Physics. — Photo-elektrische Intensitätsmessungen im Quecksilberspektrum. Von L. S. ORNSTEIN und J. F. CUSTERS. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

(Communicated at the meeting of May 31, 1930).

1. Einleitung.

Beim Studium der Erscheinungen, welche in einer Gasentladung vor sich gehen, ist es wünschenswert die Bedingungen zu ändern, welche Einfluss auf die Intensität der emittierten Spektrallinien haben, wie z.B. den Druck des Gases, die Stromdichte, die Feldstärke. Es liegt nahe, insbesondere diejenigen Linien zu untersuchen, die vom selben Energieniveau des angeregten Atoms ausgestrahlt werden, weil für solche Linien die Eigenschaften des gemeinsamen Anfangszustandes charakteristisch sind.

Wir stellten uns die Aufgabe, das Verhalten eines der stärksten Multipletts des Quecksilber-Spektrums zu untersuchen, des 2P-2S Multipletts. Die Arbeit schliesst sich an derjenigen von ORNSTEIN, BURGER und KAPUSCINSKI¹) an, die bei analogen Anregungsbedingungen das Verhalten des Heliums studierten.

Bis jetzt wurden die Linien des Tripletts $2^{3}P_{012}$ — $2^{3}S_{1}$. (Wellenlängen : 5461, 4358 und 4047 Å), und die Linie $2^{1}P_{1}$ — $3^{1}S_{0}$ (Wellenlänge 4916 Å) untersucht. Mit der benutzten Apparatur war es noch nicht möglich, die erste Singulett-Linie $2^{1}P_{1}$ — $2^{1}S_{0}$ (Wellenlänge 10140 Å) der $2^{1}P_{1}$ — $m^{1}S_{0}$ Serie zu messen, was in nächster Zukunft aber geschehen wird.

Verschiedene Faktoren haben Einfluss auf die intensität der Spektrallinien. Bei Druckänderung ist zu erwarten, dass Selbstabsorption der Linien eine mehr oder weniger bedeutende Rolle spielen wird. Auch ist es wahrscheinlich, dass infolge der Aenderung der mittleren freien Weglänge der Elektronen bestimmte Niveau's stärker oder schwächer angeregt werden, und dass dabei in dieser Weise die Intensitätsverhältnisse sich ändern werden.

Die Intensitäten wurden auf licht-elektrischem Wege bestimmt; dadurch war es möglich ihre Abhängigkeit von den äusseren Umständen relativ schnell zu studieren.

2. Apparatur.

Die Lichtquelle war ein Rohr derselben Kunstruktion, wie sie ORNSTEIN, BURGER und KAPUSCINSKI benutzten, nur mit dem Unterschied, dass die

¹⁾ L. S. ORNSTEIN, H. C. BURGER und W. KAPUSCINSKI. Zs. f. Phys. 51, 34, 1928.

untere Seite des Rohres eine Verlängerung hatte, deren Zweck wir näher beschreiben werden. (Siehe Fig. 1.) Die Kapillare hatte eine Länge von 3 cm., während der Diameter 1.5 mm. war.

Das Rohr wurde während zwei Stunden bei 400° C. sorgfältig gepumpt ;

dann wurde die Oxyd-Glühkathode geglüht, und die aus Nickel angefertigte Anode bis zur Rotglut erhitzt mit Hilfe der sich dicht hinter der Anode befindenden Wolfram-Spirale. Schliesslich wurde ein Tropfen Quecksilber hineindestilliert, und das Rohr abgeschmolzen. Selbst nach Monaten zeigten sich keine fremde Linien.

Bei der Messung wurde das Rohr in einem elektrisch geheizten Ofen gestellt, der bis 200° C. erwärmt werden konnte. Im Ofen war eine mit Glas bedeckte Oeffnung freigehalten, die das Austreten des Lichtes ermöglichte. Die erwünschte Dampfspannung des Quecksilbers wurde erhalten, indem man den Ofen auf die verlangte Temperatur erwärmte. Im Anfang empfanden wir die Schwierigkeit, dass während des Stromdurchganges der Bogenentladung, infolge der freiwerdenden Joule-Wärme, die Temperatur im Ofen wuchs, und damit die Dampfspannung. Um die Spannung konstant halten zu können, wurde an der unteren Seite des Rohres das Hilfsreservoir geschmolzen, und in einen vom oberen Ofen isolierten zweiten Ofen gestellt.

Ist die Temperatur des oberen Ofens ungefähr 20° C. höher als die des unteren, dann wird der Dampfdruck bestimmt durch die Temperatur des unteren Ofens, auch wenn im Rohr selbst Temperaturschwankungen auftreten. Die Oefen wurden mit Asbest thermisch von einander isoliert. Für den Strom des unteren Ofens

Fig. 1. ander isoliert. Für den Strom des unteren Ofens benutzten wir eine konstante Batterie, während der Strom des andern von einer Gleichstrommaschine geliefert wurde.

Der Druck variierte von 0.01 bis 10 mm. Hg, die Stromstärke von 0.2 bis 400 mA., abhängig vom Druck. Die Stromstärke wurde reguliert mittels Philips-Neonwiderstände und eines Ruhstrat-Widerstandes. Wenn das Rohr, dessen Betriebsspannung 440 Volt war, nicht zündete, benutzten wir ein Induktorium. Um längeren Betrieb des Rohrs und starke Temperaturschwankungen zu vermeiden, wurde bei jeder Messung die Entladung nur während kurzer Zeit durchgeleitet ; es wurde kontrolliert, dass auch dann die Messungen gut reproduzierbar waren.

Die Intensitäten wurden licht-elektrisch gemessen. Der vom einfallenden Lichte in einer Kalium-Zelle erregte Elektronenstrom wurde verstärkt, und konnte dann mit einem Moll-Galvanometer gemessen werden. Das Licht, das aus der Kapillare tritt, wurde mittels einer Linse abgebildet auf den



primären Spalt eines Doppelt-Monochromators nach P. H. VAN CITTERT 1). Wir bildeten den letzten Spalt dieses Instrumentes ungefähr gleich gross ab auf die empfindliche Fläche der Photo-Zelle. Der Doppelt-Monochromator, der eine für unseren Zweck genügend grosse Auflösung hat, ist nicht nur sehr lichtstark, hat ausserdem kein falsches Licht, was von besonderer Bedeutung ist, wenn man mit einer Photo-Zelle arbeitet.

Die beim Experiment benutzte Zelle war eine im Institut angefertigte Vakuum-Zelle, die einen auf Silber niedergeschlagenen Kalium-Spiegel trug²). Die in der Zelle fliessenden Ströme zeigten sich den Intensitäten des mit Hilfe fotografischer Abschwächer geschwächten monochromatischen Lichtes proportional.

Wir beschreiben nun die elektrische Schaltung des Verstärkers, wie sie in Fig. 2 dargestellt ist.

Der in der Zelle Z fliessende Strom wird geleitet durch einen hohen



¹) P. H. VAN CITTERT. Zs. f. Instrumentkunde 41, 116–118, 1921.

²) Herrn WILLEMSE sind wir zu grossem Dank verpflichtet für seine Ratschläge und seine technische Hilfe.

Widerstand W. von 2.10⁹ Ohm, der sich zwischen dem Gitter und dem Glühfaden der Triode E befindet. Die Spannung der Batterie B_Z ist 120 Volt. V_G ist ein Element von 2.0 Volt, das das Gitter der Triode E in Bezug auf den Glühfaden auf das gewünschte Potential bringt. Die Anodenspannung der Triode wird von der Batterie B_A geliefert, die 10 Volt Spannung hat, während der Anodenstrom dieser Triode durch einen Widerstand W_E von 5.10⁵ Ohm fliesst. W_E befindet sich zwischen Gitter und Glühfaden der zweiten Triode T. Der Akkumulator V_{TE} , der den Glühstrom für beide Trioden gibt hat 4 Volt Spannung. Die Anodenbatterie B_T ist 120 Volt. Der im Anodenkreis der Triode T fliessende Strom wird durch das Moll-Galvanometer G geführt und mittels des Elements V_K von 2.0 Volt, und des regulierbaren Widerstandes W_K kompensiert.

Die Steilheit S des Systems der beiden Trioden ist 0.5 mA. pro Volt ; also ist der Verstärkungsfaktor, der durch das Produkt S.W. bestimmt ist, gleich 106. Bei dieser hohen Verstärkung muss die Apparatur sehr gut isoliert sein. Dies ist der Grund dafür, dass wir in zwei Stufen verstärkten. Im Anfang benutzten wir nur eine Triode, aber es war nicht möglich die gewünschte Verstärkung zu erreichen, weil eine Grenze für die Grösse des Widerstandes W vorliegt. Sobald W von derselben Grössenordnung wird als der sich im Inneren der Triode zwischen Gitter und Glühfaden befindende Isolationswiderstand, treten nicht nur starke Störungen auf, sondern auch die Grösse des Widerstandes ist nicht bekannt. Die Triode E, die wir auf freundlichste Weise von Prof. Dr. HOLST 1), dem Direktor des Philips-Laboratoriums erhalten haben, ist in Bezug auf die Isolation des Gitters sehr günstig konstruiert worden. In dieser Triode befindet sich die Oxyd-Glühkathode zwischen zwei Nickelplatten, die gleich weit von der Kathode entfernt sind, und die jede einzeln und isoliert hinausgeführt worden sind. Auch befindet sich im Rohr noch ein kleiner Glühfaden, der möglich auftretende Gasreste bindet. Infolge der geringen Steilheit dieser Triode (0.03-0.04 mA. pro Volt) war es nötig den Widerstand W hoch zu wählen, damit die hohe Verstärkung erreicht wurde. Der Widerstand W war aus einem Gemisch von Xylol und Aethylalkohol zusammengesetzt, das sich in einer U-förmigen Kapillare befand, deren Länge 15 cm. war mit einem Diameter von 1 mm; die Enden der Kapillare wurden erweitert, und der elektrische Kontakt erhalten, indem Platinfäden eingeschmolzen wurden; hierdurch ist auch die Flüssigkeit von der Luft abgeschlossen. Um die Ausbildung eines Wasserhäutchens zu vermeiden, wurde die Kapillare in ein Gemisch von Paraffin und Kolofonium eingetaucht. Der Widerstand ist schon seit langer Zeit in Gebrauch und bewährt sich gut. Die zweite benutzte Triode ist der Typus: Philips B 405. Zur Vermeidung von Batterie-Störungen, arbeiteten wir ausschliesslich mit Varta Anode-Akku-

¹⁾ Prof. Dr. HOLST danken wir an dieser Stelle herzlich.

mulatoren. Aeussere Störungen wurden umgangen, indem die ganze elektrische Apparatur, ausgenommen das sich an Erde befindende Galvanometer, in einen eisernen Kasten eingebaut wurde. Auch dieser Kasten war an Erde gelegt. Nur die Ebonit-Stangen zur Regulierung des Widerstandes W_K und das Blei-Kabel zum Galvanometer ragten hinaus.

Trotz dieser Fürsorgen war der Galvanometer bei höchster Empfindlichkeit nicht ganz ruhig, und gab es Störungen von der Ordnung 0.2 mm.

Um ein Bild von der Empfindlichkeit der Apparatur zu bekommen führten wir eine absolute Eichung aus. Bestrahlt man die Zelle mit dem Lichte der grünen Quecksilberlinie (Wellenlänge 5461 Å) dann hat man, bei einer Intensität von 8.7. 10⁻¹⁰ Watt/cm²., einen Galvanometerausschlag von 1 cm. bei 1 m. Skalenabstand.

Um Intensitätsverhältnisse bestimmen zu können, muss die energetische Empfindlichkeit der Kombination Monochromator-Photozelle bekannt sein.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit der Zelle bildeten wir den Faden einer Glühlampe auf den Spalt des Monochromators ab, und, mit Hilfe eines Vakuum-Thermoelements und eines Thermo-Relais, wurde in verschiedenen Wellenlängen die relative Energie gemessen des mittels einer Linse entworfenen Lichtbildchens. Hierauf wurde das Vakuum-Thermoelement mit der Zelle vertauscht, und bestimmten wir die Galvanometer-Ausschläge als Funktion der Wellenlänge bei derselben Temperatur des Glühfadens. Nach diesen Messungen ist es leicht die Beziehung zwischen Wellenlänge λ und relativem photo-elektrischem Strom pro Einheit der Energie, $\frac{i}{F}$ aufzustellen, womit die Zelle energetisch geeicht ist. In Fig. 3

Energie, \overline{E} aufzustellen, womit die Zelle energetisch geeicht ist. In Fig. 3

ist die Beziehung zwischen λ und $\frac{i}{E}$ (willk. Einheit) dargestellt.

Die Absorption des Monochromators wurde in folgender Weise bestimmt. Das glühende Band einer Wolfram-Bandlampe wurde abgebildet auf den Spalt des Monochromators. Ist bei einer bestimmten Stromstärke die relative energetische Verteilung der Lampe als Funktion der Wellenlänge bekannt, dann kennt man in jeder Wellenlänge die relative Energie, welche in den Monochromator eintritt, vorausgesetzt, dass der effektive Wellenlängenbereich der vom Monochromator hindurchgelassen wird bekannt ist. Dieser Bereich, der mit der Wellenlänge variiert, wurde mit Hilfe der Methode der gekreuzten Prismen¹) bestimmt. Wir benutzten für die kürzeren Wellenlängen (4200 Å) einen Kohlebogen. Obgleich man diese Bereichskurve aus der Dispersionskurve und den Spaltbreiten des Instruments berechnen kann, schien uns der experimentelle Weg besser²).

Aus der bekannten Energieverteilung der Bandlampe und der gewonnenen

¹⁾ H. VAN ALPHEN. Dissertation, Utrecht, 1927.

²) Herr D. VERMEULEN war so freundlich uns bei der Bestimmung der Absorption des Monochromators behilflich zu sein.

Kurve konnten wir die eintretende Energie in jeder Wellenlänge berechnen; mit Vakuum-Thermo-element und Thermo-Relais bestimmten wir die Energie des austretenden Lichtes.



Hiermit war der Absorptionskoeffizient des Monochromators als Funktion der Wellenlänge bekannt, und zu gleicher Zeit die Empfindlichkeit der Kombination Monochromator-Photozelle.

3. Die Intensität der Linien des Tripletts als Funktion von Stromstärke und Druck.

Die Linien wurden bei einem bestimmten Druck gemessen als Funktion der Stromstärke. Der Zusammenhang zwischen den Intensitäten bei verschiedenen Drucken wurde gefunden, indem wir bei einer konstanten Stromstärke Intensitätsmessungen machten als Funktion des Druckes, womit die Intensität als Funktion von Stromstärke und Druck bekannt ist.

In Fig. 4. ist die Intensität I der Linie 4358 als Funktion der Stromstärke iaufgetragen mit dem Druck p als Praameter. Der Massstab ist willkürlich gewählt, wie in fast allen folgenden Figuren. Bei kleiner Stromstärke nimmt die Intensität schneller als linear mit der Stromstärke zu, bis eine Stromstärke erreicht wird, wo die Kurve umbiegt. Diese Stromstärke ist abhängig vom Druck, und ist der Selbstabsorption der Linie zuzuschreiben.

Wie beim Helium stellt sich hier ebenfalls heraus, dass die Intensität mit wachsendem Druck erst zu, und dann wieder abnimmt.



Die Erscheinungen sind aber nicht die gleichen, denn Fig. 5, wo die Intensität als Funktion des Druckes bei verschiedenen konstanten Strom-

stärken aufgetragen ist, zeigt uns, dass die Intensität, nachdem ein Minimum erreicht ist, aufs Neue mit dem Druck wachsen kann. Es zeigt sich auch klar wie schnell die Intensität mit dem Druck zunimmt im Druckintervall 0.01—0.50 mm.; bei 0.5—1.0 mm. Druck ist praktisch schon der Maximalwert der Intensität erreicht, insbesondere bei den höheren Stromstärken.

Zurückkehrend zur Beziehung (I, i) bei konstantem Druck ist in Fig. 6 I aufgetragen als Funktion von i im Bereich 0.5—10.0 mA. Bemerkenswert ist das Verhalten der Kurve bei 0.35 mm. Druck. Im Bereich 0—1.0 mA. ist die Intensität grösser als bei jedem anderen Druck. Dieses Verhalten tritt noch deutlicher hervor, wenn man die Kurven betrachtet, in denen I/i als Funktion von i aufgetragen ist.

In Fig. 7 ist ein Beispiel solch einer Kurve dargestellt wie sie bei Drucken ausserhalb des um 0.35 mm. Druck liegenden engen Bereichs gefunden

wird. Das Maximum ist, wie schon erwähnt, eine Funktion von Stromstärke und Druck; l/i fängt an zu wachsen; die kleinste bei den Messungen auftretende Stromstärke war 0.5 mA.

Die Kurve der Fig. 8, die bei 0.35 mm. Druck aufgenommen wurde, zeigt ein anderes Verhalten. Hier nimmt auch die Intensität mit fallender Stromstärke ab, erreicht jedoch ein Minimum und steigt dann aufs Neue schnell an. Zur Untersuchung ob dieses Verhalten auch bei anderen Drucken auftritt, beachte man die folgende Fig. 9, in der I/i als Funktion von p (Log. Skale) dargestellt ist, wobei auf jeder Kurve i konstant ist. Aus ihr ersieht man, dass diese Erscheinung im ganzen Bereich 0.15-0.75 mm.auftritt. Das Verhalten bei noch kleineren Stromstärken zu verfolgen war uns bis jetzt unmöglich, weil die Grenze der Messgenauigkeit der benutzten Apparatur erreicht wurde. Aus der Form der Kurven, die man in ihrer Aufeinanderfolge am leichtesten mit fallender Stromstärke verfolgen kann,



Proceedings Royal Acad. Amsterdam, Vol. XXXIII, 1930.

32

ersieht man, dass im genannten Druckbereich das eigentümliche Verhalten von I/i als Funktion der Stromstärke sich schon bei Stromstärken von 20—30 mA. an bemerkbar macht.

Wir vermuten, dass diese Erscheinung mit der mittleren freien Weglänge der Elektronen zusammenhängt.



Die Umhüllende des Kurvensystems gibt in jedem Punkt, in der sie eine der Kurven berührt, die zu diesem Druck gehörige Stromstärke wo die (I/i, i) Kurve ihr Maximum hat.

Im Allgemeinen verschiebt sich, wenn der Druck abnimmt, dieses Maximum nach den grösseren Stromstärken hin, infolge der Selbstabsorption.

Bei den anderen Linien des Tripletts 5461 und 4047 findet man dasselbe Verhalten wie bei der Linie 4358, was eine Folge der Tatsache ist, dass sie alle vom selben Anfangsniveau emittiert werden.

4. Die Singulettlinie $2^{1}P_{1}$ — $3^{1}S_{0}$ (Wellenlänge 4916).

Diese Linie zeigt einen ganz anderen Charakter. Aus Fig. 10 und 11, in der zugleich I und I/i als Funktion von i aufgetragen sind, sieht man,



dass I/i stark wächst mit abnehmender Stromstärke, und kein Maximum zeigt. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich charakteristisch für eine Singulettlinie. Wir untersuchten auf photographischem Wege — nach der üblichen Methode — auch die Linie $2^{1}S_{0}$ — $4^{1}P_{1}$ (Wellenlänge 6717 Å), die bis zur Stromstärke 0.2 mA. den nämlichen Verlauf zeigt.

Die Zunahme der Intensität pro Einheit der Stromstärke mit fallender Stromstärke hängt mit der Anregungsfunktion des betreffenden Anfangszustandes zusammen. Wenn man die Spannung am Entladungsrohr als Funktion der Stromstärke misst, findet man, dass, abhängig vom Druck die Spannung mit sinkender Stromstärke plötzlich stark wächst. Die Spannungsmessung wurde mit einem geeichten statischen Voltmeter vorgenommen. In Fig. 12. ist für einige Drucke die Beziehung zwischen Spannung V in Volts und Stromstärke i in mA. dargestellt.



Im steilen Anstieg der Kurven ist der Bogen labil, und schwankt die Spannung regellos auf und ab. Links und rechts von diesem Gebiete ist die Entladung stabil.

Leitet man aus der bei einem bestimmten Druck auftretenden (i, V)-Kurve und der (I/i, i)-Kurve der Singulettlinie 4916 die Beziehung ab zwischen I/i und der Spannung V, dann kommt eine Kurve heraus, die einer Anregungsfunktion für eine Singulettlinie ähnlich ist. (Siehe Fig. 13.) Es wäre wünschenswert Spannungsmessungen an der Kapillare selbst zu tun, und durch Messung der Intensitäten höherer Serienglieder zu bestimmen, auf welche Weise und in welchem Betrage das betreffende Niveau zustande kommt, ausser durch direkte Anregung.

Obgleich es noch nicht möglich war, in geeigneter Weise die Triplettlinien hinsichtlich der (I/i, i)-Kurven zu analysieren, ist es wohl sicher, dass auch hier die Anregungsfunktion bei kleinen Stromstärken eine Rolle spielt. Eine Andeutung dafür gab in letzter Zeit die Intensitätsmessung dieser Linien bei noch kleineren Stromstärken mit Hilfe einer empfindlicheren Zelle. Im erwähnten Druckbereich (ungefähr 0.35 mm.) nimmt (I/i) bei den kleinsten Stromstärken (bis 0.02 mA.) wieder ab, obgleich die Spannung am Rohr hoch bleibt. Dieses Verhalten ist in Uebereinstimmung mit demjenigen der Anregungsfunktion einer Triplett-Linie.

5. Das Intensitätsverhältnis der Triplettlinien.

Das Intensitätsverhältnis der Komponenten konnte, indem die energetische Empfindlichkeit des Systems Monochromator-Photozelle bekannt



war, direkt bestimmt werden aus den Ausschlägen des Galvanometers. Es ist bemerkenswert, dass dieses Verhältnis im untersuchten Druck- und Stromstärkebereich (falls i grösser ist als 50 mA.) konstant ist, was inner-

halb der Grenzen der Messgenauigkeit gefunden wurde. Tritt doch bei grösseren Drucken und Stromstärken die Selbstabsorption stark auf. Wir



fanden für das Intensitätsverhältnis der Triplettlinien 5461, 4358 und 4047 im Durchschnitt 100 : 152 : 70, welches Verhältnis nach Anwendung der ν^4 -Korrektion in das theoretische Verhältnis 5 : 3 : 1 übergeht. Bei Stromstärken, kleiner als 50 mA., abhängig vom Druck, nimmt die Intensität der Linie 4358 in Vergleich mit der Linie 5461 zu, und diese wieder in Vergleich mit 4047; weiter fällt das Verhältnis wieder. Nur für einen

Druck ist in Fig. 14 das Verhältnis dargestellt. Bei anderen Drucken ist das Verhalten dem genannten ähnlich. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Metastabilität der Zustände $2^{3}P_{0}$ und $2^{3}P_{3}$ bei kleineren Stromstärken sich geltend macht.

6. Das Intensitätsverhältnis einer der Triplettlinien und der Singulettlinie 4916.

In Fig. 15 ist, abgesehen von einem konstanten Faktor, die Aenderung



des Intensitätsverhältnisses der Linien 5461 und 4916 mit der Stromstärke aufgetragen. Auch hier sieht man, dass relativ die Singulettlinie verglichen mit einer Triplettlinie stark zunimmt an Intensität. Wächst die Stromstärke von 0.1 bis 400 mA., dann ändert sich das Verhältnis mit dem Faktor 28.

Wir werden demnächst mit Hilfe einer Cäsium-Zelle die in diesem Zusammenhang sehr wichtige Singulettlinie $2^{1}P_{1}$ — $2^{1}S_{0}$ (Wellenlänge 10140 A) untersuchen.

Zum Schluss möchten wir Herrn Cand. PHIL. P. HARINGHUIZEN verbindlichst danken für seine freundliche Hilfe bei den Messungen.