbeeld. De totale emissie van de betreffende ionen bij deze golflengte was dus  $4 \pi \cdot 865 = 10900$  ergs/sec. cm<sup>2</sup>. Daar de middellijn van de boogkern 0,36 cm bedroeg, en de ionenconcentratie  $1,5 \cdot 10^{14}$  was, waren er in het betreffende gebied  $0,36 \cdot 1,5 \cdot 10^{14} =$



0,54.10<sup>14</sup> ionen per cm<sup>2</sup>. Het aantal emitterende ionen bedroeg dus per cm<sup>2</sup>:

$$0,54 \times 10^{14} \cdot \frac{g \cdot e^{-\frac{E}{kT}}}{U_i(T)}$$

Bij 4675° is  $U_i(T) = 53,7^*$  en bedraagt de Boltzmann-factor  $\cdot 10^{-4,17}$ . Voor het aantal emitterende ionen vinden we dus  $6,8 \cdot 10^7 g$ . Het aantal ergs/sec bedraagt dan  $6,8 \cdot 10^7 \cdot Ag \cdot h\nu$

$$= 4,1 \cdot 10^{-1} Ag \cdot \frac{10900}{4,1 \cdot 10^{-4}} = 2,7 \cdot 10^7.$$

Bij 6 A bedraagt de emissie voor dezelfde lijn bij 4800° 795 ergs/sec. cm<sup>2</sup>.sterad. De middellijn van de boog is hier 0,42 cm, het aantal ionen per cm<sup>3</sup>  $2,1 \cdot 10^{14}$ ,  $U_i(4800) = 54,4$  terwijl de Boltzmann-factor  $10^{-4,06}$  bedraagt. Met deze waarden vinden we voor de overgangswaarschijnlijkheid van de ionlijn  $Ag = 1,2 \cdot 10^7$ .

Voor de atoomlijn  $\lambda = 3355 \text{ \AA}$  vinden we bij 4 A een emissie van 317 ergs/sec. cm<sup>2</sup>.sterad, dit is 3980 ergs per  $0,36 \cdot 3,62 \cdot 10^{14} = 1,3 \cdot 10^{14}$  titaanatomen. Het aantal emitterende atomen is hier:

$$1,3 \times 10^{14} \cdot \frac{g \cdot e^{-\frac{E}{kT}}}{U_a(T)} = 1,3 \cdot 10^{14} \cdot \frac{10^{-3,98} g}{28}$$

Hierbij behoort een overgangswaarschijnlijkheid  $Ag = 1,4 \cdot 10^6$ .

Bij 6 A vinden we een emissie voor dezelfde atoomlijn van 543 ergs per sec per cm<sup>2</sup>.sterad., d.i. 6820 ergs/sec.sterad bij een aantal atomen van  $0,42 \cdot 3,89 \cdot 10^{14} = 1,6 \cdot 10^{14}$  per cm<sup>2</sup>. We vinden nu voor de overgangswaarschijnlijkheid  $Ag = 1,6 \cdot 10^6$ .

Met de mogelijk geachte toevallige temperatuurfout van 200° correspondeert een onzekerheidsmarge 1,5 in de Boltzmann-factor. Op de concentratie van de ionen heeft de temperatuur praktisch geen invloed; we mogen dus de genoemde fout als onafhankelijk beschouwen. Samengesteld met de andere toevallige fouten levert dit dan voor de onzekerheid in de overgangswaarschijnlijkheid een factor 2,3.

\*) Zie Aanhangsel.

Bij de atomen treedt dezelfde toevallige fout op door de onzekerheid in de temperatuurbepaling. Hier is de fout echter niet onafhankelijk, immers het berekende aantal atomen per  $\text{cm}^3$  hangt óók sterk van de temperatuur af. De resulterende fout in  $A$  door de onzekerheid van  $200^\circ$  in de temperatuurbepaling bedraagt een factor 1,3. Voor de waarschijnlijke fout in de gemeten overgangswaarschijnlijkheid vinden we tenslotte door samenstelling van de toevallige fouten ook een factor 2,3.

Daar we bovendien beschikken over gegevens omtrent de concentratie op grond van de verdampingssnelheid van het titaan (zie blz. 65) mogen we vooral bij het atoom de waarschijnlijke fout iets kleiner stellen. Gemiddeld vinden we:

$$(Ag)_{3235} = 1,8 \cdot 10^7$$

$$\text{en } (Ag)_{3355} = 1,5 \cdot 10^6.$$

Als deze getallen juist zijn, moeten we de in hoofdstuk IV voor het ion gevonden relatieve  $Ag$ -waarden vermenigvuldigen met ca.  $1,8 \cdot 10^5$ , de  $Ag$ -waarden voor het atoom met ca.  $1,1 \cdot 10^4$ , om de absolute waarden te vinden.



## A A N H A N G S E L.

### DISCUSSIE VAN DE IN HOOFDSTUK VI GEBRUIKTE WAARDEN VAN $N$ EN $D$ .

Vólgens de kinetische gastheorie bestaat tussen de beweeglijkheid  $\mu$  en de diffusieconstante  $D$  van eenzelfde ion in eenzelfde milieu de betrekking:

$$\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{e},$$

dus in praktische eenheden:

$$\frac{D}{\mu} = 8.60 \cdot 10^{-5} T. \quad (20)$$

In de hierboven genoemde boog ( $4675^\circ$ ) is volgens deze relatie  $\mu_3 = 2,5 D$ .

Eveneens volgens de kinetische gastheorie bestaat tussen de diffusieconstante  $D$ , de temperatuur  $T$ , de gasdruk  $P$  en de effectieve botsingsdiameter  $S_{12}$  der deeltjes de betrekking:

$$D = K \frac{T^{\frac{3}{2}}}{PS_{12}^2} \sqrt{\frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2}}, \quad (21)$$

waarin

$G_1$  en  $G_2$  de „chemische” molecuulgewichten zijn van resp. het diffunderende molecuul en een molecuul van de omgeving,  $S_{12}$  de som is van de stralen van de twee molecuulsoorten, terwijl de constante  $K$  ca.  $1,8 \cdot 10^{-3}$  bedraagt als  $P$  in atmosferen en  $S_{12}$  in Å uitgedrukt wordt. De formule geldt wanneer de concentratie van de diffunderende moleculen klein is ten opzichte van die van de moleculen van de omgeving, zoals dat bij het kalium en titaan in de boog het geval is.

De afname van de botsingsdiameter met stijgende temperatuur kan volgens Sutherland <sup>31)</sup> bij benadering beschreven worden met de formule:

$$S_{12}^2(T) = \left(1 + \frac{C}{T}\right) S_{12}^2(\infty), \quad (22)$$

waarin de constante  $C$  bij de meeste onderzochte combinaties van gassen kleiner dan 200 is.

Directe metingen van de diffusiecoëfficiënt van  $K$  of  $T_1$  bij in de boog voorkomende temperaturen zijn ons niet bekend. Er bestaan wel metingen omtrent de diffusiecoëfficiënt bij verschillende combinaties van gassen bij temperaturen van  $0^\circ$  tot  $100^\circ$  C. Bij  $300^\circ$  K en 1 atm. wordt voor eenvoudige moleculen ( $O_2$ ,  $N_2$  enz.) in het algemeen  $D_{300} = 0,2$  gevonden<sup>32)</sup>. Indien bovenstaande formules ook bij hoge temperatuur gelden is  $D_{4675} = \text{ca. } 100 \cdot D_{300}$ . Voor de genoemde moleculen zou dus  $D_{4675} = \text{ca. } 20$  zijn. We verwachten, dat de diffusiecoëfficiënt van  $K$ -damp in het booggas van dezelfde orde van grootte is als die van b.v.  $O_2$  in  $N_2$ .

Ook zijn er enkele gegevens beschikbaar over de diffusie van alkalidamp in een gasvlam (dus een meer op de boog gelijkende situatie). G i n s e l<sup>29)</sup> vond voor kalium  $D_{2120} = 2,7$ ; andere onderzoekers echter geven voor  $D$  in de vlam aanzienlijke hogere waarden:

D a v i s <sup>33)</sup>	11 cm <sup>2</sup> /sec
W i l s o n <sup>34)</sup>	4,7
S y m o n <sup>35)</sup>	5,8

Volgens de formules is  $D_{4675} = \text{ruim } 3 \text{ maal } D_{2120}$ . Bij  $D_{2120} = 2,7$  behoort dus  $D_{4675} = \text{ca. } 9$ . Met G i n s e l's  $D$ -waarde correspondeert een botsingsdiameter van  $4,5 \text{ \AA}$ , terwijl de moleculen van de omgeving een gemiddelde straal van  $1,5 \text{ \AA}$  hebben, zodat voor de straal van het  $K$ -atoom de bijzonder grote waarde  $3,0 \text{ \AA}$  gevonden wordt. Met de grotere  $D$ -waarden corresponderen kleinere waarden voor deze straal. Op grond van de uit de inwendige wrijving bij andere atomen gemeten waarden van de straal achten we bij kalium  $1,0$  à  $1,5 \text{ \AA}$  waarschijnlijk; hiermede berekenen we volgens (21)  $D_{4675} = 24$  à  $17$ , dus ca. 20.

Directe metingen van de diffusie of de beweeglijkheid van  $K$ - of  $T$ -ionen bij boogtemperatuur zijn ons weer niet bekend. Door T y n d a l l<sup>36)</sup> zijn metingen gedaan omtrent de beweeglijkheid van alkaliionen in zuivere gassen. Voor  $K^+$  in  $N_2$  vond hij bij  $300^\circ$  K:  $\mu_{300} = 2,7$ . Volgens (20), (21) en (22) is  $\mu_{4675} = \text{ca. } 7 \times \mu_{300}$  als  $C = 200$ . Met T y n d a l l's waarde



correspondeert dan  $\mu_{4675} = \text{ca. } 20$ . Dit getal wordt groter met  $C$ .

Ramsauer<sup>37)</sup> leidt uit zijn metingen omtrent werkzame botsingsdoorsneden het verloop van  $S_{12}$  met de relatieve snelheid voor alkaliïonen in verschillende gassen af. Voor  $K^+$  in  $N_2$  vindt hij bij een kinetische energie van ruim 1 eV de waarde  $S_{12} = \text{ruim } 4 \text{ \AA}$ . Hiermede correspondeert volgens (22)  $D_{4675} = \text{ca. } 8$  en volgens (20)  $\mu = \text{ca. } 20$ . De door Ramsauer bij  $K^+$  in  $N_2$  gevonden botsingsdiameter is groter dan de waarden, welke hij bij alle andere combinaties van ionen en gassen vindt; als dit getal kleiner moet zijn wordt  $D_1$  groter dan 8.

Deze (indirecte) gegevens samenvattend vinden we dus als waarschijnlijkste waarde voor de diffusiecoëfficiënt van de atomen ca. 20. Voor de diffusiecoëfficiënt van de ionen vinden we een waarde van ca. 8 of groter. Een groot verschil tussen de diffusiecoëfficiënten van het atoom en het ion is bevreemdend; op deze grond zouden we ook voor de ionen  $D_i = \text{ca. } 20$  verwachten. Bij gebrek aan verdere gegevens hebben we het meetkundig gemiddelde van de uitersten, nl.  $D_i = \sqrt{8 \times 20} = 12.6$  gekozen. De hiermee overeenkomende waarde van de beweeglijkheid is  $\mu_i = \text{ca. } 32$ .

#### DE TOESTANDSSOMMEN VAN HET TITAN-ATOOM EN -ION.

De toestandssommen voor het atoom en het ion werden berekend door bij verschillende temperaturen de Boltzmann-factoren voor alle energieniveaux te bepalen tot op hoogstens 5 decimalen, deze factoren te vermenigvuldigen met het statistisch gewicht van het betrokken niveau en de zo verkregen relatieve bezettingen op te tellen. De gevonden toestandssommen zijn dan naar schatting op  $\frac{1}{2} \%$  nauwkeurig, hun quotient op ca. 1%.

Het quotiënt  $\frac{U_i(T)}{U_a(T)}$  blijkt in het temperatuurgebied van de lichtboog bij goede benadering voor te stellen door een exponentiële functie van  $\frac{1}{T}$ . Volgens (23) is het nu denkbaar dat er een ion- en een atoomlijn bestaan met een zodanig verschil in bovenniveau, dat hun intensiteitsverhouding welke even-



redig is met  $\frac{N_i}{N_a}$ , overigens niet afhankelijk is van de temperatuur.

De ionlijn  $\lambda = 3384 \text{ \AA}$  en de atoomlijn  $\lambda = 3186 \text{ \AA}$  voldoen aan deze voorwaarde.

Voor een ionlijn (i) en een atoomlijn (a) geldt nl.

$$\frac{I_i}{I_a} = \frac{(Ag)_i}{(Ag)_a} \cdot \frac{\nu_i}{\nu_a} \cdot \frac{U_a(T)}{U_i(T)} \cdot e^{-\frac{E_i - E_a}{kT}} \quad (23)$$

Voor bovengenoemde lijnen nu is  $\frac{U_a(T)}{U_i(T)}$  evenredig met  $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$  waarin  $\varepsilon$  overeenkomt met ca  $1850 \text{ cm}^{-1}$  terwijl  $E_a - E_i = 1829 \text{ cm}^{-1}$ .

Tabel XIV heeft in de laatste kolom de waarden van  $\frac{N_i(Ag)_i \nu_i}{N_a(Ag)_a \nu_a} \cdot \frac{I_i}{I_a}$  voor deze twee lijnen bij verschillende temperaturen. Als de verhouding der  $Ag$ -waarden bekend is (volgens onze bepaling ca. 5,5), kan met behulp van dit gegeven de concentratieverhouding  $\frac{N_i}{N_a}$  op eenvoudige wijze afleiden uit de daarmee evenredige intensiteitsverhouding  $\frac{I_i}{I_a}$  zonder dat men hiervoor de temperatuur van de boog behoeft te kennen.

Tabel XIV

$T$	$U_i(T)$	$U_a(T)$	$\frac{U_i}{U_a}$	$\frac{N_i(Ag)_i \nu_i}{N_a(Ag)_a \nu_a} \cdot \frac{I_i}{I_a}$
4000°	50	24,4	2,05	4,8
4500°	52,8	27,1	1,95	4,7
5000°	55,5	29,6	1,87	4,7
5500°	58,4	32,8	1,78	4,7
6000°	62,0	36,3	1,71	4,6
6500°	64,6	40,4	1,60	4,8

Beste Smit, het is me een aangename plicht je op deze plaats te danken voor je altijd bereidwillig verleende hulp en je opbouwende kritiek bij het schrijven van dit proefschrift.



## OVERZICHT.

In deel I (hoofdstuk I t/m IV) van dit proefschrift beschreven we de meting van de relatieve overgangswaarschijnlijkheden in de spectra I en II van titaan.

Hiertoe maten we volgens de door *Ornstein* en zijn medewerkers te Utrecht ontwikkelde methode de intensiteit van de door een gelijkstroomboog in lucht van atmosferische druk uitgestraalde intensiteit van verscheidene atoom- en ionlijnen. De onderste electrode bevatte een mengsel van  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{KCl}$  en  $\text{ZnO}$ .

In de gebruikte bogen kan de verdeling van de atomen (of ionen) over de verschillende energieniveaux op bevredigende wijze beschreven worden met de formule van *Maxwell-Boltzmann*, bij een temperatuur  $T$  die bepaald kan worden door de intensiteitsverhouding te meten in de banden van  $\text{CN}$  bij  $4216 \text{ \AA}$ . Door toetsing bleek dat de uit de intensiteitsmeting gevonden waarden voor de emissie in het centrale gedeelte van de boog vrij waren van hinderlijke storing door zelfabsorptie of door emissie in de koudere mantel van de boog. De verkregen gegevens stelden ons in staat de relatieve overgangswaarschijnlijkheden voor een aantal atoom- en ionlijnen te berekenen (tabel XII en XIII).

Voor het tripletsysteem vonden we een bevredigende overeenstemming (gemiddeld binnen 7%) met de door *King* gemeten waarden, terwijl onze waarden in het quintetsysteem dan iets hoger lagen (zie fig. 5). Dit verschil is waarschijnlijk te wijten aan de verlopende temperatuur in *King's* oven.

We hebben verder de gevonden relatieve intensiteiten binnen de multipletten vergeleken met de door *Harrison* gevonden waarden en met de door de multiplet-intensiteitsregels voorgeschreven waarden (zie fig. 6).

In verband met de bepaling van absolute waarden voor de overgangswaarschijnlijkheden hebben we eerst de convectiesnelheid van het gas in de lichtboog bepaald (hoofdst. V). Deze snelheid bleek af te hangen van de stroomsterkte en van de hoogte boven de anode (zie fig. 10).

In hoofdstuk VI berekenden we de gemiddelde concentratie

van de titaanionen ( $N_i$ ) die we gelijkstelden aan het verschil van de concentraties van de electronen en de titaanionen, daar we verwachtten dat er geen verdere ionen in de boog aanwezig waren. De concentratie der electronen werd bepaald door meting van de stroomdichtheid en de veldsterkte in de boog, de concentratie van het kalium uit de verdampingssnelheid van de anodevulling. Met de formule van Saha en de gevonden concentraties van electronen en titaanionen kon nu ook de concentratie van de titaanatomen berekend worden en zelfs de totale concentratie van het titaan. Deze werd vergeleken met de waarde die uit de verdamping afgeleid kon worden; beide waarden stemden binnen de verwachte (grote) onzekerheid overeen.

Uit de bovengenoemde concentraties en de gemeten absolute intensiteit van de lijnen kunnen we benaderde absolute waarden voor de overgangswaarschijnlijkheden vinden.

We vonden:  $(Ag)_{3235} = 1,8 \cdot 10^7$  (ionlijn)  
 en  $(Ag)_{3255} = 1,5 \cdot 10^6$  (atoomlijn)

De absolute waarden voor de atoomlijnen kunnen nu gevonden worden door  $A_s$  in tabel XII met  $1,1 \cdot 10^4$  te vermenigvuldigen, voor de ionlijnen door vermenigvuldiging van de relatieve waarden in tabel XIII met  $1,8 \cdot 10^5$ .



## ZUSAMMENFASSUNG.

Im ersten Teil dieser Dissertation beschreiben wir die Messung der relativen Übergangswahrscheinlichkeiten in den Spektren des Titan I und II.

Wir gebrauchten die von Ornstein und seinen Mitarbeitern entwickelte photographisch-photometrische Methode zur Messung der Intensitäten verschiedener von den Titanatomen und -ionen im Gleichstrombogen ausgesandten Linien. Die Anode (unten) enthielt ein Gemisch von  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{ZnO}$ .

In diesem Bogen kann die Energieverteilung der Atome (Ione) befriedigend beschrieben werden mit der Maxwell-Boltzmann'schen Formel bei einer Temperatur  $T$ , die bestimmt wurde mittels des Intensitätsverhältnisses in den CN-Banden bei  $4216 \text{ \AA}$ . Wir haben uns durch Prüfung überzeugt, dass die aus den Intensitätsmessungen gefundenen Werte der Emission in der Nähe der Achse des Bogens nicht gestört wurden von Selbstabsorption oder von Emission in den kälteren Zonen. Mit den gefundenen Werten konnten wir die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten berechnen für einige Linien im Atomspektrum und ebenso im Ionspektrum.

Im Triplettssystem des Atoms fanden wir eine befriedigende Übereinstimmung (im Mittel innerhalb 7%) mit King's Messungen, während im Quintettsystem unsere Werte etwas höher waren (Fig. 5); der Unterschied ist wahrscheinlich eine Folge der Inhomogenität in King's Ofen. Wir haben unsere Werte auch verglichen mit denen, die Harrison gefunden hat und mit den Werten nach den Multiplettintensitätsregeln (Fig. 6).

Mit der Absicht die Absolutwerte der Übergangswahrscheinlichkeiten zu bestimmen maszen wir die Konvektionsgeschwindigkeit des Gases im Zentrum des Bogens bei verschiedenen Stromstärken (Kap. V). Diese Geschwindigkeit zeigte sich abhängig von der Stromstärke und von der Höhe über der Anode (Fig. 10).

Im Kap. VI berechneten wir die mittlere Konzentration der Titanionen ( $N_1$ ), von der wir annahmen, dass sie der Differenz



der Konzentrationen der Elektronen und Kaliumionen gleich war, da wir keine anderen Ione im Bogen erwarteten. Diese letzten zwei Konzentrationen konnten bestimmt werden, erstere aus der Stromdichte und der Feldstärke, letztere aus der Verdampfungsgeschwindigkeit des Kaliums aus der Anode. Wir berechneten dann die Konzentration der Titanatome ( $N_a$ ) mittels der S a h 'schen Formel und der gefundenen Werte von  $N_i$  und  $N_e$ . Die in dieser Weise berechnete Gesamtkonzentration des Titans wurde verglichen mit der aus der Verdampfung der Anode berechnete; beide Werte stimmen miteinander überein innerhalb der erwarteten (groszen) Ungenauigkeit.

Mit den oben genannten Konzentrationen berechneten wir aus den gemessenen Absolutwerten der Intensitäten die absoluten Übergangswahrscheinlichkeiten der Atomlinie = 3355 Å und der Ionlinie = 3235 Å und fanden

$$(Ag)_{3355} = 1,5 \cdot 10^6 \quad \text{und}$$

$$(Ag)_{3235} = 1,8 \cdot 10^7.$$

Nach dem wir diese Werte gefunden hatten konnten wir aus den relativen Werten für das Atom (Tafel XII) durch Multiplikation mit  $1,1 \cdot 10^4$  die Absolutwerte erhalten; durch Multiplikation mit  $1,8 \cdot 10^5$  erhält man die Absolutwerte der Übergangswahrscheinlichkeiten der Ionlinien aus den Relativwerten in Tafel XIII.



## SUMMARY.

In part 1 (Ch. I—IV) of this thesis we described the measurement of relative transition probabilities  $A$  in the spectra of titanium I and II.

We applied the photographic-photometric method, developed by Ornstein and his collaborators at Utrecht, to measure the intensities of several atomic and ionic lines emitted by a direct current carbon arc in air of atmospheric pressure. The lower electrode (the anode) contained a mixture of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{KCl}$  and  $\text{ZnO}$ .

In this arc the distribution of the atoms (c.q. ions) over the energy levels can be described satisfactorily by the formula of Maxwell-Boltzmann at a temperature  $T$ , which could be determined by measuring the intensity ratios in the CN-bands at 4216 Å. We have checked that the values for the emission of radiation in the centre of the arc, derived from the intensity measurements are free from disturbances by self-absorption or by emission in the outer regions of the arc. The obtained data enabled us to compute the relative  $A$ -values for a number of lines in the spectrum of the atom, as well as in the spectrum of the ion (see tables III—XIII).

For the triplet-system of the atom we found satisfactory agreement (on the average within 7%) with King's experiments, while in the quintet-system we found somewhat higher values (see fig. 5); this difference is probably due to the inhomogeneity of the temperature in King's furnace. We also compared our values of the intensity ratios within the multiplets with those found by Harrison and those predicted by the multiplet-intensity-rules (see fig. 6).

In order to determine the absolute values of the transition probabilities we measured in an auxiliary investigation the convection velocity of the gas in the centre at different current (Ch. V). This velocity turned out to depend on the strength of the current and on the height above the lower electrode (see fig. 10).

In Ch. VI we calculated the mean concentration of the titan-

ium ions ( $N_i$ ), which we supposed to be equal to the difference of the concentrations of electrons ( $N_e$ ) and of potassium ions ( $N_k$ ), no other ions being expected to be present. These two concentrations being determined, the former on the basis of the current density and the fieldstrength in the arc, the latter from the velocity of the evaporation of the potassium out of the anode. Then we computed the concentration of the titanium atoms ( $N_a$ ), using the Saha formula and the obtained values of  $N_e$  and  $N_i$ . The total concentration of titanium ( $N_{tot} = N_i + N_a$ ), computed in this way was compared with that calculated from the evaporation of titanium out of the anode; both values agree within the expected large uncertainty.

With the above mentioned concentrations we finally deduced the approximate absolute values of the transition probabilities of the ionline 3235 Å and of the atomline 3355 Å from the measured absolute values of their intensities and found

$$\begin{aligned} & (Ag)_{3235} = 1,8 \cdot 10^7 \text{ (ionic line)} \\ \text{and} \quad & (Ag)_{3355} = 1,5 \cdot 10^6 \text{ (atomic line)}. \end{aligned}$$

These values being found it was possible to calculate the other absolute transition probabilities by multiplying the relative values for the atom in table XII (p. 36) by  $1,1 \cdot 10^4$ , and for the ion by multiplying the relative values in table XIII (p. 39) by  $1,8 \cdot 10^5$ .



80

LITERATUURLIJST.

1. R. Dorrestein, Diss. Utrecht 1941.
2. L. S. Ornstein en H. Brinkman, *Physica* 1—797—1934.
3. A. Pannekoek, *Handb. d. Astroph.* Bd. III, blz. 265.
4. L. S. Ornstein en J. Key, *Physica* I—945—1934.
5. D. van Lingen, *Physica* III—977—1936.
6. L. S. Ornstein, J. P. A. van Hengstum en H. Brinkman, *Physica* V—145—1938.
7. J. A. H. Kersten en L. S. Ornstein, *Physica* VIII—1124—1941.
8. J. W. Schouten en J. A. Smit, *Physica* X—1943.  
J. W. Schouten, *idem*.
9. A. M. Kruithof, *Physica* X—1943.
10. J. W. Schuttevaer en J. A. Smit, *Physica* X—1943.  
J. W. Schuttevaer, M. J. de Bont en Th. H. van den Broek, *idem*.
11. H. N. Russell, *Ap. J.* 66—288—1927.
12. G. R. Harrison, *J. O. S. A.* 17—389—1928.
13. R. B. King en A. S. King, *Ap. J.* 87—24—1938.
14. R. Ladenburg, *Zs. f. Phys.* 4—451—1921.
15. L. S. Ornstein, J. G. Eijmers en D. Vermeulen, *Zs. f. Phys.*  
75—575—1932.
16. J. G. Hagedoorn, *N. T. N.* 7—49—1940.
17. L. S. Ornstein, *Physica* III—561—1936.
18. J. Wouda, *Zs. f. Phys.* 79—511—1932.
19. H. Brinkman, Diss. Utrecht 1937.
20. W. R. Vijverberg, Diss. Utrecht 1937.
21. J. L. Spier en J. A. Smit, *Physica* IX—597—1942.
22. A. Unsöld, *Die Physik der Sternatmosphären*, blz. 170.
23. E. F. M. van der Held, Diss. Utrecht 1931.
24. J. W. Schouten, Diss. Utrecht 1941.
25. J. A. H. Kersten, Diss. Utrecht 1941.
26. J. H. Webb, *J. O. S. A.* 23—157 en 316—1933.
27. H. E. White en A. Y. Eliason, *Phys. Rev.* 44—753—1933.
28. C. G. Suits, *Phys. Rev.* 55—198—1939.
29. L. A. Ginsel, Diss. Utrecht 1933.
30. A. M. Kruithof, Diss. Utrecht 1943.
31. W. Sutherland, *Phil. Mag.* 36—507—1893.
32. Landolt-Börnstein. *Physikalisch-Chemische Tabellen*.
33. G. E. Davis, *Phys. Rev.* 24—383—1924.
34. H. A. Wilson, *Phil. Mag.* 24—118—1912.
35. E. J. Symon, *Proc. Roy. Soc. Edinburg* 46—15—1925.
36. A. M. Tyndall, *The mobility of positive ions in gases*.
37. C. Ramsauer en O. Beeck, *Ann. d. Phys.* 87—1—1928.

01

III

STELLINGEN.

---

I.

De stereoscopische film zal zonder bijzondere voorzieningen op het merendeel der bioscoopbezoekers een onnatuurlijke indruk maken.

II.

Het is gewenst ook voor de 0—1 en 2—3-banden van CN bij 4216 Å de intensiteitsverhouding als functie van de temperatuur te berekenen.

J. L. Spier en J. A. Smit Physica IX—597—1942.

III.

Voor een toekomstig verzekeringswiskundige is de opleiding voor het doctoraal examen natuurkunde geschikter dan die voor het examen met wiskunde als hoofdvak.

IV.

Het is in principe mogelijk het gevoeligheidsgebied van de fotografische plaat voor intensiteitsmetingen uit te breiden.

V.

Door een kleine wijziging aan te brengen in het tientallig stelsel kan men het vooral wat betreft de toepassingsmogelijkheid in de natuurkunde aanzienlijk verbeteren. Ideaal is echter een oneventallig stelsel.

VI.

Het temperatuurverschil tussen de elektroden van de lichtboog is op eenvoudige wijze te verklaren.



82

VII.

Men kan in beginsel voor sommige atomen langs optische weg de ionisatiegraad bepalen zonder gebruik te maken van de formule van S a h a.

VIII.

De leerstof voor rekenen op de twee laagste klassen van de H.B.S. is voor de meeste leerlingen ongeschikt en kan aanzienlijk beperkt worden.

---











U  
19