Universiteit Utrecht

Aanslag van het waterstofmolecuulspectrum door electronen

https://hdl.handle.net/1874/318638

1.qu. 192 1934.

AANSLAG VAN HET WATERSTOF-MOLECUULSPECTRUM DOOR ELECTRONEN

A. A. KRUITHOF

BIBLIOTHEEK DER RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT.











AANSLAG VAN HET WATERSTOF-MOLECUULSPECTRUM DOOR ELECTRONEN



AANSLAG VAN HET WATERSTOF-MOLECUULSPECTRUM DOOR ELECTRONEN

Piss. Mirecht 1934

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS DR. H. BOLKESTEIN, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBE-GEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-KUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 17 DECEMBER 1934 DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

ARIE ANDRIES KRUITHOF GEBOREN TE ZEIST

AMSTERDAM – 1934 N.V. NOORD-HOLLANDSCHE UITGEVERSMAATSCHAPPIJ

> BIBLIOTHEEK DER RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT.



AAN MIJN OUDERS.



VOORWOORD

De gelegenheid, die het verschijnen van dit proefschrift biedt, gebruik ik gaarne, om dank te betuigen aan U, hoogleeraren, oudhoogleeraren en docenten in de faculteit der Wis- en Natuurkunde voor de groote mate, waarin Uw onderwijs tot mijn vorming heeft bijgedragen.

Hooggeleerde ORNSTEIN, hooggeachte promotor, zoolang ik het voorrecht had, onder Uw leiding te werken, zijn het vertrouwen, dat U in Uw leerlingen stelt en Uw geestdrift voor het wetenschappelijk onderzoek en de uitgebreide toepassing daarvan mij tot steun geweest.

Uw uiteenzettingen, hooggeleerde KRAMERS, maakten vele gebieden der moderne natuurkunde voor mij toegankelijk.

Voor de leiding, die U, hooggeleerde MOLL, gaf aan mijn eerste physisch werk, ben ik U zeer dankbaar.

Zeergeleerde MINNAERT, de wijze, waarop Gij Uw belangstelling ook buiten het gebied der physica toonde, had mijn grootste bewondering.

Uw voorlichting, zeergeleerde BURGER, VAN CITTERT en VAN DER HELD, was voor mij van groote waarde.

Waarde DEKKERS en VAN LOHUIZEN, de samenwerking met U, en de hulp, die ik van U ontving, zijn voor het tot stand komen van dit proefschrift van veel belang geweest.

Tenslotte gaat mijn dank uit naar allen, die tezamen de omgeving vormden, waarin het werk voor mij zijn bijzondere waarde verkreeg.



INHOUD.

	BLAD)Z,
HOOFDSTUK I.	Inleiding, doel van het onderzoek, samenhang met ander	
	theoretisch en experimenteel werk	1
	§ 1. De spectra van waterstof	1
	§ 2. De poging, triplet- en singuletlijnen te onderscheiden, door hun intensiteitsverhou- ding bij verschillende drukken van het waterstofgas te meten	4
	§ 3. De verschillen tusschen de aanslagfuncties van triplet- en singuletlijnen	7
HOOFDSTUK II.	Experimenteele bijzonderheden over de methode van het	
	onderzoek	12
	§ 1. Vroegere metingen	12
	§ 2. Combinatie der methoden van HANLE en	
	ELENBAAS	14
	§ 3. De methode met drie electrische velden en breede bundel	16
	§ 4. De definitieve methode (smalle bundel) 2	20
	De opstelling.	
	§ 5. Gastoevoer, drukmeting 2	26
	§ 6. Temperatuurmeting	28
	§ 7. De electrische schakeling 2	28
	§ 8. De optische opstelling 2	29
HOOFDSTUK III.	De practische uitwerking van de methode. Resultaten. 3	12
	§ 1. De opnamen 3	32
	§ 2. Uitwerking der platen 3	4
	§ 3. Resultaten ; tabellen en grafieken 3	6
	§ 4. De nauwkeurigheid van de metingen 4	1

HOOFDSTUK IV. Invloed van de druk van het gas, de stroomsterkte en de temperatuur op de intensiteiten. Eenige conclusies over de aanslag in moleculaire waterstof 44

ş	1.	Overwegingen, die ertoe leidden, ook andere veranderlijken, die invloed op de intensiteit	
		hebben, te varieeren	44
ş	2.	De druk van het gas	45
ş	3.	De stroomsterkte in de bundel	60
§	4.	Vergelijking van de experimenteel gevonden krommen met de theoretisch te verwachten	
		aanslagfuncties	63
ş	5.	De gemiddelde vrije weglengte der electronen	64
ş	6.	De temperatuur van het gas	68
ş	7.	Summary	75

77

. 4

LITERATUURLIJST

XII

HOOFDSTUK I.

Inleiding, doel van het onderzoek, samenhang met ander theoretisch en experimenteel werk.

§ 1. De spectra van waterstof.

Wanneer men een buis met waterstof onder lage druk vult en het gas door een electrische ontlading aan het lichten brengt, verkrijgt men, al naar de omstandigheden van de proef, twee sterk verschillende spectra. Door bijzondere voorzorgsmaatregelen te nemen¹), kan men bereiken, dat de meeste waterstofmoleculen in atomen gedissocieerd zijn, waardoor het gas in het zichtbare gebied slechts de Balmerlijnen uitzendt. Zonder deze voorzorgen ontstaat naast het Balmerspectrum het zeer ingewikkelde veellijnenspectrum, dat aan het molecule H_2 toegeschreven wordt. Het tegelijk uitzenden van beide spectra kan verklaard worden, door aan te nemen, dat een deel van de moleculen in atomen gesplitst is.

In de laatste tijd zijn, o.a. door RICHARDSON en zijn medewerkers ²) en door FINKELNBURG en MECKE ³) de sterkste en een groot aantal zwakkere lijnen van dit onoverzichtelijke spectrum gegroepeerd tot banden, die zij weer in banden-systemen konden klassificeeren. Nu de systematiek van het spectrum van H_2 zoover gevorderd is, dat van de meeste banden de samenhang met de stationaire toestanden van het molecule bekend is, bestaat de mogelijkheid, na te gaan, of de wetten, die voor atoomspectra gevonden zijn, ook gelden voor het molecuulspectrum van waterstof.

Zooals men bij een molecule met twee electronen moet verwachten 4), kunnen de lijnen van het veellijnenspectrum ingedeeld worden in twee groote groepen, die ontstaan door de onderlinge combinaties van de termen in twee afzonderlijke termsystemen, een *singuletsysteem* en een *tripletsysteem*. Intercombinaties tusschen termen, die tot verschillende systemen behooren, komen niet voor. In de toestanden van het molecule, die behooren bij termen van het singuletsysteem zijn de spinvectoren van beide electronen tegengesteld; in de, bij de termen van het tripletsysteem behoorende toestanden daarentegen gelijk gericht. De splitsing van de lijnen van het tripletsysteem is tot nu toe nog niet met zekerheid waargenomen²ⁱ); het is dan ook een strijdvraag geweest, welk van beide gevonden systemen het singuletsysteem, en welk het tripletsysteem is. ²) ³)

De twee kernen van het waterstofmolecule zijn volkomen aan elkaar gelijk. Volgens HEISENBERG ⁵) en HUND ⁶) moeten de rotatieniveau's van dergelijke moleculen verdeeld worden in twee soorten. Het statistisch gewicht van een niveau van de eene soort is driemaal zoo groot als dat van een niveau van de andere soort.

In Hoofdstuk IV zal gebruik gemaakt worden van enkele resultaten van de theorie van dit verschijnsel. Een kort overzicht, dat deze resultaten in hun onderling verband behandelt, moge hier dan ook gegeven worden (zie: KRONIG "Band Spectra and Molecular Structure").

De physische toestand van een molecule wordt volgens de quantummechanica, evenals die van een atoom beschreven door golffuncties, die oplossingen van de, bij het betreffende molecule behoorende vergelijking van SCHRÖDINGER zijn. Golffuncties kunnen lineair opgebouwd worden uit de eigenfuncties van de vergelijking van SCHRÖDINGER, die stationaire toestanden van het molecule met bepaalde energie-waarden beschrijven.

De eigenfuncties van een molecule met twee gelijke kernen, zijn nu ôf alle zoodanig, dat zij, wanneer men de kernen onderling verwisselt, in het geheel niet veranderen, of zóó, dat bij die verwisseling slechts het teeken ervan omkeert. In het eerste geval noemt men de eigenfuncties symmetrisch, in het tweede geval antisymmetrisch. De eigenfuncties, toegevoegd aan toestanden met even totaal impulsmoment j, gemeten met de eenheid $\frac{h}{2\pi}$, hebben juist het tegengestelde symmetrie-karakter van die behoorend bij toestanden met oneven impulsmoment.

In de natuur komen nu bij een bepaalde molecuulsoort met gelijke kernen slechts toestanden voor, die beantwoorden aan golffuncties met één bepaald symmetriekarakter. Termen, behoorend bij golffuncties van de andere soort zouden dus in het spectrum niet mogen voorkomen. Deze uitspraak geldt echter slechts zoolang men aanneemt, dat de kernen, die het molecule mede opbouwen, zelf geen impulsmoment bezitten. Schrijft men nu aan de kernen wel een impulsmoment toe, dat een veelvoud van $\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ is, dan kan men

b.v. voor een molecule met kernspin $\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ uit iedere, zonder spin berekende, symmetrische eigenfunctie vier nieuwe eigenfuncties opbouwen. Drie van deze nieuwe functies zijn symmetrisch, de vierde is antisymmetrisch. Analoog vormt men uit een antisymmetrische eigenfunctie, die zonder kernspin berekend werd drie antisymmetrische eigenfuncties en één symmetrische.

In verband hiermee is het statistisch gewicht van een niveau, behoorend bij een eigenfunctie van een der symmetriekarakters van deze moleculen dan ook $3 \times (2j+1)$, en die van een niveau, behoorend bij een eigenfunctie van het andere karakter slechts $1 \times (2j+1)$. Deze verschillende statistische gewichten uiten zich in het bandenspectrum doordat de rotatielijnen van één band een intensiteitswisseling vertoonen, en wel ongeveer in de verhouding 3:1.

Uit de metingen van KAPUSCINSKI en EYMERS 7) blijkt, dat de intensiteiten van de lijnen van een band in het veellijnenspectrum afwisselend grooter en kleiner zijn. De verhouding van de intensiteiten van de sterke lijnen tot die van de zwakke is ongeveer als 3:1. De

waterstofkern heeft dus een spin $\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$

Uit het gedrag van de soortelijke warmte⁸) van waterstofgas kan men besluiten, dat de niveau's met oneven totaal impulsmoment *j* het sterkst bezet zijn, wat ook in overeenstemming is met de conclusies, die men uit de nieuwere analyse van het veellijnenspectrum moet trekken. Theoretisch kan men tenslotte nagaan, dat deze sterk bezette niveau's, indien men ze berekend had, zonder spin aan de protonen toe te kennen, antisymmetrisch zouden zijn geweest. Alle golffuncties van het waterstofmolecule zijn dus antisymmetrisch t.o.v. verwisseling van de kernen.

Overgangen uit sterk-bezette niveau's naar zwak-bezette zijn, evenals die van zwak bezette naar sterk bezette niveau's wegens de geringe energie van de koppeling van de kernspin met de rest van het molecule, niet mogelijk, daar de matrix-elementen, die zulk een overgang zouden moeten beschrijven, nul zijn. Bij de onderlinge botsingen van de moleculen, zelfs bij botsingen van moleculen met electronen, verandert de onderlinge orientatie van de beide kernspins niet. Er vinden geen overgangen uit sterk bezette niveau's naar zwak bezette, of van zwak bezette naar sterk bezette niveau's plaats.

Men kan dus het gas H_2 opvatten als een mengsel van twee gassen, parawaterstof en orthowaterstof⁸), waarvan het eerste alleen moleculen in zwak bezette toestanden bevat, het tweede alleen moleculen in sterk bezette toestanden.

Het laagste rotatieniveau van het waterstofmolecule behoort tot het spectrum van parawaterstof, want het grondniveau is een singuletniveau $1^{1}s\Sigma$, waarbij het totale impulsmoment van de electronen nul is. Voor het eerste rotatieniveau is dan j = 0, dus even. Van de hooger gelegen $3^{1}d\Sigma$ niveau's, waarvan sterke banden uitgaan, is eveneens het eerste rotatieniveau zwak bezet. In hoofdstuk IV worden metingen beschreven over de verandering van de intensiteitsverhoudingen van de verschillende lijnen van een band, die van het $3^{1}d\Sigma$ niveau uitgaat, wanneer de temperatuur van het gas gevarieerd wordt. De gemeten band is een R tak. De eerste lijn ervan gaat dus uit van het sterk bezette tweede rotatieniveau van de aangeslagen toestand.

§ 2. De poging triplet- en singuletlijnen te onderscheiden, door hun intensiteitsverhouding bij verschillende drukken van het waterstofgas te meten.

Het eerste onderwerp, waarmee dit onderzoek zich bezig houdt, is het verzamelen van criteria, die het mogelijk maken, uit de beide termsystemen, waaruit men het veellijnenspectrum door combinatie kan laten ontstaan, een keuze te doen voor het singuletsysteem en het tripletsysteem. Metingen, die vroeger in het Physisch Laboratorium te Utrecht aan Helium⁹) zijn uitgevoerd, hebben geleerd, dat het quotient van de intensiteit van een tripletlijn en die van de correspondeerende singuletlijn afhangt van de druk van het gas, dat men aan het lichten brengt.

Bij lagere drukken is de tripletlijn relatief zwakker, waaruit men besloot, dat directe aanslag van het tripletniveau uit het grondniveau, dat volgens de theorie tot het singuletsysteem gerekend moet worden, slechts weinig tot de bezetting van het beschouwde tripletniveau bijdraagt, wanneer de druk van de orde van 10 mm is. De meeste in triplettoestand aangeslagen atomen zouden ontstaan door botsing van in singulettoestand aangeslagen atomen met atomen in de grondtoestand.

Bij deze botsingen moet dan tegelijk met de uitwisseling van het impulsmoment een kleine energieoverdracht plaats vinden.

Volgens HEITLER en LONDON ¹⁰) en SUGIURA ¹¹) behoort bij waterstof evenals bij Helium het grondniveau tot het singuletsysteem. De mogelijkheid bestaat dus, dat ook waterstof het verschijnsel vertoont, dat de verhouding van de intensiteit van de tripletlijnen tot die van de singuletlijnen afhangt van de druk van het gas, en het lag voor de hand, de op dit verschijnsel berustende methode om triplet- en singuletsysteem te onderscheiden ook op H_2 toe te passen.

Daartoe werden intensiteitsmetingen verricht in het spectrum van een buis, bestaande uit twee, door een capillair verbonden glazen bollen, waarbij zich in een van de bollen een gloeikathode, in de andere een anode bevond. De druk van de waterstof in de buis kon geregeld worden door telkens een weinig van dit gas toe te laten of weg te pompen. Gedurende het gebruik van de buis was een voortdurende contrôle van de druk noodzakelijk, waarbij steeds waterstof in de buis moest worden toegelaten, daar het gas aan de wanden en metaaldeelen ervan werd geadsorbeerd. De capillair werd end-on afgebeeld op de spleet van een astigmatische roosteropstelling, waardoor bij een stroomsterkte van 20 m.A. een sterk veellijnenspectrum werd verkregen.

Gefotografeerd werden 33 lijnen van in totaal 8 banden van beide systemen tusschen $\lambda = 4000$ Å. en $\lambda = 4600$ Å. bij de drukken:

0.25	mm.	0.073	mm.
0.166	mm.	0.041	mm.
0.117	mm.	0.020	mm.

Bij elke druk werden drie opnamen met verschillende belichtingstijden gemaakt. Zwartingsmerken werden opgenomen, door het continue spectrum van een geijkte standaardlamp eenige malen met

verschillend ingestelde breedte van de spleet van de spectograaf te fotografeeren. (ORNSTEIN, MOLL en BURGER: Objective Spektralfotometrie). De intensiteiten van de bandlijnen werden bepaald en voor de drie belichtingstijden op elkaar gereduceerd. Bij deze reductie traden verschillen op in de intensiteitsverhoudingen van twee lijnen bij één druk en verschillende belichtingstijd, die wijzen op een middelbare fout van ongeveer 15 % in elke waarneming. Daar de intensiteit van iedere lijn door 2 à 3 opnamen bepaald is. kan de fout in elke lijn op \pm 10% geschat worden. Het gedrag van twee lijnen van één systeem verschilt niet meer dan deze grenzen toelaten. Om het gedrag van beide systemen te vergelijken en daarbij de toevallige fouten zoo goed mogelijk uit te schakelen. werd de som van de intensiteiten der gemeten lijnen voor elk systeem bepaald. Het verloop van deze totale intensiteit is voor beide systemen opgegeven in tabel 1. De systemen zijn daarin aangeduid met de benaming van RICHARDSON en DAVIDSON 2).

Druk in mm	0.25	0.166	0.117	0.073	0.041	0.020
Singulet	150	87	31.1	18.3	8.8	3.0
Triplet	14.3	7.8	3.74	1.81	1.08	0.56
T/S	0.096	0.090	0.120	0.099	0.122	0.188

TABEL 1

De intensiteit van beide systemen blijkt sneller dan evenredig met de druk toe te nemen. Het is mogelijk, dat in de meting van de druk van het gas relatief groote fouten zijn gemaakt, terwijl bovendien het aantal moleculen in de grondtoestand, dat per cm³ aanwezig is, door verandering van de dissociatiegraad met de druk, niet evenredig met de druk behoeft te zijn (zie hoofdstuk IV). Om deze fouten te elimineeren is het quotient van de intensiteiten van triplet- en singuletsysteem bepaald, welk quotient in tabel 1 is opgenomen. Deze quotienten vertoonen vrij groote verschillen, maar uit de vijf, bij de hoogste drukken behoorende is géén systematisch verloop van de intensiteitsverhouding van de beide systemen af te leiden; bij de laagste druk is de meting der intensiteiten door de geringe zwarting onnauwkeurig en men kan dus uit de zeer groote waarde van het quotient bij die druk weinig afleiden.

Het behoeft ons niet te verbazen, dat bij deze proef de verhouding triplet : singulet onafhankelijk van de druk gevonden werd. Bij Helium trad de afhankelijkheid van de druk ook eerst sterk op bij drukken tusschen 1 en 20 mm. De gezochte afhankelijkheid bestaat, als de tripletniveau's door botsingen van de tweede soort uit een der singuletniveau's ontstaan. Een dergelijk singuletniveau kan door directe aanslag vanuit het grondniveau en onder lichtuitstraling vanuit een hooger niveau bezet worden. Maar de levensduur van deze, zeker niet metastabiele niveau's is van de orde van 10-8 sec. ; vandaar dat een niet zeer kleine kans om tripletniveau's op deze wijze te vormen alleen bestaat, indien in dat tijdsverloop een voldoend aantal botsingen van het aangeslagen atoom in die singulettoestand met andere atomen kan plaatsvinden. Uit de, met behulp van de kinetische gastheorie berekende doorsnede van het waterstofmolecule volgt, dat daartoe drukken van eenige millimeters kwik noodzakelijk zijn. Bij zoo hooge druk was het evenwel met de beschikbare spanning niet meer mogelijk, een ontlading in de buis te verkrijgen.

Er moesten daarom andere methoden gezocht worden om beide bandsystemen te onderscheiden. Een verdere reden om de boven besproken methode te verlaten en het gas onder beter gedefinieerde condities te onderzoeken, was gelegen in de onregelmatige afhankelijkheid van de druk, die de getallen in de laatste rij van tabel 1 vertoonen. Deze onregelmatigheid wijst erop, dat de intensiteit van het door het gas uitgezonden licht nog van andere variabelen dan van druk en stroomsterkte afhangt. Zoo was bijvoorbeeld niets bekend over de snelheden, waarmede de electronen met de moleculen van het gas botsen. Daarom werd besloten tot het onderzoek van de inwerking van electronen van gegeven snelheid op waterstofmoleculen over te gaan.

§ 3. De verschillen tusschen de aanslagfuncties van triplet- en singuletlijnen.

Een buis, die zoo geconstrueerd is, dat de snelheid der electronen een bekende waarde bezit, is niet geschikt om metingen bij hooge druk te doen. Zij kan uiteraard wel gebruikt worden om de optische aanslagfunctie van de beschouwde molecuullijnen te bepalen.

De optische aanslagfunctie is volgens SEELIGER¹²) de functie, die het verband aangeeft tusschen de intensiteit van een lijn en de snelheid van de electronen, die de aanslag van de gasmoleculen veroorzaken, terwijl de andere condities, die mede de intensiteit bepalen, constant gehouden worden.

De intensiteit van een gegeven lijn is evenredig met het aantal moleculen, dat zich in de bij die lijn behoorende aangeslagen toestand bevindt en met de door EINSTEIN ¹³) gedefinieerde overgangswaarschijnlijkheid A_k^i van het beginniveau naar het eindniveau van de lijn. De getallen A_k^i zijn voor elke molecuul- of atoomsoort karakteristieke constanten, die dus op de relatieve intensiteiten van één lijn bij varieerende snelheid der electronen geen invloed hebben.

Deze aanslagfuncties nu zijn een middel om lijnen van verschillende systemen te onderscheiden. Het is reeds lang bekend 14) 15), dat de aanslagfuncties van de lijnen van een atoom van verschillende type zijn, naar gelang zij tot systemen van verschillende multipliciteit behooren. Op het verschil der aanslagfuncties van triplet- en singuletlijnen bij waterstof werd reeds vroeger gewezen door FINKELNBURG¹⁶), die uit een plaat van GEHRKE en LAU. waarop het spectrum van het deel van een bundel kathodestralen is gefotografeerd, waarin de electronen sterk geremd worden, nadat zij tevoren door het doorloopen van een versnellend veld een groote kinetische energie hadden verkregen, reeds de conclusie trok, dat de keuze voor de benaming van de termsystemen van H_2 , die RICHARDSON gedaan had, de juiste zou zijn. Het was evenwel niet mogelijk de vorm van de aanslagfuncties uit dit werk van GEHRKE en LAU af te leiden. Het onderzoek naar criteria voor het bevestigen der klassificatie van RICHARDSON is daarom voortgezet in de richting van de meting der aanslagfuncties voor enkele lijnen uit verschillende bandsystemen van het H_2 molecule, eenerzijds om na te gaan of deze aanslagfuncties werkelijk in bijzonderheden gelijken op die van overeenkomstige atoomlijnen, anderzijds om een streng vaststaande bevestiging te leveren van de conclusie van FINKELNBURG.

De theorie van de verschijnselen, die zich bij de botsing van electronen met atomen voordoen, werd op grond van de quantummechanica voor het eerst uitvoerig gegeven door BORN¹⁸). BORN koos in deze publicatie in eerste benadering als eigenfunctie voor de naar het atoom toe bewegende electronen een vlakke golf en voor die van de door het atoom verstrooide electronen een bolvormig symmetrische golf. Hij merkte daarbij op, dat in deze vorm de theorie alleen geldt voor electronen, waarvan de kinetische energie belangrijk grooter is dan de voor de aanslag benoodigde energie. De berekende aanslagkansen zijn evenredig met de overgangskansen voor absorbtie en gedwongen emissie in de stralingstheorie van EINSTEIN ¹³). Aanslag door snelle electronen van niveau's, die optisch niet met het grondniveau combineeren is dus volgens deze theorie niet mogelijk.

OPPENHEIMER¹⁹) wees erop, dat, hoewel men na de botsing niet kan uitmaken, of het van het atoom weg bewegende electron hetzelfde is als het invallende, het atoom bij elke botsing in verschillende toestanden kan achterblijven door de orientatiemogelijkheden van de spin van het botsende electron. Door met de mogelijkheid van het verwisselen van het botsende electron met de electronen van het atoom rekening te houden, komen OPPENHEIMER en MASSEY en MOHR^{20a}) tot het resultaat, dat aanslag door electronen van niveau's, die optisch niet met het grondniveau combineeren wel mogelijk is, doch alleen een met die van andere niveau's vergelijkbare waarschijnlijkheid bezit, wanneer de kinetische energie van het electron slechts weinig grooter is dan de voor de aanslag benoodigde energie.

De werkzame doorsnede van *H*-atomen is volgens OPPENHEIMER ongeveer gelijk aan de door ELSASSER²¹) volgens BORN's oorspronkelijke methode berekende. Alleen voor lage snelheden is de met inbegrip van het effect van de verwisseling der electronen berekende werkzame doorsnede kleiner dan door ELSASSER werd gevonden.

MASSEY en MOHR ^{20 b, c, d}) voerden later berekeningen uit, waarbij tevens correcties werden aangebracht voor de storingen, die zoowel de golffunctie, die de botsende electronen voorstelt, als die van de door het atoom verstrooide electronen door het electrisch veld van het atoom ondergaan. Op deze wijze vonden zij de theoretische aanslagfuncties waarmee we de experimenteel gevonden krommen kunnen vergelijken (zie hoofdstuk IV).

De gemeten tripletlijn gaat uit van het niveau $4^{3}pII$, dat analoog is met het niveau $2^{3}P$ van He; het beginniveau van de singuletlijn

is $3^{1}d\Sigma$. Omdat a priori niet is uit te maken of het, wat de aanslag betreft, analoog is met het niveau $3^{1}S$ ôf met het niveau $3^{1}D$ van Helium wordt de gemeten aanslagfunctie ervan met de berekende van beide Heliumlijnen vergeleken.

Om aanslagfuncties van het waterstofmolecule te kunnen meten, was het noodzakelijk, een buis te bouwen, waarin men de snelheid der electronen, die het lichten van het gas veroorzaken op bekende wijze kan varieeren, terwijl de andere omstandigheden, die de intensiteit van de beschouwde lijnen beïnvloeden, zooals bijvoorbeeld druk en stroomsterkte constant gehouden kunnen worden.

Drie buistypen werden geconstrueerd, die in steeds beter mate aan de gestelde condities voldeden. In de beide eerste typen was de electronenbundel breed gekozen, om daardoor een soort automatische compensatie te verkrijgen voor de electronen, die door elastische botsingen uit de bundel worden weggenomen. De, onder groote hoeken afgebogen electronen gingen ook in dit geval voor de waarneming verloren, maar daar de meerderheid der electronen slechts onder kleine hoeken wordt verstrooid, blijven zij aan de lichtemissie in aangrenzende deelen van de bundel meewerken. Compensatie van de elastische verstrooiing werd bij het derde buistype gedeeltelijk verkregen, doordat de bundel door het gas "geconcentreerd" werd en gedeeltelijk door over een breedte van enkele millimeters van de bundel en zijn omgeving de lichtintensiteit optisch te integreeren. Zoo was het tenslotte mogelijk, van de bij de meting optredende parameters onafhankelijke aanslagkrommen te bepalen.

Op de beschreven wijze konden ook van de Balmerlijnen H_{β} en H_{γ} "aanslagfuncties" gemeten worden. Daar de concentratie van de atomen in het gas niet onder alle omstandigheden dezelfde is, (hoofdstuk IV), is de beteekenis van deze "aanslagfuncties" als zoodanig niet fundamenteel. Door gebruik te maken van de, door LINDEMAN²² gemeten aanslagfuncties van de Balmerlijnen in atomaire waterstof, en van de gegevens, die men bij variatie van de druk van het gas omtrent de dissociatiegraad ervan verkrijgt, kan men correcties afleiden voor de directe aanslag van H_{β} en H_{γ} uit vrije atomen. Past men de gevonden correcties toe op de gemeten aanslagkrommen dan vindt men functies, die aan de definitie van SEELIGER voor aanslagfuncties voldoen.

Tenslotte is onderzocht, of de verhoudingen der intensiteiten van de lijnen van één band afhangen van de temperatuur van het gas en zijn omgeving en of deze afhankelijkheid onder verschillende aanslagcondities dezelfde is. De metingen, die VAN WIJK²³) onder andere omstandigheden uitvoerde, konden beschreven worden door aan te nemen dat de verdeeling van de moleculen over de rotatieniveau's van de aangeslagen toestand door de wet van BOLTZMANN wordt gegeven. Bij de zeer lage drukken, waaronder het gas zich gedurende onze metingen bevond, was het instellen van een BOLTZMANNsche verdeeling in de levensduur van de aangeslagen toestand niet mogelijk. Men zal nader op het mechanisme van de aanslag vanuit de verschillende rotatieniveau's van het grondniveau van het molecule moeten ingaan om de waargenomen verschijnselen te verklaren.

HOOFDSTUK II.

Experimenteele bijzonderheden over de methode van het onderzoek.

§ 1. Vroegere metingen.

Zich baseerend op SEELIGER's definitie van de aanslagfunctie, hebben reeds R. SEELIGER en G. MIERDEL ¹⁷) qualitatief aanslagfuncties bepaald. Bij deze onderzoekingen werd in één opname een beeld verkregen van de geheele aanslagfunctie tot een bepaalde hoogste snelheid der electronen toe. Electronen van deze snelheid werden in het gas geschoten en dan zoover geremd dat hun kinetische energie tot beneden de voor aanslag benoodigde waarde afnam. Het verloop van de intensiteit langs de bundel geeft qualitatief een beeld van de aanslagfunctie.

De eerste onderzoekingen over de aanslag in een veldvrije ruimte zijn van HUGHES en LOWE²⁴). Daar zij slechts zwartingen maten en deze niet in intensiteiten omwerkten, hebben ook hun onderzoekingen een qualitatief karakter, evenals de veel oudere van HOLTSMARK²⁵).

De methoden, die voor het quantitatief bepalen van de aanslagfuncties van een gas in gebruik zijn, kunnen verdeeld worden in twee typen. Als prototype van de eene soort kunnen we beschouwen de methode van HANLE¹⁵) en zijn medewerkers, als prototype van de andere soort die van ORNSTEIN en ELENBAAS²⁶).

In beide gevallen bevindt zich een gas van lage druk in een veldvrije ruimte. De intensiteit van de te onderzoeken spectraallijnen wordt gemeten, wanneer zich door het gas een bundel electronen van bepaalde snelheid beweegt. Bij HANLE is de veldvrije ruimte betrekkelijk kort t.o.v. vrije weglengte van de electronen in het gas en t.o.v. de andere dimensies van het apparaat. De electronenbundel is smal (breedte enkele millimeters) en wordt direct achter de veldvrije ruimte opgevangen door een kooitje, dat slechts aan de zijde, waar de electronen binnenkomen een kleine opening heeft. Het werkt dus als "zwart lichaam" voor electronen. De electronen verkrijgt men uit een gloeikathode ; zij worden door een rooster op een potentiaal van 60 à 80 Volt t.o.v. de kathode versneld tot boven de ionisatiespanning van het gas, en daarna door het veld tusschen rooster en kooi weer vertraagd tot de gewenschte snelheid bereikt is. Uitdrukkelijk wordt door HANLE als één van de grootste voordeelen van deze methode meegedeeld, dat het veld tusschen rooster en kooi zóó gericht is, dat ionen in de kooi komen en daar een groot deel van de door de electronen veroorzaakte ruimtelading opheffen.

Bij ORNSTEIN en ELENBAAS is de lengte van de veldvrije ruimte, die tevens als opvangkooi dienst doet, van de orde van de gemiddelde vrije weglengte van de electronen in het gas. De bundel is zoo breed, dat vrijwel de geheele kooi met licht gevuld is. De electronen worden door het veld tusschen gloeikathode en kooi direct versneld. Meestal ontstaan geen ionen en zeker zullen zich geen ionen naar de kooi begeven.

Toetsen wij de bruikbaarheid van deze beide methoden aan de door SEELIGER gegeven definitie van de aanslagfunctie, dan is een van de voornaamste eischen, die we stellen moeten, dat de snelheid van de electronen op de plaats van waarneming bekend moet zijn.

Volgens de methode van HANLE wordt de intensiteit van het licht gemeten, dat onmiddellijk achter het venster, waardoor de electronen in de veldvrije ruimte komen, geëmitteerd wordt. Het gevaar is niet denkbeeldig, dat de snelheid der electronen op de plaats, waar de aanslag gemeten wordt, niet de waarde bezit, die overeenkomt met de potentiaal van de wanden van de kooi, omdat het sterke electrische veld, dat de electronen voor het binnengaan van de veldvrije ruimte vertraagt, tot zij de gewenschte snelheid verkregen hebben, in de kooi zal doordringen.

ORNSTEIN en ELENBAAS kunnen, omdat bij hen in de kooi de intensiteit in de lengterichting van de bundel slechts langzaam en op zeer regelmatige wijze afneemt *), meten in het middengedeelte van de bundel, zoodat bij hunne metingen de snelheid der electronen veel beter bekend is.

^{*)} De afname heeft plaats volgens de wet $I = I_0 e^{-\beta x}$, als I de intensiteit voorstelt en x de hoogte in de kooi is, waarop deze gemeten werd, terwijl I_0 en β constanten zijn bij elke opname.

§ 2. Combinatie der methoden van HANLE en ELENBAAS.

Uit metingen, door A. VAN DOMMELEN in het Utrechtsche laboratorium uitgevoerd, was gebleken, dat dikwijls geen regelmatig verloop voor de oppervlaktehelderheid bij smalle bundels bestaat, zoodat het voorloopig geen zin had, te trachten, de methode van HANLE te verbeteren, door langere bundels te gebruiken. De. tezamen met W. A. M. DEKKERS uitgevoerde voorloopige metingen met een buis, die wel, zooals die van ELENBAAS een breede bundel bevatte, maar tevens een rooster, dat de electronen direct, nadat ze de gloeikathode verlaten hadden, sterk versnelde, om ook bij snelheden der electronen beneden 20 V. meetbare intensiteiten te verkrijgen, hadden nog een gevaar van deze methode aan het licht gebracht. Het versnellende rooster was hier meer dan bij het werk van ORNSTEIN en ELENBAAS noodig, omdat het gebied, waarin de aanslagfuncties van het H_2 molecule het interessantst zijn, bij veel kleinere snelheden ligt, dan dat, waar de aanslagfuncties van He een typeerend gedrag vertoonen. Bij snelheden, grooter dan 25 V. kan men ook zonder extra versnellend rooster zeer goed meetbare lichtintensiteiten verkrijgen, bij snelheden kleiner dan 20 V. is dat niet meer het geval.

Gemeten werd de intensiteit van het licht, uitgezonden op ongeveer 5 mm boven het begin van de kooi.²⁷) Er deed zich de moeilijkheid voor, dat bij kleine snelheid der electronen (beneden 20 V.) de intensiteit van alle lijnen sterk toenam. Dit was ook het geval met de intensiteit van de Balmerlijnen, die voor zoover ze althans uit atomen worden aangeslagen volgens metingen van H. LINDEMAN²²) juist moeten dalen in intensiteit, als de snelheid der electronen kleiner wordt. Het is niet waarschijnlijk, dat de dissociatiegraad van het gas zoo sterk toeneemt bij kleinere snelheid der electronen, dat deze sterke toename van de intensiteit der Balmerlijnen daardoor verklaard kan worden.

Omdat zeer hooge intensiteiten optraden, zoodra de potentiaal van het rooster sterk positief t.o.v. die van de kooi werd, kwamen wij tot de onderstelling, dat de ionen, die volgens HANLE in de kooi zullen komen, de oorzaak van het verschijnsel zijn. De ionen veroorzaken bij overigens onveranderde omstandigheden een schijnbare vermindering van de electronenstroom, die door de kooi wordt opgevangen, daar ze een deel van de lading der electronen neutraliseeren. Houdt men nu de stroom, die een, in de naar de kooi gaande leiding geplaatste m.A. meter aanwijst, constant, dan is in werkelijkheid de stroomdichtheid in de bundel grooter, dan uit de aflezing van de meter zou volgen. Tevens ontstaat er een recombinatiespectrum, waardoor de omstandigheden der lichtemissie nog meer afwijken van degene, waarbij we de aanslag wilden onderzoeken.

Om deze opvatting te bewijzen, werd de intensiteit van de lijnen $\lambda = 4634 \text{ Å}., \lambda = 4205 \text{ Å}., H_{\beta}$ en H_{γ} gemeten bij constante snelheid der electronen (40 V.). De totale stroom naar de kooi werd op een waarde van 1 m.A. constant gehouden door de gloeistroom van de kathode te regelen. De potentiaal van het rooster werd gevarieerd. Zoolang deze potentiaal beneden 40 V. bleef, bestond een kleine stroom van electronen naar het rooster, (0-0.5 m.A.), de intensiteit van alle lijnen daalde langzaam (zie fig. 1). Maar zoodra de



De som van de intensiteiten der lijnen : $\lambda = 4205$ Å., $\lambda = 4634$ Å., H_{β} en H_{γ} als functie van de potentiaal van het versnellend rooster, wanneer de buis slechts één rooster bevat. Potentiaal van de kooi (t.o.v. de kathode): 40 V. Stroom naar de kooi : 1 m.A.

potentiaal van het rooster + 40 V. overschreed, nam de roosterstroom sterk toe (tot 1.8 m.A. bij 45 V. rsp.), terwijl de intensiteit van alle lijnen snel steeg en wel met meer dan 10 % van de waarde, die zij bij 40 V. bezit voor een verandering van één Volt in de potentiaal van het rooster. De uitkomst van de meting is geheel in overeenstemming met de boven ontwikkelde opvatting. De sterke stijging van de roosterstroom wordt veroorzaakt, doordat het rooster, zoodra het van alle electroden in de buis de hoogste potentiaal bezit, niet langer positieve ionen, doch slechts electronen zal opvangen. De meter zal dus een sterkere electronen-stroom moeten aanwijzen.

§ 3. De methode met drie electrische velden en breede bundel.

De in de vorige paragraaf beschreven ervaring bracht ertoe in de latere buizen op korte afstand voor de kooi een tweede rooster aan te brengen, dat op lage potentiaal wordt gehouden. Het electrisch veld onmiddellijk voor de kooi zal dan de ionen van de kooi af trachten te bewegen.

Door de reeds eerder genoemde afname van de intensiteit in de lengterichting van de bundel zal de verhouding van de intensiteiten van een lijn bij twee verschillende snelheden niet met de verhouding van de aanslag van deze lijn volgens de definitie van SEELIGER overeenkomen, wanneer de intensiteit op eenige afstand van het begin van de kooi gemeten wordt. Behalve door de snelheid van de electronen wordt de intensiteit van het uitgezonden licht bepaald door de dichtheid van het gas, die weer van druk en temperatuur afhangt en door de stroomdichtheid der electronen. Omtrent de druk en de temperatuur van het gas mogen wij onderstellen dat zij voor verschillende punten over de lengte van de veldvrije ruimte niet verschillen. Het gas in die ruimte toch kan vrij bewegen en het is tevens door metaalwanden, die goed de warmte geleiden, omgeven. Een verandering van de snelheid der electronen over de lengte van de bundel kan men gemakkelijk constateeren met behulp van de intensiteitsverhouding van lijnen, die tot verschillende systemen behooren, daar indien de snelheid der electronen niet constant is, deze verhouding over de lengte van de bundel verandert. Een dergelijk verloop der intensiteitsverhoudingen werd, behalve bij het begin van de kooi, nooit waargenomen. De gevonden afname van de intensiteit, die door de betrekking $I = I_0 e^{-\beta x}$ beschreven wordt (hierin is x de coördinaat in de lengterichting van de kooi), moet een gevolg van de verandering der stroomdichtheid zijn. Het feit, dat de stroomdichtheid in de lengterichting van de kooi afneemt, kan zijn oorzaak vinden in :

- 1. Divergentie van de bundel.
- 2. Botsingen van de electronen met gasdeeltjes.
- 3. Niet-rechtlijnige beweging der electronen, veroorzaakt door electrische velden.

De beide eerstgenoemde invloeden veroorzaken in eerste benadering een intensiteitsdaling, die volgens $I = I_0 e^{-\beta x}$ verloopt. De vermindering der intensiteit tengevolge van de divergentie van de bundel wordt beschreven door de formule : $I = I_0 \left(\frac{x + x_0}{x_0}\right)^{-p}$, waarin p tusschen 1 en 2 ligt, daar de divergentie tusschen die van een als een kegel en die van een als de bladen van een boek spreidende bundel ligt. De afstand x_0 is dan de afstand van de top van de kegel of de rug van het boek tot het begin van de kooi. Een dergelijke vermindering is in eerste benadering eveneens te beschrijven door de formule : $I = I_0 e^{-\frac{px}{x_0}}$. Wordt daarop een vermindering van intensiteit gesuperponeerd volgens de betrekking: $I = I_0 e^{-\frac{x}{l}}$, waarin lde gemiddelde vrije weglengte van de electronen in het gas is, dan zal de werkelijke intensiteitsdaling beschreven worden door de formule: $I = I_0 e^{-\left(\frac{px}{x_0} + \frac{x}{l}\right)}$, dus $\beta = \frac{p}{x_0} + \frac{1}{l}$. Zoolang door de eerste oorzaak de intensiteit niet meer dan 24 % van de beginwaarde daalt, is het verschil tusschen de formules $I = I_0 e^{-\frac{px}{x_0}}$ en $I = I_0 \left(\frac{x+x_0}{x_0}\right)^{-p}$ minder dan 5 %. De fouten der fotografische intensiteitsmeting, die in dit geval 5 % bedragen zijn dus zeker grooter dan de fouten, die door de benadering veroorzaakt worden. In de buizen volgens

ORNSTEIN en ELENBAAS is het intensiteitsverloop in de richting van de lengte van de buis in overeenstemming met de beschouwde formule. De derde invloed is bij deze methode dus zoo klein dat, zij verwaarloosd kan worden; of door haar treedt toevallig een intensiteitsverloop van dezelfde vorm op. In buizen met smalle bundels

2

overheerscht dikwijls de derde invloed, waardoor de intensiteit zeer onregelmatig langs de bundel kan varieeren.

De tweede eisch, die SEELIGER stelt, houdt in, dat we bij gegeven stroomdichtheid moeten meten. De stroomdichtheid is alleen onmiddellijk achter het rooster, dat de ingang van de kooi vormt. bekend. Indien wij mogen onderstellen, dat de stroomdichtheid over het geheele oppervlak van het rooster gelijk is, is zij ter plaatse gelijk aan de totale stroom, die het rooster passeert, gedeeld door de oppervlakte van het rooster. Door de stroom naar de kooi constant te houden, houdt men dus boven de ingang van de kooi de stroomdichtheid constant. Onmiddellijk boven het rooster is de snelheid der electronen echter slechts zeer onnauwkeurig bekend. Het is een voordeel van de buizen volgens ORNSTEIN en ELENBAAS, dat zij de gelegenheid bieden, door extrapolatie van het bekende intensiteitsverloop in de kooi, de bij de bekende stroomdichtheid in het begin van de kooi behoorende intensiteit af te leiden. De fout, die bij deze extrapolatie gemaakt wordt, hangt samen met de verandering van de gemiddelde vrije weglengte (1) der electronen met de snelheid. Deze fout is echter gering, daar in het beschouwde gebied (snelheden tusschen 10 en 100 Volt) de gemiddelde vrije weglengte langzaam met de snelheid der electronen verandert en het veld van buiten de kooi slechts over een kleine afstand daarin doordringt, zooals in het vervolg van dit hoofdstuk zal blijken.

De voorloopige proeven werden gedaan met lage electronensnelheid en de stroom naar het eerste (versnellende) rooster was daarbij soms grooter dan 100 m.A. Het was te verwachten, dat door deze sterke stroom het rooster een hooge temperatuur zou krijgen en door geleiding en convectie ook de kooi en het zich daarin bevindende gas verwarmd zouden worden. Daar de druk van het gas constant werd gehouden moet de dichtheid daarvan omgekeerd evenredig met de absolute temperatuur afnemen en het is dus noodig voor de verandering van de dichtheid te corrigeeren. Om dit te kunnen doen moet men de temperatuur van het gas in de kooi bepalen. De meting van de temperatuur zou kunnen geschieden volgens de door VAN WIJK ²³) toegepaste methode, waarbij men gebruik maakt van de door hem bepaalde relatieve waarden van de overgangswaarschijnlijkheden vanuit de bovenste niveaus's, die behooren bij een band, gelegen bij $\lambda = 4200$ Å. VAN WIJK heeft verondersteld, dat de bezetting van die bovenste toestanden door de wet van BOLTZMANN wordt gegeven. De tempe-

 E_{n}

ratuur kan dan uit de exponent van de e-macht: e^{-kT} , die de verdeeling beschrijft, worden afgeleid, waarbij E_v de energie van de beschouwde niveau's is. De methode leverde evenwel in sommige gevallen temperaturen, die nog beneden kamertemperatuur lagen; zij was dus in dit geval zeker niet bruikbaar. Dit is niet verwonderlijk indien men bedenkt, dat de aangeslagen moleculen bij de gebruikte drukken gemiddeld 1/50 maal botsen met andere, voordat zij door straling in een andere toestand overgaan. Het is onwaarschijnlijk, dat bij een zoo gering aantal botsingen zich de BOLTZMANN'sche verdeeling instelt.

Daarom werd de temperatuurbepaling uitgevoerd met behulp van een thermo-element, waarmee de temperatuur van de kooi gemeten werd. Er wordt dan ondersteld, dat het gas dezelfde temperatuur heeft als de wanden van de kooi, die het geheel omgeeft.

De lichtemissie in de eerste, volgens bovenstaande beginselen geconstrueerde buis bleek eerst bij electronensnelheden van ongeveer 50 V. op te treden. De aanslagspanningen van de H_2 -lijnen liggen zeker beneden 20 V. Deze afwijking moet aan ruimteladingen toegeschreven worden. De verklaring van het optreden van ruimteladingen werd gezocht in de reflectie van de electronen tegen de bovenwand van de kooi. Deze onderstelling vond goede grond in het feit, dat de ruimteladingen alleen sterk optreden, wanneer de kooi door gloeien in een waterstofatmosfeer van alle oxyde bevrijd is, zoodat het metaal een zeer blanke oppervlakte verkregen heeft. Verder bleek, dat het gehalte aan waterstofatomen van het gas in de kooi wanneer het metaal goed blank is, kleiner is, dan in het tegenovergestelde geval 28). Het is dus gewenscht de metingen met blanke kooi te doen. Om storende reflectie der electronen te vermijden, werd de kooi veel langer gemaakt dan de afstand (2 cm), waarover de bundel werd waargenomen. Boven in de kooi werd een serie roosters aangebracht, die tezamen a. h. w. een zwart lichaam voor electronen vormen 29), daar zij door de groote hoeveelheid metaal van de roosters veel sterker "geabsorbeerd" zullen worden, dan door een enkele gladde wand. Op deze wijze
was het mogelijk, de kooi bijna geheel van ruimteladingen te bevrijden en goed reproduceerbare resultaten te verkrijgen. De onregelmatigheden, die tenslotte een definitieve meting volgens de uiteengezette methode onmogelijk maken, bleken te wijten te zijn aan het feit, dat de potentiaal van het, zich onmiddellijk voor de kooi bevindende rooster, dat voor het opvangen van de ionen dient, nog invloed op de waargenomen intensiteiten heeft. Deze invloed is bij twee snelheden der electronen gemeten, (20 V. en 25 V.) voor de lijnen $\lambda = 4634$ Å. en $\lambda = 4617$ Å. Het was reeds gebleken, dat in onze buis bij 20 V. snelheid der electronen de aanslagfunctie van deze beide lijnen nog stijgt met toenemende snelheid, terwijl bij 25 V. die van de lijn $\lambda = 4617$ Å. vrij sterk daalt. Desondanks was de invloed van de potentiaal van het hulprooster (r') in beide gevallen en op beide lijnen dezelfde: Tusschen $V_{r'} = -4$ Volt en $V_{-} = -30$ Volt neemt de intensiteit vrijwel lineair per Volt daling van V, met ongeveer 4 % van haar waarde bij $V_{r'} = -20$ Volt toe.

De geconstateerde invloed van de potentiaal $V_{r'}$ op de intensiteiten kan niet verklaard worden, door een invloed van $V_{r'}$ op de snelheid der electronen aan te nemen, ware dit toch het geval, dan zou de intensiteitsverhouding van de lijnen $\lambda = 4617$ Å. en $\lambda = 4634$ Å. bij verandering van $V_{r'}$ niet constant kunnen zijn.

De invloed van $V_{r'}$ doet zich dus gelden op de stroomdichtheid in het midden van de bundel, waar de intensiteiten gemeten werden : wanneer $V_{r'}$ sterker negatief gemaakt wordt, concentreert de bundel zich steeds meer. Bij de beschreven vorm van de buis is het niet mogelijk, uit te maken, of de potentiaal van de kooi, die bij de metingen gevarieerd moet worden, invloed op de concentratie van de bundel heeft. Daarom is voor de definitieve metingen gebruik gemaakt van een buis met smalle bundel.

§ 4. De definitieve methode (smalle bundel).

In het voorgaande werden de onregelmatigheden in de oppervlaktehelderheid van smalle bundels geweten aan onregelmatigheden in de concentratie van de bundel. Indien deze onderstelling juist is, moet de bundel op plaatsen, waar hij smal is, intensief zijn, en op plaatsen, waar hij breed is, weinig helder. Deze correlatie tusschen helderheid en breedte van de bundel blijkt inderdaad te bestaan. Er was dus gegronde hoop, dat door integreeren der intensiteit over de breedte van de bundel een grootheid zou worden verkregen, die regelmatig in de lengterichting van de bundel verloopt. Eerst trachtten wij een verband te vinden tusschen de geïntegreerde intensiteit en de intensiteit op de plaats in de bundel, die op de spleet van de spectrograaf werd afgebeeld. Wel bleek de geïntegreerde intensiteit slechts zeer langzaam en regelmatig over de lengte van de bundel te veranderen (zie hoofdstuk IV), maar de toevoeging tot de door de spectrograaf gemeten intensiteit was niet mogelijk, omdat de intensiteit te grillig variëerde over de breedte van de bundel. Daarom werd de integratie over het grootste gedeelte van de totale, door de bundel ingenomen breedte uitgevoerd volgens een optische methode, waarbij van een cylinderlens gebruik gemaakt werd. *)

De nu verkregen resultaten waren goed bruikbaar. Meestal was het intensiteitsverloop, dat gemeten werd zeer regelmatig en kon het met voldoende nauwkeurigheid door een formule van de gedaante: $I = I_0 e^{-\beta x}$ beschreven worden. De intensiteit werd gemeten in tien punten, regelmatig over de lengte van de bundel verdeeld. Het bleek, dat in het vierde, zevende en tiende punt de intensiteit hooger was dan overeenstemt met bovenstaande formule. Deze punten vormden op elke opname een afzonderlijke groep, waarbinnen de intensiteit ook weer op de bekende wijze afnam ; de constante β echter heeft een kleinere waarde. De punten, waar de afwijking optreedt, komen overeen met deelen van de bundel, waar over een grootere breedte geïntegreerd wordt. Omdat de electronen bij de meeste botsingen, die zij met moleculen van het gas ondergaan slechts weinig van hun rechte baan zullen afwijken, zal de intensiteitsafname des te langzamer zijn, naarmate men een grootere breedte van de bundel beschouwt.

Bij de metingen was deze complicatie niet hinderlijk, daar men door extrapolatie naar het begin van de kooi voor beide groepen van meetpunten dezelfde intensiteit I_0 verkrijgt.

De constructie van de bij de definitieve metingen gebruikte buis wordt in fig. 2 weergegeven. De metaaldeelen waren vervaardigd

^{*)} De Heer J. A. SMIT vestigde mijn aandacht op deze mogelijkheid, waarvoor ik hem ook op deze plaats hartelijk dank zeg.

van koper, behalve de steundraden, die om ze voldoende stevig te kunnen maken, uit nikkel bestonden. Het gebruik van koper dient om grillige, door remanent magnetisme veroorzaakte magneetvelden te vermijden.



Constructie van de buis, waarmede de definitieve metingen gedaan werden. Alle onderdeelen waren van koper, behalve de roosters in het uiteinde van de kooi (Wolfram) en de steundraden (Nikkel). Schaal 1:2.

Als kathode werd een aequipotentiaalkathode volgens HERTZ, bestaande uit een platina bandje, dat in het midden versmald is, gebruikt. De roosters, die in de eerste uitvoering van de buis nog door draadnetjes werden gevormd, zijn later door eenvoudige gaatjes van de aangegeven grootte vervangen, omdat de draden een ongunstige invloed op de lichtverdeeling over de breedte van de bundel uitoefenden.

Deze definitieve buis leverde goed reproduceerbare aanslagkrommen.

Meet men de stroom naar het hulprooster (r') en de stroom naar de kooi (fig. 3) beide als functies van de potentiaal van r' t.o.v.



Verband tusschen de stroomen naar de kooi (i_k) en het tweede rooster $(i_{r'})$ en de potentiaal van het tweede rooster. Potentiaal van de kooi : 40 Volts.

de kathode, dan blijkt, dat de electronenstroom naar de kooi toeneemt met de potentiaal van r'. De stroom naar r' (r' str.), die een stroom van positieve deeltjes is, wordt met stijgende r'sp grooter, zoolang r'sp <0. Voor r'sp>0 slaat het teeken van r'str. om, omdat dan het rooster r' de electronen begint aan te trekken. Het gedrag van de electronenstroom naar de kooi is duidelijk, daar een sterker negatief rooster minder electronen zal doorlaten. De stroom naar r' kan voor r'sp <0 in twee deelen gesplitst worden : een deel dat constant is en een deel, dat evenredig met de stroom naar de kooi toeneemt. Het constante deel van de stroom naar r' kan toegeschreven worden aan ionisaties, die de electronen, die r' nog niet gepasseerd zijn, veroorzaken. In de ruimte, waar deze ionisaties plaats vinden zijn electronenstroom en -snelheid dan ook constant, wanneer alleen $V_{r'}$ gevarieerd wordt. Het tweede deel geeft de ionisaties weer, die optreden nadat de electronen r' (beter: het door r' veroorzaakte potentiaalminimum) gepasseerd zijn. De verhouding van de grootte van dit deel van de stroom naar het hulprooster r' tot de electronenstroom naar de kooi is opgegeven in de tweede rij van tabel 2. In de derde rij zijn de waarden vermeld, die men zou verwachten volgens de metingen van TATE en SMITH ³⁰), die de ionisatiekansen in waterstofgas zeer nauwkeurig bepaald hebben bij verschillende electronensnelheden.

Electronensnelheid in de kooi	10 V	15 V	20 V	25 V	40 V	80 V
Ionen naar r' relatief	0	0.0007	0.0008	0.0016	0.0028	0.0056
Ionen volgens TATE en SMITH	0	0	0.0002	0.0009	0.0026	0.0052

TABEL 2 Druk van de waterstof: 0.025 mm

Men moet er rekening mee houden, dat de electronen tusschen r' en kooi niet door een veldvrije ruimte loopen, dus in 't algemeen versneld worden, zoodat feitelijk een gemiddelde ionisatiekans gemeten wordt. Bij de berekening van het verwachte aantal ionisaties is ondersteld, dat in de ruimte tusschen r' en kooi, die ± 1 mm lang was, de electronensnelheid zoodanig van nul tot de bij de in de kooi heerschende potentiaal behoorende toeneemt, dat de potentiaal tusschen r' en kooi lineair stijgt met de afstand tot r'. Men kan het aantal ionisaties, die een electron tusschen r' en kooi veroorzaakt bij deze onderstellingen direct door integratie uit de door TATE en SMITH opgegeven krommen bepalen. Met de temperatuur van het gas (35° C.), is rekening gehouden, door de druk ervan op die bij 0° C. te herleiden. De overeenstemming is, wat de orde van grootte van het aantal ionisaties betreft, goed te noemen, vooral als men in aanmerking neemt, dat voor de berekening van de getallen van de derde rij twee benaderende onderstellingen gemaakt moeten worden:

a. de bovengenoemde onderstelling over de snelheid der electronen.

b. de onderstelling, dat slechts de ionisaties tot het tweede deel van de stroom naar r' bijdragen, die geometrisch gesproken tusschen r' en kooi plaats vinden.

Bij alle gemeten krommen is de ionisatie wat hooger, dan de volgens TATE en SMITH berekende. Het verschil kan verklaard worden, door in aanmerking te nemen, dat het electrisch veld, dat in de ruimte tusschen r' en kooi heerscht, nog in de kooi doordringt en dus over een korte afstand ionen uit de kooi zal wegtrekken. Een in de kooi doordringen van het veld over een afstand van minder dan 1 mm is reeds voldoende om de waargenomen verschillen te veroorzaken bij de snelheden boven 15 V. In de waarneming bij 15 V. moet een fout geslopen zijn, daar electronen van 15 V. snelheid waterstofmoleculen in het geheel nog niet ioniseeren. Het effect moet waarschijnlijk aan een verontreiniging van het gas met kwikdamp toegeschreven worden. De beschreven metingen zijn gedaan, toen de buis nog roosters bevatte, met openingen van $\pm 2 \times 2$ mm². Later zijn deze roosters verwijderd. We mogen wel aannemen, dat ook daarnà het veld in de kooi doordrong over een afstand, die vergelijkbaar met afmetingen van de opening van het "rooster" is, zoodat we dan met doordringen van het veld over een afstand van eenige millimeters rekening moeten houden. Een belangrijk voordeel van de constructie der definitieve buis is nog, dat de ionenstroom slechts klein t.o.v. de stroom naar de kooi is omdat reeds dadelijk door het versnellend rooster slechts een smalle bundel electronen wordt doorgelaten. Meestal bleef de ionenstroom beneden 10 % van de stroom naar de kooi. Grove fouten in de meting van de aanslagfuncties, veroorzaakt door ionen zullen zelfs zonder bijzondere voorzorgen om ze te vermijden niet voorkomen. Wanneer de potentiaal van r' meer dan 4 Volt positief t.o.v. de kathode wordt, yangt het rooster r' electronen op. Bij een potentiaal van het hulprooster, die hooger dan + 4 V. t.o.v. de kathode is, wordt het dus moeilijk, te constateeren, of door r' wel alle ionen weggenomen worden. Daarom is gedurende de definitieve opnamen meestal de potentiaal r' sp = 4 V. gehouden. Om nader de invloed van de waarde van de potentiaal van r' op de intensiteiten te controleeren zijn deze voor de lijnen $\lambda = 4634$ Å., en $\lambda = 4617$ Å. gemeten bij de spanningen r' sp = 0; 4 en 8 Volt, en een electronensnelheid van 19 Volt. Deze snelheid werd gekozen, omdat gebleken was, dat de aanslagfunctie van $\lambda = 4634$ Å. daar nog sterk stijgt met de snelheid der aanslaande electronen, terwijl die van de lijn $\lambda = 4617$ Å. bij die snelheid juist begint te dalen. Een verschillend gedrag van beide lijnen wijst dus op verandering van de snelheid der electronen. De uitkomsten dezer metingen zijn opgenomen in tabel 3.

r' sp	0 V.	4 V.	8 V.
Int $\lambda = 4634 \text{ Å}$.	96	100	94
$, \lambda = 4617 \text{ Å}.$	103	100	96

TABEL 3

DE OPSTELLING.

§ 5. Gastoevoer, drukmeting.

De waterstof werd langs electrolytische weg bereid uit verdund zuiver zwavelzuur en gedroogd over geconcentreerd zwavelzuur en calciumchloride. Door een ventiel*), bestaande uit een messing buisje, waarin een gepolijste stopnaald zeer nauwkeurig past, kwam het gas in de eigenlijke buis. Met behulp van een schroef kan men de lengte van de nauwe spleet tusschen stopnaald en buisje en dus de hoeveelheid gas, die per seconde toestroomt, regelen. Op deze wijze kan men de druk van het gas in de buis instellen tusschen 0.002 mm en 0.2 mm. De druk werd gemeten met een kenometer, een verkort type MACLEOD manometer. De kenometer was aan de buis ter hoogte van het midden van de kooi aangesloten, zoodat de druk bekend is op de plaats waar het licht wordt uitgezonden. Het is met de beschreven inrichting mogelijk, de druk op ongeveer 5 % nauwkeurig in te stellen en constant te houden. Figuur 4 geeft een schematisch overzicht van de loop van de gasstroom.

Het gas passeert de kooi en verlaat daarna de meetruimte door

^{*)} Geconstrueerd in de werkplaats van het laboratorium volgens aanwijzingen van den Heer G. J. D. J. WILLEMSE.



de nauwe opening in het versnellend rooster, dat met zijn opstaande rand juist de glazen buis afsluit. Op deze wijze wordt verhinderd dat het gas, alvorens in de meetruimte te komen, door de gloeiende kathode gedissocieerd wordt. Drie koelers, gevuld met vloeibare lucht, beletten, dat kwikdampen in de meetruimte treden.

§ 6. Temperatuurmeting.

De temperatuur van de kooi werd gemeten door middel van een thermo-element. Het was noodzakelijk dat de draden, die dit vormden, tot buiten de buis uit één enkel metaal bestonden, daar anders door temperatuurverschillen, hoofdzakelijk aan de insmeltplaats thermokrachten ontstonden, die tot grove fouten in de temperatuurmetingen aanleiding geven. De beide metalen moeten zich evenwel goed in glas laten insmelten, waardoor de keuze zeer beperkt wordt, temeer daar het roodmanteldraad, dat voor insmelten in normaal glas gewoonlijk gebruikt wordt, niet voldoende homogeen is en tegenover platina een met de temperatuur te grillig verloopende thermokracht bezit, om met succes gebruikt te kunnen worden. Tenslotte bleek de combinatie platina-nikkelijzer goed te voldoen. De temperatuur van de kooi werd nu gemeten, door in een vergelijkingsoventie de andere pool van het thermo-element zoo hoog te verhitten, dat een in de keten geplaatste galvanometer geen uitslag vertoonde. Het is voldoende, de temperatuur van het gas op enkele graden nauwkeurig te meten, wat volgens deze methode gemakkelijk mogelijk is.

§ 7. De electrische schakeling.

Bij de definitieve metingen werd gebruik gemaakt van twee groote accumulatorenbatterijen, een van 6 Volt, die de gloeistroom voor de kathode leverde en een van 220 Volt, waarvan over potentiometers de spanningen voor het versnellend rooster en de kooi werden afgetakt. Weerstanden van 2000 Ω zorgden ervoor dat geen boogvorming tusschen de electroden van de buis kon optreden. De potentiaal van de kooi werd met een precisie-meter "Multiva" van HARTMANN en BRAUN gemeten. De spanning voor r' werd verkregen van een kleinere accumulatorenbatterij. Het schema van de schakeling is geteekend in figuur 5.



De electrische schakeling :

K	Kooi.	P_2	Potentiometer 900 2.
r'	Hulprooster.	Ac	Accumulator 4 Volts.
r	Versnellend rooster.	Vı	Voltmeter 0-30 V. of
Ka	Kathode.		0—75 V.
Wo	Weerstand 2.4 2.	V_2	Voltmeter 0-150 V.
W'o	Weerstand 9 2.	mA1	Milli-ampèremeter
Wı	Weerstand 2000 2.		0—1 mA.
P1	Potentiometer 900 s2	mA ₂	Milli-ampèremeter
P'_1	Weerstand 50 g.		0—50 mA.

§ 8. De optische opstelling.

De optische opstelling moet aan twee schijnbaar tegenstrijdige eischen voldoen:

Ten eerste moet in het, op de plaat verschijnende spectrum een bepaalde hoogte overeenkomen met een bepaalde waarde van de coördinaat x, die in de formule $I = I_0 e^{-\beta x}$ de waarde van de intensiteit bepaalt. Dat beteekent, dat in een verticale doorsnede de bundel op de spleet van de spectrograaf moet worden afgebeeld. Ten tweede is het noodzakelijk, over de breedte van de bundel te ingreeren om de formule $I = I_0 e^{-\beta x}$ te mogen toepassen. Dit laatste kan men volgens de methode, die door HANLE reeds werd toegepast, bereiken door de bundel onscherp op de spleet van de spectrograaf af te beelden. Wanneer men dat doet zou evenwel aan de eerste eisch niet meer voldaan zijn. Met behulp van een cylinderlens kan men een opstelling maken, die aan beide voorwaarden voldoet.

In figuur 6A is de doorsnede van de opstelling gegeven met het verticale vlak, dat door de spleet van de spectrograaf en de bundel





Het prisma van de spectrograaf is om een overzichtelijke figuur te verkrijgen in de teekening weggelaten. Schaal: 1:20,

B.	Bundel.	S.	Spleet	
C.	Cylinderlens.	L1.	Collimatorlens /	van de
0.	Objectief.	L ₂ . P.	Cameralens Fotogr. plaat	spectrograaf.

gaat. Het fotografisch objectief $O(f = \pm 17 \text{ cm})$ beeldt de bundel af op de spleet S, de cylinderlens gedraagt zich als een planparallele plaat.

In figuur 6B is de doorsnede met het horizontale vlak door de optische assen van alle lenzen geteekend. De cylinderlens C geeft

een beeld van de bundel tusschen C en O, dat O weer afbeeldt in het prisma van de spectrograaf. Omdat C wegens zijn korte brandpuntsafstand dicht bij de buis staat, wordt tevens het beeld van de opening van C door O ongeveer op de spleet van de spectrograaf gevormd, zoodat daarop een egale lichtvlek valt, waaruit de spleet een smalle bundel doorlaat. Het beeld van de bundel op het prisma ontvangt dus in elk van zijn punten het licht, komend van een bepaald, voor alle punten evengroot strookje van C. De lichtverdeeling in dat beeld beantwoordt volkomen aan die in de bundel, en de intensiteit van de spectraallijnen op de plaat van de spectrograaf is een maat voor de over de breedte van de bundel geïntegreerde lichtintensiteit van die lijnen.

De absorbtie van het prisma van de spectrograaf kan in de beschreven opstelling aanleiding tot fouten geven. De lichtstralen, die van verschillende deelen van de bundel komen, doorloopen het prisma over verschillende afstanden. Daardoor ontstaan verschillen in de absorbtie van de, van beide vleugels van de bundel komende intensiteit. De absorbtie van de gebruikte spectrograaf was inderdaad vrij ernstig. Een pyrometrische bepaling van die absorbtie wees uit, dat bij $\lambda = 4300$ Å. de doorlating slechts 20 % was van de doorlating bij $\lambda = 6600$ Å.

In de uiterste gevallen doorloopen de stralen in het prisma afstanden van 4 cm en 8 cm. Groote verschillen in absorbtie zijn in principe dus heel goed mogelijk. In normale gevallen is echter de verdeeling van intensiteit over de breedte van de bundel symmetrisch ten opzichte van het midden. Het verschil van de doorgelaten intensiteit is voor de uiterste gevallen, waarin aan deze conditie nog voldaan is, gemakkelijk te berekenen. Deze gevallen zijn:

 een enkele zeer smalle lichtlijn, die het midden van het prisma passeert,

b. twee lijnen, die ieder langs de uiterste grenzen ervan loopen.

Bij de golflengte $\lambda = 4600$ Å., waar de meeste metingen verricht zijn is de absorbtie 60 %. Dan bedraagt het verschil tusschen de genoemde extreme gevallen ongeveer $4\frac{1}{2}$ %. Twee daartusschen liggende intensiteitsverdeelingen over de breedte van de bundel kunnen dus slechts geringere verschillen veroorzaken, die door andere fouten overdekt worden.

HOOFDSTUK III.

De practische uitwerking van de methode. Resultaten.

§ 1. De opnamen.

De bedoeling van het onderzoek is, de intensiteiten van bepaalde lijnen van het spectrum van waterstof bij verschillende snelheden der aanslaande electronen te vergelijken. Het is daarvoor gewenscht, zooveel mogelijk spectra op één plaat te fotografeeren, omdat men dan alleen zeker is, onderling vergelijkbare intensiteiten te verkrijgen. Zelfs is het noodig, ermee rekening te houden, dat aan de rand van de plaat de spectraallijnen schijnbaar 10 à 14 % te groote intensiteit vertoonen. Voor deze afwijkingen moet men corrigeeren. Bij de meeste onzer opnamen konden fouten van deze aard vermeden worden, door op één plaatje slechts drie opnamen te maken. Vaak werden platen gebruikt, die uit grootere gesneden waren ; dan was het mogelijk, 4 spectra op één plaatje te fotografeeren. Gebruikt werden niet gesensibiliseerde Imperial H. & D. 250 platen, die in het blauw en violet zeer gevoelig zijn.

Voordat met de belichting van een plaatje kon worden begonnen, moest de zuiverheid van het waterstofgas in de buis gecontroleerd worden. De onzuiverheden, die het meest voorkwamen, waren kwik en lucht. Water werd door de koeler in vloeibare lucht voldoende tegengehouden. Kwik kan men aan de kwiklijn bij $\lambda = 5461$ Å. gemakkelijk herkennen, lucht aan de typische gele stikstofbanden. Kwik liet zich verwijderen door gedurende eenige tijd (± 1 uur) de stroomsterkten in de buis te vergrooten, zoodat de temperatuur steeg boven 150° C. De aanwezigheid van stikstof wees op lekken, die gedicht moesten worden. Zeer kleine hoeveelheden van genoemde gassen kan men in waterstof gemakkelijk herkennen, door er een bundel electronen van lage snelheid doorheen te sturen. Licht het gas, met electronen van ± 11 el-Volt energie beschoten, blauwgroen op, dan is kwik aanwezig. Stikstof herkent men, doordat 9 Voltelectronen het oranje-rood doen oplichten. Om de snelheid van de electronen in de kooi te kennen, was het noodig, vóór elke opname te bepalen, bij welke stand van de meter, die de potentiaal van de kooi aangeeft, voor het eerst electronen in de kooi treden. De waarde die de potentiaal van de kooi op dat oogenblik heeft, geeft aan de som van de contactpotentialen, die tusschen gloeikathode en kooi heerschen, vermeerderd met het potentiaal-verschil tusschen het midden, en het negatieve uiteinde van de kathode. Daarom hing deze, door ons ter afkorting niet geheel correct "contactpotentiaal" genoemde spanning af van de gloeistroom van de kathode, die dus gedurende de opnamen, behoorende bij één standaard opname constant gehouden moet worden.

Een galvanometer gaf de stroom naar de kooi aan (figuur 7).



De stroom naar de kooi als functie van de potentiaal van de kooi t.o.v. het negatieve einde van de kathode. De contactpotentiaal bedraagt 2.6 Volts.

Het rechte deel van de kromme, die de stroom naar de kooi als functie van de potentiaal van de kooi ten opzichte van het negatieve einde van de kathode (afgelezen op meter V_1 , zie figuur 5) voorstelt, werd naar de as geëxtrapoleerd, omdat de "staart" werd geacht

3

te zijn ontstaan door secundaire oorzaken, zooals de hooge temperatuur van het electronengas.

De belichtingstijd voor één opname van de sterkste lijnen van H_2 was gewoonlijk 90 minuten. Voor zwakkere lijnen kon tot 4 à 5 uur gegaan worden. Bij nog langere belichtingstijden worden de lijnen op de plaat minder scherp, terwijl tevens moeilijkheden met het constant houden van de aanslagcondities optreden. Op iedere plaat werd één opname gemaakt met electronen van een energie van 30, of 19 electron-Volt, waarmee alle spectra op die plaat vergeleken werden; en twee of drie bij andere snelheden der electronen.

Tegelijkertijd werden in een andere opstelling met een trappenspleet zwartingsmerken opgenomen, die even lang als de spectra belicht werden. Gedurende de opnamen werd elke 15 minuten de temperatuur van de kooi gemeten; de electronenstroom naar de kooi werd voortdurend gecontroleerd. De gloeistroom bleef vanzelf constant, evenals de potentiaal van de kooi, omdat voor beide zeer groote accumulatorenbatterijen gebruikt werden. Meestal was het niet noodig, gedurende de opname op één plaatje de druk opnieuw in te stellen. De druk werd gedurende elke opname twee maal gecontroleerd, tenzij bijzondere omstandigheden vaker contrôle wenschelijk maakten.

De plaatjes werden gedurende 6 minuten ontwikkeld en wel niet eerder dan 12 uur na de laatste belichting.

§ 2. Uitwerking der platen.

Van elke lijn is met een microfotometer volgens MOLL de zwarting op tien verschillende plaatsen in het spectrum bepaald, overeenkomende met tien verschillende afstanden x vanaf de plaats, waar de bundel in de kooi komt. Deze tien plaatsen waren op de plaat gemarkeerd door de afbeeldingen van de koperdraadjes die het inwendige van de kooi electrisch afschermen. Op de, in het Utrechtsche laboratorium gebruikelijke wijze³²) werd de relatieve intensiteit in elke lijn bij elke opname behoorende bij verschillende afstanden xbepaald.

Het blijkt, dat, afgezien van toevallige fouten, die voor groote x, mede doordat de intensiteit afneemt, steeds grooter worden, de intensiteit in de punten 3, 5, 6, 8, 9 gehoorzaamt aan de wet: $I = I_0 e^{-\beta x}$, evenals die in de punten 4, 7, 10, waarbij evenwel een andere constante β behoort. Meestal vertoont de intensiteit in de punten 1 en 2 sterke afwijkingen van deze wetmatigheid, die eraan toegeschreven moeten worden, dat het veld van buiten de kooi daarin doordringt (figuur 8a).

Bepaalt men telkens de quotienten van de intensiteiten in de punten 1, 2, 10 voor twee verschillende snelheden: V en V_1 . dan voldoen die quotienten aan de wet: $\frac{I_V}{I_V} = \frac{I_V(0)}{I_V(0)} e^{-(\beta_V - \beta_{V_1})x}$.



De afname van de intensiteit langs de bundel. I₃₀ Energie der electronen : 30 el.-Volt. I₁₇ Energie der electronen : 17 el.-Volt.

en het blijkt dat hierbij de punten 4, 7, 10 zich volgens dezelfde wet gedragen als de andere punten (figuur 8b). Uit de figuren 8a en 8b blijkt wel, dat met behulp van het quotient $\frac{I_V}{I_{V_1}}$ de verhouding van de intensiteiten bij x=0 nauwkeuriger vastgelegd kan worden, dan door extrapolatie van elk der intensiteiten afzonderlijk.

Op eenzijdig logarithmisch verdeeld papier kan men gemakkelijk de intensiteitsverhouding $a = \frac{I_V(0)}{I_{V_1}(0)}$ door extrapolatie van de verhouding $\frac{I_V}{I_{V_1}}$ naar x=0 bepalen. Is bij beide opnamen de stroom naar de kooi dezelfde geweest, dan is a de verhouding van de intensiteiten van de beschouwde lijn voor gelijke stroomdichtheid bij de twee snelheden V en V_1 . Deze verhouding moet nu nog gecorrigeerd



Quotiënten van de intensiteiten, gemeten op gelijke afstanden van het begin van de bundel bij twee verschillende snelheden der electronen.

5.

Extrapolatie naar
$$x = 0$$
 voert tot : $\frac{I_{17}}{I_{30}} = 0.62$

F

worden voor temperatuur- en drukverschillen, om de aanslagverhouding op te leveren. Voor de snelheid V_1 werd altijd die van de, op elke plaat voorkomende standaardopname (19 Volt of 30 Volt) gekozen.

§ 3. Resultaten : Tabellen en grafieken.

In een vroegere publicatie²⁷) is er reeds op gewezen, dat in hoofdzaak de aanslagfuncties van alle toen onderzochte lijnen van het singulet-systeem onderling gelijk verloopen, evenals die van de lijnen van het tripletsysteem. Om dit te constateeren zijn vele van de, voor het vaststellen van de ware vorm van de aanslagfunctie noodzakelijke voorzorgen overbodig en het vermelde resultaat blijft dan ook zijn geldigheid behouden, terwijl de vorm van de vroeger aangegeven aanslagkrommen belangrijke wijzigingen ondergaat.

De aanslagfuncties van de sterkste lijnen van het H_2 -spectrum: $\lambda = 4634$ Å. en $\lambda = 4617$ Å. waarvan de eerste volgens RICHARDSON's notatie tot het singuletsysteem behoort en de tweede tot het tripletsysteem, werden gemeten voor electronensnelheden tusschen de bij de aanslagspanning behoorende en 50 Volt, bij de drukken:

0.045	mm.	0.0171	mm.	
0.025	mm.	0.0123	mm.	

De gevonden intensiteiten zijn opgegeven in de tabellen 5, 6, 7 en 8.

In de tabellen 5—8 is de intensiteit bij 30 el-Volt energie der electronen = 100 gesteld. Omdat ook de intensiteit bij 30 Volt meetfouten zal bevatten, kan men de krommen voor verschillende drukken beter aan elkaar aanpassen door de maxima en hun omgeving op gemiddeld gelijke hoogte te brengen (voor λ =4634 Å. bij 23, 26 en 30 el-Volt, voor λ =4617 Å. bij 17, 19 en 21 el-Volt). De op deze wijze verkregen intensiteiten zijn in de tabellen 9A en 9B opgegeven. De laatste regel van elke kolom is het gemiddelde van de waarnemingen bij de vier drukken.

Daar uit de getallen van tabel 9 geen systematische afhankelijkheid van de druk blijkt, kunnen we de krommen die door deze gemiddelden getrokken kunnen worden voorloopig als de aanslagkrommen van de gemeten lijnen beschouwen (figuur 9a en 9b).



$\lambda =$ in Å.	15 V.	16 V.	17 V.	19 V.	21 V.	23 V.	26 V.	30 V.	40 V.	50 V.
4634	44	55	70	90	105	112	107	100	80	70
4617	30	159	164	169	146	143	113	100	61	46
4861	0	0	41/2	77	83	881/2	92	100	135	156
4340	0	0	0	84	871/2	90	90	100	157	208

		20		
TABEL	5.	Druk	0.045	mm.

TABEL 6. Druk 0.025 mm.

$\lambda =$ in Å.	15 V.	16 V.	17 V.	19 V.	21 V.	23 V.	26 V.	30 V.	40 V.	50 V.
4634	56 ¹ /2	67	74	94	100	109	105	100	94	86
4617	40	187	219	209	202	152	130	100	73	53
4861	0	0	0	75	83	861/2	88	100	228	275
4340	0	0	0	741/2	82 ¹ / ₂	821/2	841/2	100	180	212

TABEL 7. Druk 0.0171 mm.

$\lambda = \\ \stackrel{\circ}{\underset{in A}{\overset{\circ}}}.$	15 V.	16 V.	17 V.	19 V.	21 V.	23 V.	26 V.	30 V.	40 V.	50 V.
4634	39	55	63	83	90	99	102	100	88	80
4617	25	177	187	195	163	142	106	100	62	45
4861	0	0	0	67	73	751/2	79	100		216
4340	0	0	0	66	72	74	79	100		191

TABEL 8. Druk 0.0123 mm.

$\begin{array}{c} \lambda = \\ \text{in } \overset{\circ}{\text{A}}. \end{array}$	15 V.	16 V.	17 V.	19 V.	21 V.	23 V.	26 V.	30 V.	40 V.	50 V.
4634	33	43	641/2	821/2	94	96	102	100	871/2	75
4617	35	121	185	189	167	145	130	100	59	49
4861	0	0	0	64	71	75	73	100	175	258
4340	0	0	0	67	73	77	75	100	158	217

TA	R	F	r	0

De gemeten	aansla	gkromm	ien, in o	de maxi	ima op	gemidde	ld gelij	ke hoog	te gebra	acht
$A: \lambda = 4634$	Å.									
Druk :	15 V.	16 V.	17 V.	19 V.	21 V.	23 V.	26 V.	30 V.	40 V.	50 V.
0.045 mm.	41	511/2	66	841/2	99	105	$100^{1}/_{2}$	94	75	66
0.025 mm.	54	64	71	90	96	$104^{1}/_{2}$	$100^{1}/_{2}$	96	90	82
0.0171 mm.	39	55	63	83	90	99	102	100	88	80
0.0123 mm.	34	431/2	65	831/2	95	97	100	101	80	76
gem.	42	53 ¹ /2	66 ¹ /2	851/2	95	1011/2	1011/2	971/2	851/2	76
$B: \lambda = 4617$	Å.							0-5-		
Druk:	15 V.	16 V.	17 V.	19 V.	21 V.	23 V.	26 V.	30 V.	40 V.	50 V.
0.045 mm.	34	181	187	192	166	162	129	114	69	52
0.025 mm.	34	161	189	180	174	131	112	86	63	46
0.0171 mm.	25	177	187	195	163	142	106	100	62	45
0.0123 mm.	35	123 .	188	192	169	147	132	102	60	50
gem.	32	160	188	190	168	146	120	100	64	48
$C: \lambda = 486$	ı Å.	-								
Druk :	15 V.	16 V.	17 V.	19 V.	21 V.	23 V.	26 V.	30 V.	40 V.	50 V.
0.045 mm.	0	0	41/2	72	78	83	861/2	94	127	146
0.025 mm.	0	0	0	73	80	831/2	85	097	220	266
0.0171 mm.	0	0	0	71	77	80	84	106		230
0.0123 mm.	0	0	0	71	78	83	81	110	193	284
gem.	0	0	4	72	78	82	84	102	2061/2	260
$D: \lambda = 434$	0Å.									
Druk :	15 V.	16 V.	17 V.	19 V.	21 V.	23 V.	26 V.	30 V.	40 V.	50 V
0.045 mm.	0	0	0	76	79	811/2	811/2	91	142	188
0.025 mm.	0	0	0	72	. 80	80	82	97	175	204
0.0171 mm	0	0	0	71	77	79	85	107	-0.0	205
0.0123 mm	0	0	0	72	78	83	81	107	170	233
gem.	0	0	0	73	781/	2 81	82	1001/	173	214

Op veel van de, voor de lijnen $\lambda = 4634$ Å. en $\lambda = 4617$ Å. opgenomen plaatjes kwamen de *H*-lijnen H_β en H_γ met meetbare intensiteit voor. Daarvan is gebruik gemaakt, om ook voor deze lijnen een "aanslagfunctie" te bepalen. Men meet daarbij tenminste twee verschijnselen tegelijk, welke slechts gescheiden kunnen worden, door de verandering van de intensiteit na te gaan, wanneer de stroomsterkte in de bundel en de druk van het gas gevarieerd worden (zie hoofdstuk IV). De gevonden krommen zijn zóó duidelijk



verschillend van de theoretische verwachtingen over directe aanslag, dat ze het gecompliceerde karakter van de aanslag van deze beide lijnen scherp in het licht stellen. De krommen wijken ook sterk af

van de, door LINDEMAN²²) voor directe aanslag van waterstofatomen gevonden aanslagfuncties.

In de aanslagkrommen der atoomlijnen is geen geprononceerd maximum aanwezig. De onderlinge aanpassing is daarom in het gebied van 21 el-Volt tot 26 el-Volt energie der electronen zoo goed mogelijk gemaakt (tabellen 9C en 9D), omdat in dat gebied de intensiteit weinig met de snelheid van de electronen verandert, waardoor de meetfouten in gunstige zin worden beïnvloed.

De getallen vertoonen voor kleine snelheid der electronen (beneden 30 Volt) geen afhankelijkheid van de druk. Voor grootere snelheden treden sterke onregelmatigheden op, die verhinderen, bepaalde conclusies over de wijze waarop het verschijnsel van de druk afhangt te trekken.

De gemiddelden van de intensiteiten voor de vier drukken zijn uitgezet in de figuren 9c en 9d (daarbij zijn de punten, die zeer groote afwijkingen ten opzichte van de andere vertoonen, d.z. druk 0.045 mm. electronen-energie 40 el-Volt en 50 el-Volt niet meegeteld).

§ 4. De nauwkeurigheid van de metingen.

Wanneer we aannemen, dat het mogelijk is geweest het waterstofgas voldoende zuiver te maken, moeten we nog rekening houden met de volgende foutenbronnen :

A. 1. Onzekerheid in de contactpotentiaal.

Oorzaken voor het eventueel verschillen van de gevonden waarde en de waarde, die zich gedurende de meting instelt, kunnen zijn :

a. variaties in de gloeistroom;

b. onzekerheid in de extrapolatie van fig. 7.

Deze fout veroorzaakt naar schatting een onzekerheid in de energie der electronen van 0.2 à 0.3 electron-Volt.

2. Ruimteladingen in de kooi kunnen de snelheid der electronen zoo beïnvloeden, dat de werkelijke snelheid belangrijk van de bij de potentiaal van de wanden van de kooi behoorende snelheid afwijkt. Het verloop van deze afwijkingen met de potentiaal van de kooi zal evenwel regelmatig en langzaam zijn, terwijl tevens alle maatregelen genomen zijn om ruimteladingen tegen te gaan ³³) (vermijden van verdampen etc.). Wij kunnen dus besluiten dat fouten, veroorzaakt door ruimteladingen, geen sterke vervorming van de aanslagfunctie ten gevolge kunnen hebben.

- B. 1. Het is nog niet gelukt, druk en stroomsterkte in de buis met behoud van meetbare intensiteiten, zóó laag te maken, dat de invloed van het gas en de ruimteladingen op de banen van de electronen verwaarloosd kan worden. Daardoor is de "toestand", waarin de bundel verkeert, niet alleen door de geometrische constructie van de buis bepaald; de bundel kan bijvoorbeeld smal zijn over zijn geheele lengte, of slechts over een gedeelte ervan, enz. De fouten, die uit deze bron voortvloeien zijn grootendeels opgeheven, doordat over de breedte van de bundel wordt geïntegreerd. Evenwel blijven kleine fouten mogelijk (zie hoofdstuk III). We kunnen de grootte van deze fouten schatten op ± 3 %, daar de uiterste in het vorige hoofdstuk behandelde gevallen natuurlijk niet voorkomen.
 - 2. De stroomsterkte in de bundel kan tot op $\pm \frac{1}{2}$ % nauwkeurig gemeten worden.
 - 3. Bij het instellen van de druk kunnen fouten gemaakt worden van ± 4 %.
 - 4. De fout in de meting van de temperatuur kan geschat worden op $\pm 1^{\circ}$ C. (0.3 % in de intensiteit).
 - 5. De fout in elke intensiteitsmeting is voor lijnen van H_2 , waarbij door de ingewikkeldheid van het spectrum een betrekkelijk smalle spleet gebruikt moet worden, vrij groot. Wij stellen haar op \pm 5 % van de hoogste gemeten intensiteiten.

Elke intensiteitsmeting zal dus een fout van $\pm 7\%$ aankleven. De intensiteit aan het begin van de kooi is evenwel uit omstreeks 8 intensiteitsmetingen bepaald. Daarin is dus in het bijzonder de invloed van de laatste foutenbron sterk verminderd. Deze bedraagt nog $\pm 2\%$, zoodat de onzekerheid in de intensiteit van elke lijn aan het begin van de kooi $\pm 5\frac{1}{2}\%$ bedraagt. De verhouding van twee zulke intensiteiten zal dus naar schatting een fout van $\pm 7\frac{1}{2}\%$ bevatten. In de getallen van de laatste regels van de tabellen 9, die gemiddelden zijn van telkens 4 waarnemingen, kan tenslotte een onzekerheid van \pm 4 % verwacht worden.

Alle mogelijke fouten kunnen, zooals in bovenstaand overzicht reeds gebeurde, in twee groepen verdeeld worden:

- Groep A. bevat de fouten, die een onvolkomen correspondentie tusschen de "ware" en de gemeten energie der electronen veroorzaken.
- Groep B. bevat de fouten, die invloed hebben op de gemeten intensiteit.

Van de invloed van alle toevallige fouten op het resultaat der metingen kan men ook een indruk verkrijgen, door de getallen van de tabellen 9 te beschouwen. Daarbij tellen de fouten van groep A. zoo goed als niet mee, daar die van A. 1 slechts zeer gering zijn en dus alleen in de steilste deelen van de aanslagfunctie beteekenis hebben, terwijl de fouten van groep A. 2 grootendeels systematisch zijn. De getallen van de tabellen 9 vertoonen een spreiding om het, in de laatste regel van elke kolom opgegeven gemiddelde van de vier waarnemingen bij verschillende drukken. Uit de grootte van deze afwijkingen kan men de m.f. van elke waarneming in eenheden van de laatste decimaal berekenen.

De m.f. bedraagt:

4.9	eenh.	voor	$\lambda = 4634 \text{ Å.},$	d.i.	4.8 %	van	de	maximale	intensiteit
9.9			$\lambda = 4617 \text{ Å}.,$,,	5.2 %	.,	,,		,,
9.1	,,	.,	$\lambda = 4861 \text{ Å.},$,,	3.5 %	.,	,,		.,
5.7	,,	.,	$\lambda = 4340 \text{ Å.},$.,	2.6 %	,,	,,	,,	.,

De middelbare fouten in de intensiteiten van de lijnen $\lambda = 4634$ Å. en $\eta = 4617$ Å, komen goed overeen met de boven langs andere weg geschatte fouten. Zonder nadere gegevens kunnen wij dus niet besluiten dat de gemeten functies in het onderzochte gebied afhankelijk zijn van de druk.

HOOFDSTUK IV.

Invloed van de druk van het gas, de stroomsterkte en de temperatuur op de intensiteiten. Eenige conclusies over de aanslag in moleculaire waterstof.

§ 1. Overwegingen, die ertoe leidden, ook andere veranderlijken, die invloed op de intensiteit hebben, te varieeren.

Phenomenologisch gesproken is de intensiteit van een spectraallijn, uitgezonden door een gas, een functie van de condities, waaronder zich dat gas gedurende de emissie bevindt. We zullen de condities, die de intensiteit van de lijnen in de buis bepalen en die men tevens in het gebruikte apparaat binnen zekere gebieden willekeurig kan varieeren in het vervolg de *"uitwendige parameters"* noemen. Voor ons apparaat waren deze uitwendige parameters:

- a. De snelheid der electronen.
- b. De druk van het gas.
- c. De stroomsterkte in de bundel.
- d. De temperatuur van het gas.

Andere parameters, die invloed hebben op de intensiteit van de uitgezonden lijnen, stellen zich vanzelf op een bepaalde waarde in bij gegeven waarden van de vier genoemde variabelen. Zulke parameters, die dus niet willekeurig gevarieerd kunnen worden, noemen we *"inwendige parameters"*. In ons geval kunnen we als inwendige parameters beschouwen :

- A. De dichtheid van het gas in elk punt van de kooi.
- B. De dissociatiegraad, die de verhouding van de concentraties van de moleculen en de atomen bepaalt.
- C. De verdeeling van de moleculen over de mogelijke energietoestanden.
- D. De stroomdichtheid in elk punt van de kooi.

Het hangt van het gebruikte apparaat af, of men een bepaalde parameter als uitwendig, dan wel als inwendig zal beschouwen. Men ziet dat in, als men bedenkt, dat de snelheidsverdeeling der electronen, die bij ons onderzoek een uitwendige parameter is, zich in een glimontladingsbuis vanzelf instelt, zoodra de druk van het gas en de stroomsterkte in de ontlading gegeven zijn.

Variatie van parameter a., waarbij alle andere uitwendige parameters constant gehouden worden, levert de gemeten aanslagfuncties. Het is evenwel mogelijk, dat de inwendige parameters, die immers mede van parameter a. afhangen, niet constant zijn en een vervorming van de aanslagfunctie teweegbrengen.

Men kan nu, door ook de andere uitwendige parameters te varieeren, trachten de *waarden*, die de inwendige parameters tijdens de meting bezitten, te bepalen. De samenhang van de inwendige met de uitwendige parameters kan ons tenslotte inlichten over het mechanisme van de aanslag onder de beschouwde condities.

§ 2. De druk van het gas.

Met de druk van het gas hangt de recombinatie-snelheid van de H-atomen tot H_2 moleculen samen, dus ook inw. parameter B, de dissociatiegraad van het gas. Ook is het mogelijk, dat de verdeeling van de moleculen over de aangeslagen toestanden (inw. par. C) van de druk afhangt, omdat eventueel evenals bij Helium³⁴) door botsingen van de tweede soort een der tripletniveau's vanuit een naburig singuletniveau zou kunnen worden gevuld.

Uit de tabellen 10a en 10b en de figuren 10A, B en C blijkt, dat de intensiteit vrij goed kan worden benaderd door een quadratische functie van de druk, zonder constante term, zoodat het quotiënt van intensiteit en druk ongeveer lineair is in de druk. De quadratische gedeelten zijn positief voor molecuullijnen en atoomlijnen beide, maar het grootst voor de molecuullijnen. De intensiteit van de singuletlijnen is evenredig met het aantal moleculen in de grondtoestand. De intensiteitsverhouding van de lijnen $\lambda = 4634$ Å. en $\lambda = 4617$ Å. is practisch onafhankelijk van de druk. Daaruit volgt, dat het uitgangsniveau van de tripletlijn ôf direct uit het grondniveau wordt aangeslagen, ôf uit een niveau, dat zoo snel te gronde gaat, dat bij de drukken, waarbij gemeten werd, botsingen van de tweede soort geen invloed op de bezetting van het beschouwde niveau hebben. Het feit dat de intensiteit der banden sneller dan evenredig met de druk toeneemt, wijst erop, dat het aantal moleculen niet evenredig is met de druk. De oorzaak daarvan is, dat het aantal atomen door de sterkere recombinatie bij hoogere druk, minder snel dan evenredig met de druk toeneemt. Het gas in de kooi bestaat dus bij hooge druk voor een grooter gedeelte uit moleculen, dan bij lage druk; de concentratie der moleculen neemt sneller toe dan evenredig met de druk.

Met behulp van de onderstellingen :

- 1. Dat de intensiteit van de molecuullijnen evenredig is met het aantal per cm³ aanwezige moleculen.
- 2. Dat de recombinatie der atomen voor het overgroote deel *in* het gas en niet aan de wand van de kooi plaats vindt,

kan men de dissociatiegraad van het gas, vooreerst bij 30 el-Volt energie der electronen berekenen.

De eerste van deze onderstellingen is voor de singuletlijnen evident, terwijl de bovenstaande redeneering haar ook voor de tripletlijnen bij de gebruikte drukken waarschijnlijk maakt. De tweede onderstelling kunnen we rechtvaardigen door te bedenken, dat zelfs bij een druk van 0.01 mm. de vrije weglengte van H2 moleculen in het gas slechts van de orde van enkele millimeters is. Die van H-atomen is zeer zeker niet grooter, daar de kern van het atoom slechts een lading 1 draagt en in het atoom dus alle dimensies viermaal zoo groot zijn als in het molecule. De atomen zullen dus vele botsingen (een aantal van de orde van 10) met andere deeltjes ondergaan, alvorens zij de wand kunnen bereiken. Bij de beschouwde lage druk blijkt het gas ter plaatse van de bundel zoo sterk gedissocieerd te zijn, dat het per cm3 minstens evenveel atomen als moleculen bevat. De atomen hebben dus een groote kans, in het gas te recombineeren. De kans op recombinatie aan de wand van de kooi is gering, daar het metaal wegens de groote afmetingen van de kooi niet van oxyden bevrijd kon worden, en door proeven 28) gebleken is, dat een met oxyde bedekte metaalwand de recombinatie niet in de hand werkt.

De kans, dat in een volume-eenheid een molecule door de



Het quotiënt van intensiteit en druk voor de lijnen :

$$\lambda = 4634 \text{ \AA} \text{ (singulet)}$$

 $\lambda = 4617 \text{ \AA} \text{ (triplet)}$

o o gemeten waarden.

De kromme geeft de berekende waarden aan voor A = 375 in de formule

$$\frac{1}{m^2} = Ap + 1.$$



Het quotiënt van intensiteit en druk voor de Balmerlijnen :

$$H_{\beta}$$
 (fig. 10B) en H_{γ} (fig. 10C).

o o gemeten waarden. De krommen geven de berekende waarden aan voor A = 375 en c = 0.256 voor H_{β} c = 0.352 voor H_{γ} . electronenstroom gedissocieerd wordt is evenredig met het per volume-eenheid aanwezige aantal moleculen, dus met:

$$p \times \frac{1-m}{1+m}$$
,

waarin p de druk van het gas en m de dissociatiegraad voorstelt. De kans, dat in een volume-eenheid twee atomen recombineeren, is evenredig met het quadraat van het daarin aanwezige aantal atomen, dus met :

$$p^2 \times \frac{(2 m)^2}{(1+m)^2}.$$

In de evenwichtstoestand is dus:

$$p \times \frac{1-m}{1+m} = \frac{A}{4} p^2 \frac{(2 m)^2}{(1+m)^2}$$

TABEL 10a Gemeten intensiteiten bij drukvariatie

λ =	0.0123 mm.	0.0171 mm.	0.0250 mm.	0.0450 mm.	
4634 Å) 4617 Å)	0.64	1.00	1.79	3.51	
4861 Å	0.68	1.00	1.61	3.16	
4340 Å	0.74	1.00	1.68	3.17	

TABEL 10b Intensiteit/druk

λ =	0.0123 mm.	0.0171 mm.	0.0250 mm.	0.0450 mm.	
4634 Å) 4617 Å	0.89	1.00	1.22	1.33	
4861 Å	0.95	1.00	1.10	1.20	
4340 Å	1.03	1.00	1.15	1.20	

TABEL 11a

Dissociatie-graad en druk voor 30 Volt snelheid der electronen

	0.0123 mm.	0.0171 mm.	0.0250 mm.	0.0450 mm.	
m	0.421	0.367	0.310	0.237	
а	0.407	0.463	0.527	0.616	

TABEL 11b Berekende intensiteiten bij drukvariatie

λ =	0.0123 mm.	0.0171 mm.	0.0250 mm.	0.0450 mm.
4634 Å.) 4617 Å.)	0.662	1.02	1.74	3.655
4861 Å.	0.665	1.010	1.595	3.160
4340 Å.	0.713	1.052	1.631	3.190

TABEL 11c Intensiteit/druk

λ=	0.0123 mm.	0.0171 mm.	0.0250 mm.	0.0450 mm.	
4634 Å.) 4617 Å.)	0.90	1.02	1.165		
4861 Å.	0.941	1.010	1.090	1.202	
4340 Å.	0.991	1.052	1.116	1.212	

waarin A een evenredigheidsconstante is, die niet meer van de druk afhangt, maar nog een functie is van de stroomsterkte en van de snelheid der electronen.

Uit deze vergelijking volgt de betrekking :

4

Ons doel is nu, de constante A zóó te bepalen, dat de met behulp van formule (1) berekende intensiteit der molecuullijnen voor de drukken, waarbij wij gemeten hebben, zich zoo goed mogelijk bij de experimenteel gevonden waarden aansluiten. Achteraf moet dan blijken, of deze formule met de zoo bepaalde waarde voor A inderdaad de gevonden afhankelijkheid van de druk goed beschrijft. Voor de bepaling van A is de methode der kleinste quadraten de geschiktste. Zij werd hier grafisch toegepast : voor verschillende waarden van A werden de intensiteiten van de gemeten lijnen vergeleken met de berekende intensiteiten. Nu is a priori te verwachten, dat procentueel de kleinste intensiteiten niet zoo nauwkeurig kunnen worden gemeten als de grootere. Evenwel niet in die mate, dat een bepaalde absolute nauwkeurigheid voor alle intensiteiten kan worden aangenomen. Daarom zijn de verschillen van de berekende en de gemeten waarden na het quadrateeren gedeeld door de druk en opgeteld, terwijl voor de beste aansluiting, zooals de theorie van

de kleinste quadraten eischt $\Sigma \frac{Intensiteit}{\sqrt{druk}}$ voor berekende en gemeten

waarden werden gelijk gemaakt. Zoo werd gevonden, dat voor de waarde A = 375 in de formule (1) de aanpassing zoo goed mogelijk is. De getrokken lijn in figuur 10A toont, hoe goed de aanpassing is. In het gebied der zeer lage drukken, beneden 0.01 mm is deze lijn gestippeld om aan te geven, dat daar de formule (1) haar geldigheid verliest. De tabellen 11a, b en c geven voor verschillende drukken de waarden van m aan; die van $a = \frac{1-m}{1+m}$, dat is het gedeelte van het aanwezig aantal vrije deeltjes, dat uit niet-gedissocieerde moleculen bestaat; de berekende intensiteit der molecuullijnen; en de waarden voor $\frac{Int.}{druk}$. Door vergelijking van deze tabel met tabel 10 ziet men, dat de verschillen tusschen de berekende en de gemeten waarden geheel vallen binnen de waarnemingsfouten, die $\pm 5\%$ bedragen in de buurt van p = 0.025 mm. De goede aanpassing rechtvaardigt tevens a posteriori onderstelling (2) in het drukgebied, waar gemeten werd.

Door de metingen van hoofdstuk III is het gedrag van de intensiteit der molecuullijnen bij variatie van de druk voor snelheden der electronen tusschen 15 V. en 50 V. bekend. In principe kan men dus de dissociatiegraad, die de samenstelling van het gas gedurende de metingen bepaalde, berekenen. Men kan echter gemakkelijk een ernstige fout maken. Doordat de afhankelijkheid van de intensiteiten van de druk rechtstreeks alleen bij 30 Volt werd gemeten, wordt ook aan de waarnemingen bij 30 Volt een abnormaal hoog gewicht gehecht. We kunnen wel de fouten in de rechtstreeksche metingen bij drukvariatie grootendeels elimineeren door inplaats van de gemeten waarden de berekende te gebruiken, maar voor de metingen die de aanslagfuncties bepalen is een goede methode om de bevoorrechting van de waarnemingen bij 30 Volt op te heffen niet gemakkelijk te vinden. Twee methoden werden daarom toegepast:

 De waarde van de som van alle intensiteitsverhoudingen der molecuullijnen, die maar weinig van de druk afhangt, werd berekend voor elke gemeten druk. (Daarbij werden de waarnemingen bij 15 Volt, die vermoedelijk grootere fouten bezitten, niet medegeteld). Het meest waarschijnlijke verloop van deze som met de druk werd grafisch bepaald, en door vergelijking van deze kromme met de direct berekende waarden werden de correcties, die tevens de meest waarschijnlijke fouten van de, bij 30 Volt gemeten intensiteiten zijn, gevonden. De correctiefactoren bedragen :

Druk	0.0123 mm	0.0171 mm	0.025 mm	0.045 mm
Correctiefactor	1.00	1.00	1.095	0.97

De met behulp van deze factoren gecorrigeerde intensiteiten leveren voor A de waarden van de tweede kolom van tabel 12. De lijnen $\lambda = 4634$ Å en $\lambda = 4617$ Å werden bij de berekening van A als procentueel even nauwkeurig beschouwd.

Een andere methode om de meetfouten bij de verschillende snelheden vóór de berekening althans gedeeltelijk te elimineeren verkrijgt men door de niet-gecorrigeerde aanslagkrommen uit Hoofdstuk III alvast stuk voor stuk vloeiend door de gemeten punten te trekken en in plaats van de gemeten intensiteiten de, uit deze krommen afgelezen intensiteiten te gebruiken. Ook met behulp van deze gecorrigeerde intensiteiten kan men waarden voor A berekenen (derde kolom tabel 12). De verschillen van de, op deze twee wijzen berekende waarden voor A zijn in het algemeen klein, zoodat we van een goede overeenstemming tusschen de beide methoden kunnen spreken.

Van physisch standpunt bezien is de grootheid $\frac{1}{A}$ van meer belang dan de grootheid A zelf, daar blijkens de vergelijking:

$$\frac{4}{A} \cdot p \cdot \frac{1-m}{1+m} = p^2 \frac{(2m)^2}{(1+m)^2}$$

de grootheid $\frac{1}{A}$ evenredig is met de dissociatiekans bij de verschillende snelheden, indien we aannemen, dat de recombinatiesnelheid slechts afhangt van het *aantal* aanwezige *H*-atomen en niet van de omstandigheden, waaronder deze gevormd worden. De tijd, die verloopt tusschen twee botsingen van een *H*-atoom, is echter



zoo lang, vergeleken met de levensduur van de aangeslagen toestanden (van de orde van 100 maal zoo groot), dat aan deze onderstelling stellig voldaan is.

Kolommen 4 en 5 van tabel 12 geven de waarden van $\frac{A(30)}{A}$, zooals zij uit de metingen werden berekend en in figuur 11 zijn deze waarden uitgezet. Daarin is een kromme getrokken, die zich zoo goed mogelijk aan alle punten aanpast, en in kolom 6 en 7 van tabel 12 zijn de bijbehoorende waarden van $\frac{A(30)}{A}$, resp. A opgegeven.

Electr. snelh. Volts	A ₁	A ₂	A (30) A1	A (30) A ₂	A (30) A	A
15	210	215	1 78	1 74	1 75	214
16	260	230	1.44	1.63	1.59	236
17	330	270	1.14	1.39	1.32	284
19	365	330	1.03	1.14	1.10	340
21	300	305	1.25	1.23	1.24	302
23	220	330	1.71	1.14	1.20	312
26	350	355	1.07	1.06	1.06	354
30	375	375	1.00	1.00	1.00	375
40	390	425	0.96	0.38	0.90	417
50	440	570	0.85	0.72	0.77	487

	Т	A	BEI	L 12
De	dissociatiekar	15	bij	electronensnelheden
	van 1	5	tot	50 Volt

De kromme van fig. 11 laat zien, dat bij lage snelheden de dissociatiekans zeer groot is. Door electronen met een kinetische energie van ongeveer 13 Volt wordt dan ook sterk het niveau $2^{3}p \Sigma$ aangeslagen 35 ; vanuit dit niveau dissocieert het molecule onder uitstraling van het continue waterstofspectrum. In de buurt van het maximum van de gemeten tripletlijn vertoont de dissociatiekans een tweede maximum, dat op dissociatie door aanslag van hoogere triplettoestanden wijst, terwijl het langzaam afnemen van de dissociatiekans naar hoogere snelheden verklaard kan worden, door aan te nemen, dat ook singuletaanslag tot dissociatie kan leiden.



-- Berekend voor het niveau 23 P van He.

Met behulp van de gevonden waarden voor A (kolom 7 van tabel 12) kan men bij elke druk en elke snelheid de dissociatiegraad berekenen en wanneer deze bekend is, bestaat de mogelijkheid, de gemeten aanslagfuncties te corrigeeren voor de verandering van de dissociatiegraad met de snelheid der electronen, daar bij elke snelheid de intensiteit der banden evenredig is met het aantal moleculen, dat per cm³ aanwezig is. Past men deze correctie op de gemeten intensiteiten der molecuullijnen toe, dan worden de in tabellen 13a en 13b opgegeven gecorrigeerde intensiteiten gevonden. Bij het toepassen van de correctie is zoo te werk gegaan, dat de som der intensiteiten onderling zoo goed mogelijk aan te passen. Het gemiddelde van de intensiteiten bij de vier drukken is in de laatste kolom opgegeven en uitgezet in de figuren 12a en 12b.

De m.f. in iedere waarneming is voor $\lambda = 4634$ Å. $\pm 4\frac{1}{2}$ % van de intensiteit bij 30 Volt en voor $\lambda = 4617$ Å. ± 10 % van de intensiteit bij 30 Volt. Globaal beschouwd dus voor beide lijnen ± 5 % van de maximale intensiteit. Van het gemiddelde van de vier waarnemingen is dus de middelbare fout ± 3 % van de maximale intensiteit.

Vergelijkt men de afzonderlijke intensiteiten van tabellen 13a en 13b met de gemiddelde over de vier drukken, dan moeten de afwijkingen aan meetfouten worden toegeschreven. Hun verdeeling benadert goed een waarschijnlijkheidsverdeeling.

Uit figuur 10 blijkt, dat het verloop van de intensiteit van $\lambda = 4861$ Å. (H_{β}) en $\lambda = 4340$ Å. (H_{γ}) bij variatie van de druk (30 Volt snelheid der electronen) anders is dan dat van de molecuullijnen. Zij nemen minder sterk in intensiteit toe dan de banden, wanneer de druk stijgt. Wij kunnen dat toeschrijven aan het feit, dat zij ten deele uit moleculen en ten deele uit de aanwezige atomen direct worden aangeslagen.

Het eerste gedeelte van hun intensiteit zal bij toenemende druk, dus afnemende dissociatiegraad relatief toenemen, het tweede afnemen. Men kan uit het gemeten verloop van de intensiteit van een atoomlijn afleiden, welk gedeelte van de aanslag direct vanuit de moleculen plaats vindt, daar de dissociatiegraad van het gas voor alle drukken bekend is. Het overblijvende gedeelte van de intensiteit
Electr. snelh. Volts	druk 0.0123 mm.	druk 0.0171 mm.	druk 0.0250 mm.	druk 0.0450 mm.	gem.
15	45	50	64	51	52 ¹ / ₂
16	56 ¹ /2	69	721/2	62	65
17	761/2	72	75	75	741/2
19	90	881/2	90	911/2	90
21	1081/2	1001/2	1001/2 991/2		1041/2
23	1081/2	109	1071/2	117	1101/2
26	1091/2	1071/2	991/2	108	106
30	105	103	931/2	9 91/2	100
40	871/2	86 ¹ /2	841/2	78	84
50	711/2	741/2	74	66 ¹ /2	711/2

TABEL 13a	

Gecorrigeerde aanslagfunctie van de lijn $\lambda = 4634 \text{ \AA}$

TABEL 13b

Gecorrigeerde aanslagfunctie van de lijn $\lambda = 4617 \text{ Å}$.

Electr. snelh. Volts	druk 0.0123 mm.	druk 0.0171 mm.	druk 0.0250 mm.	druk 0.0450 mm.	gem.
15	47	31	431/2	38	40
16	153	213	195	195	189
17	213	2081/2	213	191	207
19	1901/2	2011/2	191	1881/2	193
21	1871/2	177	1921/2	167	181
23	160	151	1431/2	164	1541/2
26	1351/2	1081/2	1171/2	1241/2	1211/2
30	102	100	89	109	100
40	571/2	59 ¹ /2	62 ¹ /2	65	61
50	451/2	41	431/2	46	44

is afkomstig van aanslag, waarbij de atomen als tusschentrap hebben dienst gedaan.

Verhoudt zich de aanslag van H_{β} in een gas, alleen bestaande uit moleculen tot die in een gas, dat slechts uit atomen bestaat (en onder dezelfde omstandigheden van temperatuur en druk verkeert) als 1:c, dan zal de aanslag van H_{β} in een gas waarvan een gedeelte x uit H_2 en dus een gedeelte (1-x) uit H bestaat evenredig zijn met: x + c (1-x) en met de druk van het gas.

Drukken we x uit in de dissociatiegraad, dan wordt deze betrekking aangegeven door de vergelijking :

$$p\left(\frac{1-m}{1+m}+c\cdot\frac{2m}{1+m}\right)=aI.$$

In deze vergelijking is *a* een evenredigheidsfactor. Om rekening te houden met de verschillende nauwkeurigheid der waarnemingen bij de verschillende drukken, schrijven we de vergelijking in de vorm :

$$V_p^{-}\left(\frac{1-m}{1+m}+c.\frac{2m}{1+m}\right)=\frac{\alpha}{V_p}.I.$$

Vullen we in deze vergelijking de bij de vier drukken gevonden waarden voor I en m in, dan verkrijgen we voor H_{β} de volgende vier vergelijkingen :

 $\begin{array}{l} 0.613 \ a = 0.452 + 0.658 \ c. \\ 0.765 \ a = 0.606 + 0.702 \ c. \\ 1.017 \ a = 0.834 + 0.747 \ c. \\ 1.490 \ a = 1.308 + 0.814 \ c. \end{array}$

De methode der kleinste quadraten stelt ons weer in staat, de waarden voor a en c te berekenen, die zich het best aan de experimenteel bepaalde intensiteiten aanpassen.

Deze zijn voor H_{β} : c = 0.256; a = 1.016) Electronensnelh. , H_{γ} : c = 0.352; a = 1.062 (30 Volt

De mate van aanpassing blijkt uit de tabellen 10 en 11 en uit de figuren 10b en 10c.

Men mag verwachten, dat het mogelijk zal zijn, de waarde van

de coëfficiënt c ook te berekenen voor andere snelheden dan 30 Volt. Evenwel zijn de verschillen tusschen het gedrag van de atoomlijnen en dat van de molecuullijnen, die de waarde van c bepalen, van de orde van grootte van de toevallige fouten, zoodat de op deze wijze bepaalde coëfficiënten c zeer groote fouten vertoonen. Wij hebben gebruik gemaakt van de, door LINDEMAN bepaalde aanslagfuncties van H_3 en H_2^{22} .



Uit deze gegevens, tezamen met de dissociatiegraad en de nu bekende waarde van c bij 30 Volt kunnen wij voor elke snelheid de intensiteit van de uit atomen direct aangeslagen lijnen H_{β} en H_{γ} vinden. Door deze van de gemeten intensiteit af te trekken en de uitkomst te deelen door het aanwezig aantal moleculen (a) bij de verschillende snelheden, vinden we de aanslagfuncties van de atoomlijnen voor aanslag direct uit moleculen.

Beneden 19 Volt was de intensiteit van de atoomlijnen te klein

	, v			1		
Electr. snelh. Volts	druk 0.0123 mm.	druk 0.0171 mm.	druk 0.0250 mm.	druk 0.0450 mm.	gem.	
19	701/2	67	711/2	721/2	70 ¹ /2	
21 79		79	811/2	79	79 ¹ /2	
23	23 801/2		841/2	841/2	83	
26	801/2	76	821/2	851/2	81	
30	1041/2	1081/2	941/2	93	100	
40	qu blan	197	225	128	183	
50	230	288	263	139	230	

	TABE	L 13	с			
Gecorrigeerde	aanslagfunctie	van	de	lijn	$H_{3}: \lambda = 4861$	Å.

P 2	N D	12	T	- 1	23
1.6	AE)C	L.	1	30

Electr. snelh. Volts	druk 0.0123 mm.	druk 0.0171 mm.	druk 0.0250 mm.	druk 0.0450 mm.	gem.
19	731/2	72	741/2	791/2	75
21	83	801/2	85	83	83
23	811/2	78	811/2	831/2	81
26	74	801/2	80	80 ¹ /2	79
30	106	106	97	91	100
40	183	la coloridad	186	149	169
50	244	213	213	196	216

Gecorrigeerde aanslagfunctie van de lijn H₇ : $\lambda = 4340$ Å.

om gemeten te kunnen worden, boven 30 Volt zijn de onderlinge verschillen der waarnemingen voor H_{β} zeer groot, voor H_{γ} echter minder. De groote spreiding in de waarden voor H_{β} moet toegeschreven worden aan het feit, dat de intensiteiten voor H_{β} bij de hoogere drukken en snelheden zeer groot zijn. Ook bij groote intensiteiten zijn de fouten der fotografische intensiteitsmeting groot, evenals bij de zeer kleine. Daarom zijn de intensiteiten van 19 tot en met 30 Volt zoo goed mogelijk aan elkaar aangepast door hun sommen voor de verschillende drukken aan elkaar gelijk te maken (tabel 13c en d). De krommen van figuur 12C en D geven de gemiddelden van de intensiteiten bij de vier drukken, waarbij gemeten werd, aan.

§ 3. De stroomsterkte in de bundel.

De inwendige parameters, die nauw met de stroomsterkte in de bundel samenhangen, zijn: de dissociatiegraad (B), de verdeeling van de H_2 -moleculen over de mogelijke energietoestanden (C) en de stroomdichtheid in elk punt van de kooi (D).

De invloed van de stroomsterkte in de bundel op de dissociatiegraad zal dusdanig zijn, dat de dissociatiekans in eerste benadering evenredig is met de stroomsterkte. Brengen we een correctie aan op de intensiteiten van de molecuullijnen, waarbij met de verandering van de concentratie der moleculen met de stroomsterkte rekening wordt gehouden, dan blijkt zoowel de aanslag van $\lambda = 4634$ Å, als die van $\lambda = 4617$ Å. quadratisch in de stroomsterkte te zijn. De krommen voor intensiteit/stroomsterkte zijn evenwel niet precies lineair, maar naar de as toe gekromd. Negatieve termen van derde orde kunnen voor molecuullijnen moeilijk uit het mechanisme van de aanslag verklaard worden. Het is waarschijnlijk, dat de dissociatiekans een quadratische term bezit, daar de dissociatiekans immers ten deele opgebouwd is uit singuletaanslag en ten deele uit tripletaanslag die beide quadratische termen kunnen bezitten. Een quadratische term, die bij 0.8 mA. stroomsterkte in de bundel 15 % van de dissociatiekans uitmaakt, is reeds voldoende om de termen van derde orde in de aanslag van de banden te verklaren. We kunnen deze waarden als een ruwe schatting voor de grootte van de guadratische term in de dissociatiekans beschouwen.

De gemeten en de voor de dissociatie gecorrigeerde intensiteiten van de vier beschouwde lijnen zijn opgenomen in tabellen 14a en 14b, de quotiënten $\frac{Int.}{druk}$ in 14c en 14d. Zij zijn uitgezet in figuur 13 (daarin is met de quadratische term in de dissociatiekans reeds rekening gehouden).



Het quotiënt van intensiteit en stroomsterkte na correctie voor dissociatie.

Voor de atoomlijnen moet de correctie uiteraard in twee deelen gesplitst worden : ten eerste moet, als de dissociatiegraden bekend zijn, de, direct uit de atomen aangeslagen intensiteit berekend worden. Deze is evenredig met het aantal aanwezige atomen en met de stroomsterkte, daar metastabiele niveau's bij het *H*-atoom niet voorkomen, en in de stroomsterkte quadratische termen in de aanslag dus ook niet. De intensiteit, afkomstig van directe aanslag uit moleculen verkrijgt men door de aanslag uit atomen af te trekken van de gemeten intensiteit. Om de aanslagkans te verkrijgen, moet de uitkomst door het aantal aanwezige moleculen gedeeld worden.

De quadratische termen zijn voor alle gemeten lijnen groot. De

$\lambda = \overset{\circ}{A}.$	0.41 mA.	0.61 mA.	0.81 mA.	1.20 mA.	1.80 mA.	2.50 mA.	3.50 mA.
4634	0.27	0.44	0.66	1.00	1.61	2.75	3.79
4617	0.305	0.48	0.675	1.00	1.41	1.99	2,59
4861	0.25	0.425	0.605	1.00	1.75	3.33	7.3
4340		0.395	0.565	1.00	1.63	2.42	4.65

TABEL 14a. Gemeten intensiteiten bij stroomsterktevariatie

TABEL 14b. Gecorrigeerde intensiteiten (directe aanslag uit moleculen)

$\lambda = \overset{\circ}{A}.$	0.41 mA.	0.61 mA.	0.81 mA.	1.20 mA.	1.80 mA.	2.50 mA.	3.50 mA.
4634	0.175	0.33	0.545	1.00	2.06	4.55	8.6
4617	0.195	0.355	0.555	1.00	1.81	3.3	5.9
4861	0.165	0.325	0.500	1.00	2.28	5.85	19
4340	1	0.29	0.45	1.00	2.04	3.9	11

TABEL 14c. Gemeten waarden voor Int./stroomst.

$\lambda = \overset{\circ}{A}.$	0.41 mA.	0.61 mA.	0.81 mA.	1.20 mA.	1.80 mA.	2.50 mA.	3.50 mA.
4634	0.79	0.87	0.98	1.00	1.07	1.32	1.30
4617	0.89	0.94	1.00	1.00	0.94	0.96	0.89
4861	0.73	0.84	0.90	1.00	1.16	1.60	2.50
4340		0.78	0.84	1.00	1.09	1.16	1.60

TABEL 14d. Gecorrigeerde waarden voor Int./stroomst.

$\lambda = \overset{\circ}{A}.$	0.41 mA.	0.61 mA.	0.81 mA.	1.20 mA.	1.80 mA.	2.50 mA.	3.50 mA.
4634	0.515	0.645	0.81	1.00	1.37	2.18	2.94
4617	0.58	0.695	0.825	1.00	1.20	1.59	2.02
4861	0.48	0.64	0.735	1.00	1.51	2.82	6.4
4340	1	0.575	0.67	1.00	1.37	1.88	3.82

aanslag van de atoomlijnen verloopt vrijwel geheel in minstens twee trappen, terwijl er vermoedelijk bij de grootste stroomsterkte recombinatielicht bijkomt, dat dan met i^3 of met hoogere machten van ievenredig moet zijn.

Daar de aanslag van de molecuullijnen ook voor een groot gedeelte in twee trappen plaats vindt en de verhouding van de quadratische term en de lineaire term vermoedelijk nog van de snelheid der electronen afhangt, is het noodzakelijk, bij de gemeten aanslagfuncties de stroomdichtheid in de bundel op te geven. Deze bedroeg \pm 0.2 mA/mm².

Voor het scheiden van de lineaire en de quadratische term is variatie van de stroomsterkte voor alle snelheden noodig en om tevens de quadratische term in de dissociatiekans te bepalen variatie van de druk voor telkens minstens twee stroomsterkten.

§ 4. Vergelijking van de experimenteel gevonden krommen met de theoretisch te verwachten aanslagfuncties.

MASSEY en MOHR²⁰) verkregen aanslagkrommen, die voor lager snelheden, dan de, volgens de oude theorie van BORN¹⁸) verkregene de aanslagkans nog correct moeten voorstellen.

Men moet evenwel bedenken, dat de metingen juist bij hoogere snelheden der electronen vermoedelijk voor een gedeelte aanslag in meerdere trappen of recombinatielicht weergeven.

Dit vermoeden is gebaseerd op de groote, in de stroomsterkte quadratische termen van de aanslag bij 30 Volt. In het bijzonder bij deze hoogere snelheden kunnen we dus verwachten, dat de gemeten aanslagkansen te groot zijn, vergeleken met de bij lagere snelheid gemetene. Bij de allerlaagste electronensnelheden komt. vooral als de aanslagkromme sterk stijgt, de snelheidsverdeeling der electronen als foutenbron op de voorgrond. De toename van de aanslag zal schijnen minder sterk te zijn dan zij in werkelijkheid is en maxima zullen schijnbaar naar hoogere snelheid verplaatst worden.

Door de uitvoerige analyse, die RICHARDSON en zijn medewerkers²) van het H_2 spectrum maakten, weten we, dat het bovenniveau van de gemeten singuletlijn een $3^1d\Sigma$ niveau is en dat van de tripletlijn een $4^3p\Pi$ niveau. Het ligt voor de hand, de aanslagfuncties van deze niveau's te vergelijken met de door MASSEY en MOHR berekende voor de aanslag van de analoge Heliumniveau's. Voor de singuletlijn is het niet a priori zeker, of we daartoe het niveau 3^1S moeten kiezen dan wel 3^1D , daar sommige eigenschappen van een molecuulniveau door de waarde van de vector l worden bepaald, andere daarentegen door de waarde van de projectie λ van deze vector op de molecuul-as.

De gemeten aanslagfunctie van de tripletlijn moet worden vergeleken met de berekende voor het Heliumniveau $4^{3}P$ (zie figuur 12A en 12B).

De aansluiting is, in verband met het boven opgemerkte over de allerlaagste en de hoogere electronensnelheden, goed te noemen voor het singuletniveau en wel een weinig beter voor de term 3^1S dan voor 3^1D . De te groote aanslag van het tripletniveau bij de hoogere snelheden is een afwijking, die bij alle metingen over tripletniveau's is gevonden.

Omdat slechts één lijn van iedere band gemeten werd, blijkt, dat de verhouding van de aanslag van de verschillende trillings- en rotatieniveau's niet sterk van de snelheid der electronen afhangt.

Dat de, in een vroegere publicatie ²⁷) beschreven metingen voor alle gemeten lijnen van beide systemen tot onderling evenredige aanslagfuncties leidden, is in het licht van RICHARDSON's analyse zeer begrijpelijk, daar zij alle behooren tot systemen met aangeslagen niveau's, die alleen in hoofdquantumgetal verschillen. Dergelijke analoge niveau's hebben volgens MASSEY en MOHR vrijwel gelijke aanslagfuncties.

Quantitatieve theoretische berekeningen over de dissociatiekans en de aanslag van de Balmerlijnen uit moleculen ontbreken tot nu toe. De resultaten van dit onderzoek zijn niet in strijd met de vroeger gevonden verschijnselen ³⁶).

§ 5. De gemiddelde vrije weglengte der electronen.

Door het in hoofdstuk III (par. 3) beschreven procedé was het mogelijk, van de verdeeling van de stroomdichtheid over de bundel onafhankelijke uitkomsten te verkrijgen voor de intensiteitsverhoudingen aan het begin van de kooi.

Men mag evenwel verwachten dat, afgezien van de gasconcen-

tratie, die we altijd door over de breedte van de bundel te integreeren kunnen elimineeren, de afname van de totale intensiteit van het licht, dat door het gas in de bundel wordt uitgezonden door

een wet van de vorm $I = I_0 e^{-\frac{x}{l}}$ beschreven zal worden, waarin l de gemiddelde vrije weglengte van de electronen in het gas is. De contrôle op het bestaan van deze betrekking is verricht, door de bundel tijdens de opname met de spectrograaf te fotografeeren met een normaal fotografietoestel, dat korte tijd in de lichtweg geplaatst werd (de cylinderlens C van figuur 6 was toen nog niet in gebruik). De belichtingstijden waren 3, 6 en 12 seconden. Gebruikt werden Ilfordplaten (H&D 400), die gevoelig zijn in het blauw en violet. In dat gebied liggen in hoofdzaak singuletlijnen en Balmerlijnen. Men kan verwachten, dat op 1 opname de intensiteit van die lijnen evenredig is met de stroomdichtheid op de plaats, waar de lijn wordt uitgezonden. De verdeeling van de totale intensiteit over de bundel geeft dus een beeld van de verdeeling van de stroomdichtheid. De spectrograaf maakte een doorsnede in de lengte over het midden van de bundel. De intensiteiten in deze doorsnede konden gemeten worden, en leverden zoodoende het materiaal, om de heterochrome zwartingskrommen van het Ilfordplaatje op te maken. Met behulp van het apparaat volgens WOUDA 37) konden daarna snel de fotogrammen van de doorsneden over de bundel in intensiteitskrommen omgezet worden (figuur 14 geeft daarvan enkele voorbeelden). Aan deze krommen valt dadelijk op, dat de bundel een "voet" heeft, die steeds sterker naar voren treedt, naarmate men doorsneden verderop in de bundel beschouwt. Er zijn dus electronen, die wel botsen, maar toch, wellicht door de gasconcentratie in de buurt van de bundel worden gehouden. Het totale oppervlak van de figuren neemt blijkens tabel 15 zeer langzaam af. Slechts een klein gedeelte van de botsingen onttrekt het electron in het vervolg geheel aan de waarneming. De over de breedte geïntegreerde intensiteiten van de bundel zelf worden inderdaad binnen de meetfouten door een wet van de vorm :

$I = I_0 e^{-\frac{x}{l}}$

beschreven, indien de voet als een continue ondergrond van het totaal afgetrokken wordt. De waarden van *l* zijn bepaald voor

5



vier snelheden der electronen (tabel 15). De bij deze waarden van l behoorende, op normale condities (1mm druk en 0° C.) geredu-



bepaalde gemiddelden 38) voor de werkzame doorsnede van H_2 . Wanneer men de dissociatiegraad van het gasmengsel kan be-

Doorsnede n ⁰	Electr. snelh. Volts	Opp. totaal cm ²	Opp. bun- del cm ²	Gem. vrije wegl. cm	W.D. meng- sel	W.D. H ₂ Koll.	W.D. H M.Q.T.	W.D. H Z.Q.T.
1	17	19.8	14.8	2.73	23.0	23.7	22.7	22.6
2		19.5	9. 9					
3	1.1	18.1	8.2					
4		15.9	6.3					-
1	22.3	20.7-	15.1	3.00	21.2	19	22.3	22.4
2		22.7	11.8					1990
3	1.	20.6	9.6					
4		18.7	6.1				1.1	
1	19.0	22.5	15.5	2.50	25.4	21	27.8	28.1
2		21.6	10.0					
3		22.2	8.5		14		1.1	and size
4		18.6	5.2				1.87 73	(Presett)
1	28.0	26.6	2 0.0	2.99	21.3	15	24.9	25.2
2		35.0	17.4					
3	-412	27.6	11.4			(minut	and the second	
4	e de la cale	26.2	9.6					

TABEL 15.

Oppervlakten van bundeldoorsneden, werkzame doorsneden.

W.D. = werkzame doorsnede. Koll. = gemiddelde door Kollath berekend. M.Q.T. = quadratische term in de dissociatiekans $15^{0}/_{0}$ van de waarde bij 0.8 mA stroomsterkte. Z.Q.T. = quadratische term $0^{0}/_{0}$.

De gemeten bundeldoorsneden 1, 2, 3, 4 (kol. 1) lagen op resp. 1.14, 8.36, 15.90 en 25.27 mm van het begin van de bundel.

Alle werkzame doorsneden zijn opgegeven in $\frac{cm^2}{cm^3}$ bij normale condities.

rekenen, kan men uit de nu bekende gegevens de werkzame doorsnede van het gas H bepalen. Om een redelijke schatting van de dissociatiegraad te verkrijgen, is aangenomen dat het quadratisch gedeelte van de dissociatiekans niet van de snelheid der electronen afhangt. De op deze wijze bepaalde waarden voor de werkzame doorsnede van H blijken goed overeen te stemmen met de metingen van LINDEMAN (figuur 15). De stroomsterkte, waarbij gewerkt werd



Werkzame doorsnede van waterstofatomen.

o o Gemeten door LINDEMAN.

 \times X Berekend uit de gemiddelde werkzame doorsnede van mengsels van atomen en moleculen.

(1.5 mA), ligt dicht bij 0.8 mA, de stroomsterkte, waarbij de dissociatiekansen rechtstreeks bepaald werden. Dientengevolge is de invloed van de quadratische term in de dissociatiekans op de berekende waarden voor de werkzame doorsnede van H gering. De waarden voor de doorsnede van het uit atomen bestaande gas, die we bij lineair verloopen van de dissociatiekans met de stroomsterkte zouden verkrijgen, zijn in de laatste kolom van tabel 15 opgegeven.

§ 6. De temperatuur van het gas.

In eerste benadering heeft de temperatuur van het gas invloed op de dichtheid ervan (A), verder vermoedelijk op de dissociatiegraad (B) en tenslotte op de verdeeling van de moleculen over de mogelijke energietoestanden (C). Daar de dichtheid van het gas bij gegeven druk in eerste benadering omgekeerd evenredig is met de absolute temperatuur, kunnen we de dichtheid gemakkelijk voor temperatuurverschillen corrigeeren. Wij hebben de hiermede verband houdende correctie reeds op al onze waarnemingen toegepast. De invloed van de temperatuur op de dissociatiegraad is eerst belangrijk, wanneer zij zoo hoog wordt, dat de energie van de moleculen vergelijkbaar wordt met de dissociatie-energie van H_2 . De invloed van de temperatuur op de dissociatie speelt dus bij de meting der aanslagfuncties geen noemenswaardige rol.

Bij verandering van de temperatuur zal de verdeeling van de moleculen over de rotatietoestanden van het grondniveau veranderen ³⁹). We kunnen aannemen, dat deze rotatieniveau's volgens de verdeelingswet van BOLTZMANN zijn bezet. Het molecule H_2 biedt nu de gelegenheid, na te gaan of inderdaad een BOLTZ-MANN'sche verdeeling in het grondniveau redelijkerwijze de gemeten intensiteitsverdeeling over de lijnen van één band kan verklaren. Bij andere gassen is het vaak onmogelijk te onderscheiden tusschen BOLTZMANN'sche verdeelingen in grond- of aangeslagen niveau, omdat het traagheidsmoment van het molecuul in beide toestanden dikwijls ongeveer gelijk is ⁴⁰). Wel heeft men kunnen vaststellen, dat de aanslag in het algemeen niet met een verandering van het quantumgetal der rotatie gepaard gaat ⁴¹).

Bij waterstof is het verschil van de traagheidsmomenten in de verschillende aangeslagen toestanden van het electron wêl groot. Evenwel voert het eenvoudig aannemen van een BOLTZMANN'sche verdeeling voor de rotatieniveau's van het grondniveau met de conditie: het *n*-de rotatieniveau van de aangeslagen toestand wordt alleen aangeslagen uit het *n*-de rotatieniveau van het grondniveau niet tot het doel 23).

Om beter inzicht in deze kwestie te verkrijgen, zijn twee waarnemingen gedaan aan de band, waarvan de eerste vijf lijnen gelegen zijn bij de golflengten :

$\lambda = 4195.67$ Å.	De lijnen vormen een R-tak,
$\lambda = 4199.79 \text{ Å}.$	zij gaan dus uit van de rotatie-
$\lambda = 4205.10 \text{ Å}.$	niveau's: v_1^1 , v_2^1 , v_3^1 , v_4^1
λ=4210.13 Å.	van het aangeslagen niveau.
λ=4212.50 Å.	

Deze vijf lijnen konden door de gebruikte spectrograaf nog voldoende gescheiden worden, terwijl de lijn $\lambda = 4209.17$ Å. de dichtbijliggende lijn $\lambda = 4210$ Å. nog slechts weinig stoorde. Bij de eerste waarneming werden de intensiteitsverhoudingen van deze lijnen bij normale temperatuur vergeleken voor twee zeer verschillende snelheden der electronen (tabel 16).

TABEL 16.

$\lambda = \mathring{A}$	Intensi bij electr	Onm	
	25 V.	200 V.	- Opm.
4196	39.4	36.4	
4200	31.6	27.1	$T = 347^{\circ}$ K.

100

16.0

25.6

i = 2 mA

4205

4210

4212.5

100

20.5

28.5

Intensiteitsverhoudingen in de band bij $\lambda = 4200$ Å. bij de snelheden 25 V. en 200 V.

Wij zien een gering verschil in deze verhoudingen, dat in hoofdzaak neerkomt op een relatieve versterking van de lijn, uitgaande van v_3^1 (de derde lijn) bij hooger snelheid. Daaruit kan geconcludeerd worden, dat de intensiteiten van de lijnen van de band een weinig van de aanslagcondities afhangen. Het bestaan van een BOLTZMANN'sche verdeeling in het aangeslagen niveau zou onder de gegeven omstandigheden (druk 0.03 mm.) toevallig zijn, daar er gedurende de levensduur van deze toestand gemiddeld veel minder dan één botsing met andere moleculen plaats vindt. De gelegenheid om door botsingen een BOLTZMANN'sche verdeeling in te stellen is er dus niet. Deze zou direct bij de aanslag moeten ontstaan.

Een denkbeeld van de wijze van aanslag verkrijgt men, door de intensiteiten van de lijnen van de band te meten voor verschillende temperaturen bij overigens zoo goed mogelijk gelijke omstandigheden (dichtheid van het gas, stroomsterkte in de bundel, snelheid der electronen). De buis werd in een oven geplaatst, om de temperatuur ervan te kunnen varieeren. De temperatuur van het gas werd op de, in hoofdstuk II beschreven wijze met het aan de kooi bevestigde thermo-element gemeten. De resultaten van de metingen worden medegedeeld in tabel 17:

TABEL 17.

Temperatuurvariatie (band bij $\lambda = 4200$ Å). Snelheid der electronen 30 Volt. Stroomsterkte 1,5 mA.

Jacob .	Intensiteiten voor:					
$\lambda = \overset{\circ}{A}$	T = 331 K p = 0.01565 mm	457 K 0.0209 mm	543 K 0.0245 mm			
4196	36.0	38.0	35.8			
4200	32.4	29.9	25.9			
4205	100	100	100			
4210	15.1	22.6	30.0			
4212.5	18.8	35.3	63.7			

Houden we rekening met :

1. De statistische gewichten der rotatieniveau's: (2j + 1), als *j* het totale impulsmoment van het molecule is, gemeten in eenheden *h*

2 71

2. De gewichtsverhouding 1:3 voor de niveau's met even en oneven waarden van j (zie hoofdstuk I).

3. De energie-waarden van de rotatie-niveau's van het grondniveau, die volgens HORI⁴²) zijn:

 $\begin{array}{rl} v_0 = & 0 \ {\rm cm}^{-1} \\ v_1 = & 116 \ {\rm cm}^{-1} \\ v_2 = & 347 \ {\rm cm}^{-1} \\ v_3 = & 696 \ {\rm cm}^{-1} \\ v_4 = & 1163 \ {\rm cm}^{-1} \\ v_5 = & 1750 \ {\rm cm}^{-1} \end{array}$

Dan is een aantal N moleculen over deze niveau's verdeeld volgens het schema:

	bij $T = 331^{\circ} \text{ K}$	bij $T = 457^{\circ} \text{ K}$	bij $T = 543^{\circ} \text{ K}$
v0	0.1155	0.0859	0.0728
v1	0.6265	0.5390	0.4785
v2	0.1293 × N	0.1452	0.1455
v3	0.1213	0.2048	0.2448
v4	0.0069	0.0205	0.0310
v5	0.0020	0.0121	0.0254

Van het aangeslagen niveau is het eerste rotatie-niveau er een met een even j-waarde, dus een met klein statisch gewicht. Zoodoende kan v_1 , van het bovenniveau slechts worden aangeslagen uit v_1 , v_3 , v_5 , enz., van het grondniveau, v_2 evenzoo slechts uit v_0 , v_2 , v_4 , enz.

Nu kan men een eenvoudig schema van coëfficiënten zoeken, dat het mogelijk maakt de gemeten intensiteiten uit de berekende bezetting van het grondniveau af te leiden. Het aantal der gemeten intensiteiten is echter niet voldoende om deze coëfficiënten ondubbelzinnig te bepalen, terwijl zij er ook niet voldoende nauwkeurig voor zijn. Een zeer eenvoudig schema van coëfficiënten, dat de aanslag reeds met vrij groote nauwkeurigheid beschrijft, is b.v.

	Grondniveau							
	stat.	gew. 1	3	5	7	9	11	
			vo	<i>v</i> ₀ <i>v</i> ₁	v2	<i>v</i> 3	<i>v</i> ₄	v5
(and the set	3	v1'	×	11/2	×	0	×	0
22000-	5	v2'	1	×	2	×	0	×
slagen	7	v3'	\times	1	×	2	×	0
niveau	9	v4'	0	×	1	×	2	×
	11	v5'	×	0	×	1	×	2

Om uit de coëfficiënten van dit schema en de bezetting van het grondniveau de aanslag van de rotatieniveau's van het bovenniveau

72

van onze band te berekenen, moeten we ermee rekening houden, dat deze coëfficiënten door de statistische gewichten van de rotatieniveau's van de aangeslagen toestand gedeeld zijn, alvorens zij in het schema werden opgenomen, omdat dan de regelmaat van het schema beter in het oog valt.

Volgens het schema van tabel 17 verhoudt zich dus de intensiteit van de lijn, uitgaande van v_2^1 tot die van de lijn, uitgaande van v_3^1 bij 457° K. als

 $5 \times (1 \times 0.0859 + 2 \times 0.1452) : 7 \times (1 \times 0.5390 + 2 \times 0.2048).$

Door al deze verhoudingen te berekenen en zoo goed mogelijk bij elke temperatuur aan de gemeten waarden aan te passen, door de sommen van de gemeten en de berekende waarden der intensiteit voor elke temperatuur gelijk te maken, vinden wij de berekende intensiteiten van tabel 18.

$T = 331^\circ \mathrm{K}$	$T = 457^{\circ} { m K}$	$T = 543^{\circ} \text{ K}$	
42.5	36.2	34.6	
28.2	28.1	29.2	
91.6	99.1	108.9	
19.3	25.0	30.1	
20.7	37.5	52.5	

TABEL 18. Temperatuurvariatie. Berekende intensiteiten.

De afwijkingen zijn nog grooter dan de meetfouten, die hier ongeveer 3 eenheden van de laatste decimaal bedragen (de middelbare afwijking is 5.3 eenheden van de laatste decimaal). Bovendien dragen de verschillen met de gemeten waarden nog een systematisch karakter.

Om de fijnere bijzonderheden van de aanslag te beschrijven, zal het schema dus ongetwijfeld verbeterd moeten worden. Zoolang voor het opstellen van deze schema's echter geen theoretische richtlijnen bestaan, zijn er te veel onbepaalde variabelen, om zulk een verbetering met succes door te kunnen voeren. De voorloopige richtlijnen, volgens welke het schema van tabel 17 opgesteld werd, zijn :

- A. Intercombinaties van niveau's met even- en die met oneven waarden van j zijn ook voor de aanslag door electronen verboden. De door kruisjes ingenomen plaatsen in het schema zullen dus nooit door van nul verschillende getallen ingenomen worden. Wij moeten immers para- en orthowaterstof als twee geheel verschillende gassen beschouwen, die slechts onder zeer bijzondere omstandigheden in elkaar overgaan.
- B. Groote veranderingen van het quantumgetal der rotatie zijn veel onwaarschijnlijker dan kleine: op plaatsen, waar een 0 staat kunnen slechts kleine getallen komen om de aanpassing te verbeteren.
- C. Aanslag, waarbij j niet verandert, is waarschijnlijker dan die, waarbij dat wel het geval is. De experimenteele gegevens wijzen ook in deze richting: de aanpassing is met andere verhoudingen voor de getallen in beide rijen evenwijdig met de hoofddiagonaal minder goed.
- D. In dit ruwe schema wordt de regelmaat zooveel mogelijk gehandhaafd: alle coëfficiënten in een diagonaal, behalve de eerste, waar de experimenteele gegevens een andere waarde voorschrijven, en ook de overgangswaarschijnlijkheden der bovenniveau's zijn gelijk gehouden.

Bij deze beschouwingen over de aanslag van de lijnen van één band is aangenomen, dat deze aanslag in hoofdzaak direct vanuit het grondniveau plaats heeft, of althans dat eventueel tusschengeschakelde toestanden een zoo korte levensduur hebben, dat er geen gelegenheid bestaat, in deze toestanden BOLTZMANN'sche verdeelingen in te stellen.

De, betrekkelijk goede overeenstemming tusschen de berekende en de gemeten intensiteiten wijst erop, dat aan deze onderstelling en aan de boven genoemde richtlijnen voor een groot gedeelte van de gemeten intensiteit voldaan kan zijn.

Gezien in het licht van bovenstaande beschouwingen verliest de vraag, of de bovenniveau's volgens een BOLTZMANN'sche verdeeling bezet zijn, grootendeels haar zin. Andere vragen, die van even algemeene aard zijn, maar direct op de aanslag betrekking hebben, treden echter op de voorgrond. Het is misschien van belang, in dit verband op te merken, dat de *som* van de intensiteiten van alle lijnen van de band volgens het gegeven schema bij aanslag vanuit een gas, dat geheel uit moleculen bestaat, slechts weinig van de temperatuur afhangt. Stellen we de som van de intensiteiten van de vijf lijnen bij 331° K = 1.00, dan bedraagt zij bij 457° K : 1.13 en bij 543° K : 1.18.

§ 7. Summary.

By critical examination of former methods for measuring the excitation of atoms or molecules, we came to a method that uses a narrow beam of electrons and a Faraday-cage. These electrons are accelerated by a grid at high potential, immediately after leaving the cathode. This grid is followed by another grid that is at a potential only a little above that of the cathode. Almost all ions, formed by the beam before its entrance into the cage are captured by this last grid.

The optical conditions are such, that the intensities emitted in a horizontal section through the beam are superponed; whereas in a vertical plane a sharp image of the beam is formed. This method was applied to the Hydrogen-molecule spectrum. The measured intensities are corrected for:

a. The decrease of intensity along the beam.

b. The temperature of the gas.

c. Slight differences in pressure of the gas.

d. It is possible to determine the probability of dissociation of the gas by comparison of the intensities of the molecular lines, emitted by the gas under various pressures. The intensities are corrected for the differences in concentration of the molecules, caused by differences in this probability at various velocities of the electrons.

f. Unfortunately it was not possible by lack of measurements to divide the intensities up into two parts, viz. a part depending linearly on the number of electrons passing through the beam, and a part, proportinal to the square of this number.

Taking into account f. we may consider the agreement between the experimental curves and the theoretical expectations about excitation to be good.

FINKELNBURG's statement about the lines, belonging to triplet and singlet transitions respectively, that was based on an old photograph made by GEHRKE and LAU, is confirmed by these measurements.

are stated in the state of the

LITERATUURLIJST.

Het nummer, van een publicatie in deze lijst is het nummer, waaronder in de tekst naar het artikel wordt verwezen.

- 1) R. W. WOOD. Phil. Mag. 44. 538. 1922.
- 2a) O. W. RICHARDSON en K. DAS. Proc. Roy. Soc. 122. 688. 1929.
- 2b) O. W. RICHARDSON en P. M. DAVIDSON. Proc. Roy. Soc. 123. 54. 1929.
- 2c) O. W. RICHARDSON en P. M. DAVIDSON. Proc. Roy. Soc. 123. 466. 1929.
- 2d) O. W. RICHARDSON en P. M. DAVIDSON. Proc. Roy. Soc. 124, 50, 1929.
- 2e) O. W. RICHARDSON en P. M. DAVIDSON. Proc. Roy. Soc. 124. 69. 1929.
- 2f) O. W. RICHARDSON en P. M. DAVIDSON. Proc. Roy. Soc. 125. 23. 1929.
- 2g) O. W. RICHARDSON en K. DAS. Proc. Roy. Soc. 125. 309. 1929.
- 2h) O. W. RICHARDSON en P. M. DAVIDSON. Proc. Roy. Soc. 126. 487, 1930.
- 2i) O. W. RICHARDSON en W. E. WILLIAMS. Nature, 127. 481. 1931.
- 2i) O. W. RICHARDSON en P. M. DAVIDSON. Proc. Roy. Soc. 131. 658, 1931.
- 2k) O. W. RICHARDSON en P. M. DAVIDSON. Proc. Roy. Soc. 140. 25. 1933.
- 21) O. W. RICHARDSON en P. M. DAVIDSON. Proc. Roy. Soc. 142, 40, 1933.
- 2m) O. W. RICHARDSON en P. M. DAVIDSON. Proc. Roy. Soc. 142. 63. 1933.
- 3a) W. FINKELNBURG en R. MECKE. Zs. f. Phys. 54. 198. 1929.
- 3b) W. FINKELNBURG en R. MECKE. Zs. f. Phys. 54. 597. 1929.
- 4) KRONIG. Band Spectra and Molecular Structure.
- 5) W. HEISENBERG, Zs. f. Phys. 41. 239, 1927.
- 6) F. HUND. Zs. f. Phys. 42, 93, 1927.
- 7) W. KAPUSCINSKI en J. G. EIJMERS. Proc. Roy. Soc. 122. 58. 1929.
- 8) K. F. BONNHOEFFER en HARTECK. Zs. f. Phys. chem. B. 4. 113, 1929.
- L. S. ORNSTEIN, H. C. BURGER en W. KAPUSCINSKI. Zs. f. Phys. 51. 34, 1928.
- 10) W. HEITLER en F. LONDON. Zs. f. Phys. 44. 455. 1927.
- 11) Y. SUGIURA. Zs. f. Phys. 45. 484. 1927.
- 12) R. SEELIGER. Ann. d. Phys. 59. 613. 1919.
- 13) A. EINSTEIN. Phys. Ztschr. 18. 121. 1917.
- 14) W. HANLE. Zs. f. Phys. 56. 94. 1929.
- 15) W. HANLE. Ergebnisse der Exacten Naturwissenschaften. 1931. p. 285.
- 16) W. FINKELNBURG. Zs. f. Phys. 66. 346. 1930.
- 17) R. SEELIGER en G. MIERDEL. Zs. f. Phys. 1. 355. 1920.
- 18) M. BORN. Zs. f. Phys. 38. 803. 1926.
- 19) J. R. OPPENHEIMER. Phys. Rev. 32. 361. 1928.
- 20a) H. S. W. MASSEY en C. B. O. MOHR. Proc. Roy. Soc. 132. 605. 1931.
- 20b) H. S. W. MASSEY en C. B. O. MOHR. Proc. Roy. Soc. 136. 289. 1932.
- 20c) H. S. W. MASSEY en C. B. O. MOHR. Proc. Roy. Soc. 139. 187. 1933.
- 20d) H. S. W. MASSEY en C. B. O. MOHR. Proc. Roy. Soc. 140. 613, 1933.

- 21) W. ELSASSER. Zs. f. Phys. 45, 522, 1927.
- 22) L. S. ORNSTEIN en H. LINDEMAN. Zs. f. Phys. 80, 525, 1933.
- 23) W. R. VAN WIJK. Zs. f. Phys. 75. 584. 1932.
- 24) A. L. HUGHES en P. LOWE. Phys. Rev. 21, 292, 1923.
- 25) J. HOLTSMARK. Phys. Ztschr. 15. 605, 1914.
- 26) W. ELENBAAS. Diss. Utrecht. 1930.
- 27) L. S. ORNSTEIN, A. A. KRUITHOF en W. A. M. DEKKERS. Proc. Kon. Ac. A'dam. 34. 610, 1931.
- 28) L. S. ORNSTEIN en A. A. KRUITHOF. Zs. f. Phys. 77. 287. 1932.
- 29) K. SIEBERTZ. Zs. f. Phys. 68. 205, 1931.
- 30) J. T. TATE en P. T. SMITH. Phys. Rev. 39. 270. 1932.
- 31) W. HANLE. Zs. f. Phys. 56. 100. 1929.
- 32) ORNSTEIN, MOLL, BURGER. Objective Spektralfotometrie.
- 33) J. M. W. MILATZ. Zs. f. Phys. 85. 672. 1933.
- 34) L. S. ORNSTEIN, Journ, Frank. Inst. 1929.
- 35) W. FINKELNBURG en W. WEIZEL. Zs. f. Phys. 68. 577. 1931.
- 36) W. DE GROOT en F. M. PENNING. Hdbch. der Physik. Bd. 23.
- 37) J. WOUDA. Zs. f. Phys. 79, 511, 1932.
- 38) R. KOLLATH. Phys. Ztschr. 31. 985. 1930.
- 39) L. S. ORNSTEIN en A. A. KRUITHOF. Zs. f. Phys. 76. 780. 1932.
- 40a) L. S. ORNSTEIN en W. R. VAN WIJK. Zs. f. Phys. 49. 315. 1928.
- 40b) L. S. ORNSTEIN en W. R. VAN WIJK. Zs. f. Phys. 59. 313. 1930.
- 40c) A. E. LINDH. Zs. f. Phys. 67. 67. 1931
- 41) FRANCK-JORDAN. Anregung von Quantensprungen, p. 255.
- 42) T. HORI. Zs. f. Phys. 44. 834. 1927.

1- 2504

STELLINGEN

I.

Indien de verklaring, die SMAKULA geeft voor het optreden van solarisatie bij fotografische platen juist is, geldt in het gebied der solarisatie de fotografische somwet niet.

A. SMAKULA, Zs. f. Phys. 87, 231, 1933.
 A. VAN KREVELD, Diss. Utrecht 1933.

II.

De benadering, die v. ENGEL en STEENBECK bij het verklaren van het mechanisme van de geleiding van een electrische stroom door een gas toepassen, door als electroden twee vlakke platen te kiezen, is niet toelaatbaar in vele, voor de techniek belangrijke gevallen.

> V. ENGEL en STEENBECK, Die Physik der Gasentladungen. I.

III.

De metingen van JODLBAUER over de coronaontlading in waterstof zijn in tegenspraak met de opvatting van WERNER over het tot stand komen van deze ontlading.

A. JODLBAUER, Zs. f. Phys. 92, 116, 1934.
 S. WERNER, Zs. f. Phys. 90, 384, 1934.

IV.

Het afbreken van de coronaontlading bij lage stroomsterkte kan toegeschreven worden aan dezelfde oorzaken als het sterke "ruischen" van met gas gevulde fotocellen.

> S. WERNER, Zs. f. Phys. 90, 384, 1934. E. HENNING en R. SCHADE, Zs. f. Phys. 90, 597, 1934.

Het onderzoek van MAURER en WOLF vormt een bevestiging van de opvatting van ORNSTEIN, BURGER en KAPUSCINSKI over het mechanisme van de licht-emissie van Helium in een electrische ontlading.

> W. MAURER en R. WOLF, Zs. f. Phys. 92, 100, 1934. L. S. ORNSTEIN, H. C. BURGER en W. KAPUSCINSKI, Zs. f. Phys. 51, 34, 1928.

VI.

Het heeft geen zin, de uitkomsten van de theorie, die THOMSON voor de positieve zuil ontwikkelt, met de experimenten te vergelijken.

> J. J. en G. P. THOMSON, Conduction of Electricity through Gases, p. 373—380. G. HERTZ, Zs. f. Phys. 32, 298, 1925.

VII.

Het is gewenscht, na te gaan, welke meetkunden opgebouwd kunnen worden uit de mogelijke combinaties van de axioma's der Euclidische Geometrie.

D. HILBERT, Grundlagen der Geometrie.

VIII.

In afwijking van het door JEFFREYS ingenomen standpunt kan men voor reeksen van physische waarnemingen de kansverdeeling a priori voor de waarden van de modulus van precisie met voordeel kiezen in overeenstemming met de wijze, waarop de reeksen tot stand kwamen.

H. JEFFREYS, Proc. Roy. Soc. 138, 48, 1932.

In VON MISES' leer der waarschijnlijkheid wordt, evenals in de klassieke theorie op tenminste twee plaatsen gebruik gemaakt van de ervaring. Daarbij treden essentieel dezelfde moeilijkheden op, als in de klassieke theorie.

R. V. MISES, Wahrscheinlichkeit, Statistik und Wahrheit, pl. 11, p. 100.

Х.

Ofschoon de bekende meteorieten geen of weinig sporen van smelten vertoonen, is het waarschijnlijk, dat een klein aantal meteorieten gevonden zal worden, welke bij het neerkomen in hun geheel gesmolten zijn.

C. C. WYLIE, Pop. Astr. 42, 469, 1934.













