

## Anregung der Atome zur Lichtemission durch Elektronenstoß. I. Experimentelle Bestimmung der Anregungsfunktion.

Von R. Seeliger und G. Mierdel.

Mit fünf Abbildungen.

(Eingegangen am 27. März 1920.)

1. Die Anregung der Moleküle und Atome eines Gases zur Lichtemission durch Elektronenstoß wurde bisher quantitativ fast ausschließlich untersucht bezüglich der Größe der Anregungspotentiale, wohl einfach deshalb, weil einerseits die parallel gehende theoretische Forschung hier eine Menge der interessantesten und anregendsten Hinweise liefern konnte und andererseits bei Bestimmung nur der Anregungspotentiale die bekannten Schwierigkeiten der Spektralphotometrie sich noch nicht geltend machen. Man wird nun aber auch daran gehen müssen, das Gebiet der experimentellen Untersuchung der Emissionsanregung zu erweitern auf die Verhältnisse bei höheren als den Anregungspotentialen entsprechenden Geschwindigkeiten der Elektronen. Denn abgesehen von den vielerlei Aufschlüssen, die hierdurch für das Verständnis der Optik der Gasentladungen, der darauf gegründeten Methoden der Trägerbestimmung usw. zu erwarten sind, ist nicht daran zu zweifeln, daß es sich dabei um grundsätzlich wichtige Dinge für die Theorie der Atome handelt, und daß diese bald in der Lage sein wird, auch hier in gegenseitiger Befruchtung mit der experimentellen Forschung zusammenzuarbeiten. Eine Diskussion der Verhältnisse und eine Zusammenstellung des bisher zur Verfügung stehenden empirischen Materials hat der eine von uns früher gegeben<sup>1)</sup> und durch die Einführung des Begriffes der Anregungsfunktion die Grundlage für ein Arbeitsprogramm zu geben versucht. Nach dem dort Gesagten verstehen wir unter der Anregungsfunktion einer Frequenz, abgesehen von gewissen hier unwichtigen Feinheiten, die Abhängigkeit der in dieser Frequenz unter sonst gleichen Umständen bei Anregung durch Elektronenstoß emittierten Energie von der Geschwindigkeit der Elektronen.

Zur experimentellen Ermittlung von Anregungsfunktionen stehen außer indirekten Methoden zwei direkte Methoden zur Verfügung. Entweder schießt man Kathodenstrahlen von homogener bekannter

---

<sup>1)</sup> R. Seeliger, Ann. d. Phys. (4) 59, 613, 1919.

Geschwindigkeit durch das zu untersuchende Gas und bestimmt die relativen Intensitäten einer dabei zur Emission kommenden Frequenz nacheinander für verschiedene Geschwindigkeiten (Methode I), oder man läßt einen Kathodenstrahl in einem verzögernden Felde verlaufen und vergleicht die Intensitäten, mit welchen die Frequenz von den einzelnen Teilen dieses Strahles emittiert wird (Methode II). Jede dieser beiden Methoden hat ihre genau angebbaren Vorteile und Nachteile, über die zuerst einiges zu sagen ist. Schwierigkeiten, die mit der bei beiden zu benutzenden photographischen Spektralphotometrie als solcher verbunden sind, dürfen als bekannt vorausgesetzt werden und sollen zunächst unerörtert bleiben.

Die Methode I hat ohne Zweifel den Vorteil, daß man die Geschwindigkeit der zur Anregung jeweils benutzten Elektronen sehr genau festlegen kann. Die Technik der Erzeugung langsamer Elektronenstrahlen ist heute so weit durchgebildet, daß hier ernstliche Schwierigkeiten nicht mehr auftreten. Dem steht aber als sehr schwerwiegender Nachteil gegenüber, daß die Aufnahmen bei den einzelnen Geschwindigkeiten zeitlich nacheinander vorgenommen werden müssen und daß dabei alle übrigen Versuchsbedingungen konstant zu halten sind, also namentlich die Stromdichte des anregenden Elektronenbündels und der Druck des angeregten Gases; besonders die Erfüllung der ersteren Forderung ist durchaus nicht einfach. Wollte man auf die Konstanz von Stromdichte und Druck verzichten und auf Grund gleichzeitiger Messung der beiden genannten Größen die einzelnen Aufnahmen — was prinzipiell innerhalb gewisser Grenzen vermutlich zulässig ist — linear aufeinander reduzieren, so müßte man die bekanntlich recht großen Fehlerquellen der photographischen Intensitätsmessung dafür mit in den Kauf nehmen. Bei Methode II liegen die Verhältnisse nun gerade umgekehrt. Während nämlich hier der photometrische Teil der Aufgabe sich in der denkbar einfachsten und bequemsten Weise erledigt, da man durch eine einzige Aufnahme sozusagen die ganze Anregungsfunktion oder doch einen großen Teil derselben erhält, macht die Festlegung der jedem Punkt im verzögernden Felde zukommenden Geschwindigkeit der Elektronen erhebliche Schwierigkeiten, und zwar deshalb, weil man das verzögernde Feld nicht als homogen, sondern als durch Raumladungen verzerrt anzusehen hat. Qualitativ läßt sich zwar auf Grund bekannter Erfahrungen und theoretischer Erwägungen der Feldverlauf übersehen, quantitativ aber ist hierüber ohne weiteres kaum etwas auszusagen. Es ist aber bei dieser Sachlage nicht schwer, sich für die eine oder andere Methode zu entscheiden, wenn man sich die

gestellte Aufgabe genauer umschreibt. Die Methode I verdient den Vorzug, wenn es sich um eine exakte quantitative Festlegung der Anregungsfunktionen handelt; man wird dann die beträchtliche Mühe, welche eine hinreichend umfangreiche Serie von Aufnahmen erfordert, nicht scheuen. Handelt es sich aber, wie dies hier der Fall ist, zunächst um die Herbeischaffung mehr orientierenden Materials und darum, für die weitere Untersuchung vorerst einen gewissen Überblick zu gewinnen, so wird man die Methode II unbedingt vorziehen, die wir demgemäß in der vorliegenden ersten Arbeit benutzt haben.

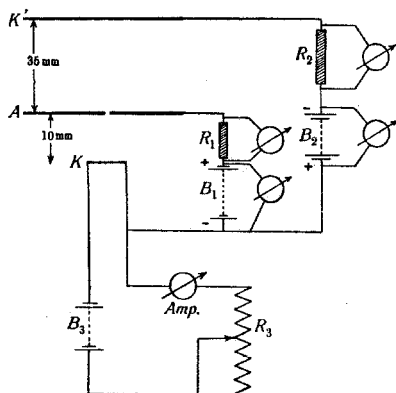
2. Die Versuchsanordnung ist im Prinzip sehr einfach. Mit Hilfe einer Wehneltkathode  $K$ , welcher eine ebene Metallplatte  $A$  als Anode gegenübersteht, werden homogene Kathodenstrahlen von bekannter Geschwindigkeit erzeugt. Durch ein Loch in  $A$  treten dieselben in ein verzögerndes Feld zwischen  $A$  und einer zweiten parallelen Metallplatte  $K'$ ; da die interessanten Teile der Anregungsfunktion, wie bereits a. a. O. vermutet wurde und wie diese Untersuchung es nun bestätigt hat, zum Teil nicht weit vom Anregungspotential entfernt liegen, ist die Potentialdifferenz zwischen  $A$  und  $K'$  im Vergleich zu der zwischen  $K$  und  $A$  liegenden Entladespannung so gewählt, daß der Strahl in dem verzögernden Feld umbiegt. Der zu untersuchende Teil des Strahles wird abgebildet auf den Spalt des Spektrographen, so daß man bei bekanntem Feldverlauf und Abbildungsverhältnis jedem Punkt des Spaltes und damit des Spektrogramms eine bestimmte Geschwindigkeit der anregenden Elektronen zuordnen kann. Dabei ist im einzelnen folgendes zu beachten. Vor allem muß der abgebildete Teil des Strahles parallel dem Spalt verlaufen und einen Konvektionsstrom von konstanter Dichte bilden. Beides erreicht man, wenn man einen scharfen Strahl normal zu den Platten in das Feld eintreten läßt, so daß er in sich selbst zurückkehrt. Da man zugleich einen möglichst schwachen Strahl benutzen wird, um die Ionenbildung und damit die Verzerrung des verzögernden Feldes in möglichst kleinen Grenzen zu halten, haben wir auf die Verwendung des früher benutzten longitudinalen Magnetfeldes<sup>1)</sup> verzichtet und nach mancherlei vergeblichen Versuchen als einfachstes Mittel, dem Strahl die gewünschte Richtung zu geben, neben geeigneter Orientierung der Glühkathode einen kleinen Hufeisenmagneten benutzt, der neben der Kathode in geeigneter Lage aufgestellt wurde. Außerdem erwies es sich als praktisch, der Öffnung in der Anode  $A$  nicht kreisförmige Gestalt zu geben, sondern sie in Form eines senkrecht zur optischen Achse des abbildenden

<sup>1)</sup> B. Seeliger, Phys. ZS. 16, 55, 1915.

Systems stehenden Schlitzes auszubilden; dieser hatte in unseren Versuchen eine Breite von etwa 1 mm und eine Länge von etwa 3 mm. Ob die Richtung und Form des Strahles den zu stellenden Forderungen genügt, wurde vor jeder Aufnahme in folgender Weise festgestellt. An die Stelle des Spaltes, d. h. in dessen Ebene, wurde eine photographische Platte gesetzt, auf welcher bei sonst unveränderten Versuchsbedingungen nun der ganze Strahl abgebildet wurde; es mußte dann das Bild des Strahles ein einfacher gerader Streifen von gleichmäßiger Schwärzung sein bzw. er durfte von diesem idealen Bild nur so wenig abweichen, daß die daraus resultierenden nun leicht abzuschätzenden Fehler nicht bedenklich sein konnten.

Das Schaltungsschema ist in der Fig. 1 gezeichnet, die ohne weiteres verständlich ist. Das Entladepotential (zwischen  $A$  und  $K$ )

Fig. 1.



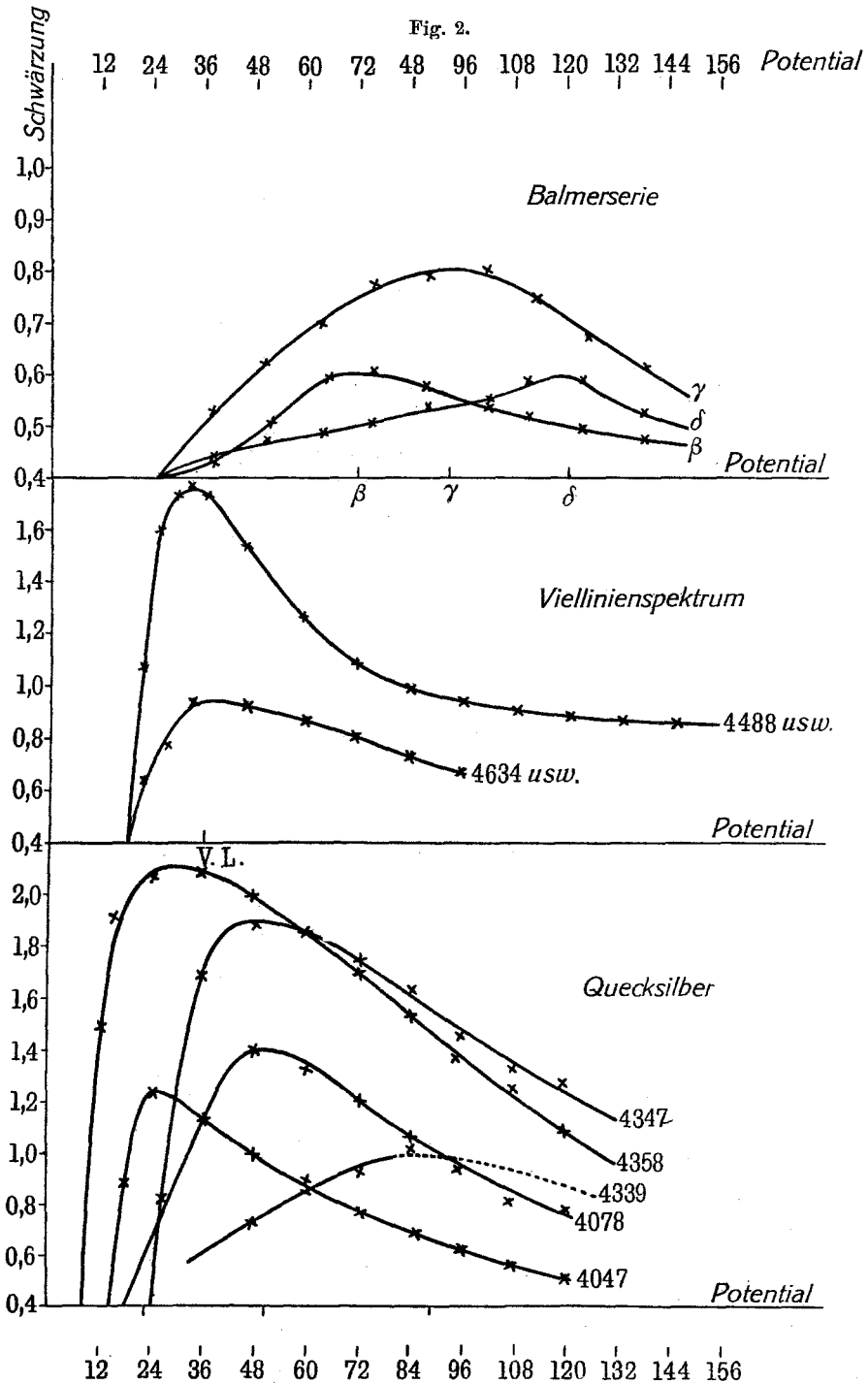
betrug 230 Volt, die Potentialdifferenz zwischen den Enden  $A$  und  $K'$  des gegengeschalteten Feldes 310 Volt, beide auf etwa 1 Volt genau gemessen und konstant; die Stromstärke zwischen  $A$  und  $K$  war von der Größenordnung  $10^{-4}$  Amp., die zwischen  $K$  und  $K'$  sehr viel geringer. Der Druck durfte nicht zu hoch gewählt werden, so daß der Strahl nicht diffus und eine selbständige Entladung zwischen  $K$  und  $K'$  nicht sichtbar war, er durfte aber andererseits nicht zu tief sein,

um die Emission im Wege des Strahles nicht zu gering werden zu lassen; wir wählten nach diesen Bedingungen durch Probieren einen Druck von etwa 0,003 mm Hg, welcher nach der Strömungsmethode konstant gehalten wurde. Wichtig war die richtige Wahl des Druckes auch zur Vermeidung einer Störung des von Elektronenanregung herührenden Leuchtens durch die Kanalstrahlen, die sich natürlich stets auf dem Wege des Strahles bilden und zur Antikathode  $K'$  gehen. Wir haben weder auf den Aufnahmen noch mit dem Auge etwas davon bemerkt. (Nur im Stickstoff, den wir gelegentlich untersuchten, scheinen die negativen Banden auch von den Kanalstrahlen unter unseren Versuchsbedingungen in störender Intensität emittiert zu werden.) Untersucht wurde vorerst nur Wasserstoff, der elektrolytisch hergestellt, sorgfältig getrocknet und durch dauernde Kühlung

mit fester Kohlensäure in Äther weitgehend von Quecksilberdampf befreit war. Zur Untersuchung der Quecksilberlinien genügte es, einfach die Kühlung zu entfernen. Zur Abbildung auf den Spalt des bereits früher beschriebenen lichtstarken Einprismenspektrographen diente ein Zeißscher Tessar 1:3, für die Aufnahmen Hauff Extra-rapidplatten. Die Expositionszeiten lagen zwischen etwa 1 und 12 Stunden und wurden so gewählt, daß die Schwärzungen der zu untersuchenden Linien möglichst im Gebiet der normalen Schwärzung lagen. Da wir es als unsere erste Aufgabe betrachteten, die Anregungsfunktionen der verschiedenen Frequenzen miteinander bezüglich ihres charakteristischen Verlaufes zu vergleichen, war es vor allem wichtig, die zu vergleichenden Frequenzen auf derselben Platte untersuchen zu können, da dann die durch die Feldverzerrung hereinkommenden Fehler keine Rolle spielen. Da es natürlich nicht möglich ist, zugleich alle Frequenzen für alle Geschwindigkeiten im Gebiet der normalen Schwärzung zu erhalten, mußten wir freilich auf eine strenge Erfüllung dieser Forderung verzichten und mitunter einen geeigneten Mittelweg einschlagen. Wo aber dann, wie dies bei spektroskopischen Arbeiten oft erforderlich ist, verschiedene Aufnahmen zur Erzielung eines Resultates kombiniert wurden, geschah der Anschluß der einen an die andere stets mit Hilfe einer im Gebiet normaler Schwärzung liegenden Frequenz.

3. Wir geben zunächst aus unserem Material die Schwärzungskurven in Auswahl wieder (Fig. 2), die wir zu eindeutigen Schlüssen verwerten konnten. Sie erhalten die Schwärzung als Funktion der Elektronengeschwindigkeiten in Volt, und zwar unter Zugrundelegung eines linearen Feldverlaufes im verzögernden Felde. Dabei ist folgendes zu beachten. Der Maßstab der Potentialskala auf dem Photogramme ist zwar ohne weiteres gegeben durch die gesamte Potentialdifferenz des verzögernden Feldes und die geometrisch optischen Verhältnisse der Abbildung, dagegen ist die Lage des Nullpunktes der Skala, welcher dem Umkehrpunkt des Strahles im Felde entspricht, zunächst nicht bekannt. Wir haben ihn stets festgelegt nach dem Anregungspotential von Hg 4358, das zu 8 Volt angenommen wurde, und dessen entsprechender Punkt auf den Photogrammen mit großer Schärfe festgelegt werden konnte. Wie die Figur zeigt, erheben sich die Schwärzungskurven beim Anregungspotential einer Frequenz aus dem Plattenschleier von der Schwärzung 0,4 ziemlich steil und erlauben, die der ersten Anregung entsprechenden Punkte mit befriedigender Genauigkeit zu bestimmen. Hg 4358 wählten wir deshalb zu dieser Bestimmung, weil das Anregungspotential dieser Linie klein ist, als

Fig. 2.



hinreichend genau bekannt gelten kann und weil diese Linie auf allen Aufnahmen herauskam.

Die Diskussion der Schwärzungskurven führt nun zu den folgenden Resultaten, wenn wir zunächst nur qualitative Angaben machen, die von der Feldverzerrung nicht berührt werden und quantitative absichtlich beiseite lassen. 1. Wasserstoff. Untersucht wurde die Balmerreihe und das Viellinienspektrum. Zunächst ist zu bemerken, daß die Maxima der Anregungsfunktionen der Balmerlinien bei wesentlich höheren Geschwindigkeiten liegen als die der Viellinien. Die Balmerlinien untereinander ( $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$ ) zeigen wieder deutliche Unterschiede insofern, als das Maximum mit steigender Gliednummer nach höheren Geschwindigkeiten rückt. Die Maxima der Viellinien dagegen liegen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen unserer Messung bei derselben Geschwindigkeit. Was die Steilheit des Anstieges und Abfalles betrifft, so ergibt sich die des Anstieges ohne weiteres aus den Anregungspotentialen und der Lage der Maxima; sie ist für die Viellinien untereinander dieselbe, nimmt jedoch für die Balmerlinien mit steigender Gliednummer ab. Für die Steilheit des Abfalles sind bei den Balmerlinien noch keine einfachen Gesetzmäßigkeiten anzugeben, dagegen scheint eine solche zu bestehen für die Viellinien. Diese zerfallen nämlich in zwei Gruppen, in solche, bei denen die Anregungsfunktion nach dem Maximum steil abfällt, dieses also scharf ausgeprägt ist, und in solche, bei welchen Abfall und Maximum deutlich flacher gestaltet sind. Zu der ersten Gruppe gehören von den von uns untersuchten Linien 4618, 4503, 4488, 4467 und 4447, zu der zweiten Gruppe 4634, 4070, 4067. Es ist nun auffallend, daß alle zur ersten Gruppe (mit steilem Abfall) gehörenden Linien nach Angabe von Stark<sup>1)</sup> eine Aufspaltung im elektrischen Felde zeigen (elektrisch empfindliche Linien), während die Linien der zweiten Gruppe (mit flachem Abfall) keine Aufspaltung ergeben haben (elektrisch unempfindliche Linien). Eine Ausnahme von dieser Regel macht nur die Linie 4618 und es ist nun auch hier bemerkenswert, daß gerade diese eine Linie auch in anderer Beziehung eine Sonderstellung einnimmt<sup>1)</sup>. 2. Quecksilber. Ordnen wir die Linien nach der Lage der Maxima ihrer Anregungsfunktionen im Sinne wachsender Geschwindigkeiten, so erhalten wir die Reihenfolge 4358—4047, 4347—4078, 4339. Daß dieser eine tiefere Gesetzmäßigkeit zugrunde liegt, erkennt man aus der folgenden Tabelle; welche die Zuordnung

<sup>1)</sup> J. Stark, Elektr. Analyse chem. Atome, S. 75 ff.

der genannten Linien zu ihren Teilspektren und die Träger enthält, welche Stark ihnen zuweist. Dabei mag es vorerst noch gleichgültig sein, inwieweit die Wertigkeiten der Träger absolut richtig sind; die Tabelle gibt aber jedenfalls eine richtige relative Folge der Trägerwertigkeit, so daß wir zu dem Ergebnis kommen, daß das Maximum der Anregungsfunktion bei umso höheren Geschwindigkeiten liegt, je höherwertig der Träger ist.

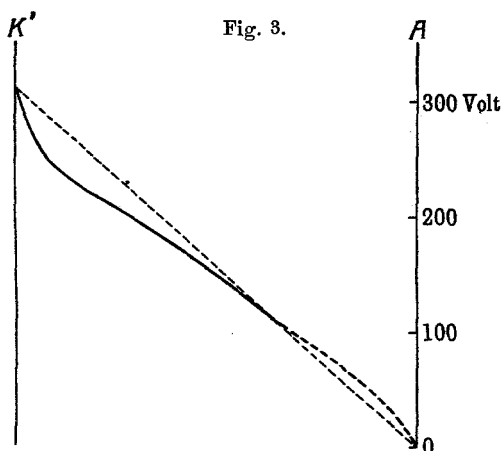
4358	Trpl. 2 <i>N S</i>	Hg <sup>++</sup>
4047	Trpl. 2 <i>N S</i>	Hg <sup>++</sup>
4347	Einf. L. <i>H. S.</i>	Hg <sup>+++</sup>
4078	L.-Spektr.	Hg <sup>+++</sup>
4339	L.-Spektr.	hochwertige Träger

Anschließend sei noch bemerkt, daß die Maxima aller Hg-Linien (vielleicht mit Ausnahme der hochwertigen Linien, zu denen 4339 gehört) vor denen der Balmerlinien  $H_\beta$  bis  $H_\delta$  liegen und daß sich Hg 4358 und 4047 durch ein besonders scharf ausgeprägtes Maximum auszeichnen.

4. Man wird nun naturgemäß wünschen, diese relativen Angaben quantitativer zu gestalten durch eine wenigstens angenäherte Ermittlung der den Maximis zukommenden Elektronengeschwindigkeiten. Dazu ist es notwendig, sich ein Urteil über die Genauigkeit der den Schwärzungskurven auf Fig. 2 zugrundegelegten linear interpolierten Potentialskala zu verschaffen, d. h. die Abweichung der in ihr verzeichneten Potentialwerte von den wahren Werten festzustellen. Wir haben nun versucht, in folgender Weise einen Einblick in die wahren Feldverhältnisse zu gewinnen. Es wurden Strahlen von bekannter Geschwindigkeit in das verzögernde Feld hineingeschossen und jeweils die Lage des Umkehrpunktes festgestellt, es wurde also sozusagen das Feld durch den Umkehrpunkt der Strahlen abgetastet. Die dabei stillschweigend gemachte Voraussetzung, daß der Feldverlauf durch die wechselnde Lage des Umkehrpunktes und eine Änderung der Stromstärke der Strahlen selbst nicht verändert wird, ist zwar sicher nicht in Strenge erfüllt; man wird aber immerhin einen recht brauchbaren Überblick über die Sachlage nach dieser Methode erhalten. Experimentell wurden die genannten Messungen in einfachster Weise so durchgeführt, daß der Strahl durch ein Tessar auf eine photographische Platte abgebildet und auf dem so erhaltenen Bilde des Strahles direkt die Lage des Umkehrpunktes ausgemessen wurde. Dabei ist zu beachten, daß das leuchtende und photographisch wirksame Ende des Strahles nicht mit dem wirklichen Umkehrpunkt zusammenfällt, sondern um 8 Volt unterhalb desselben liegt; denn da



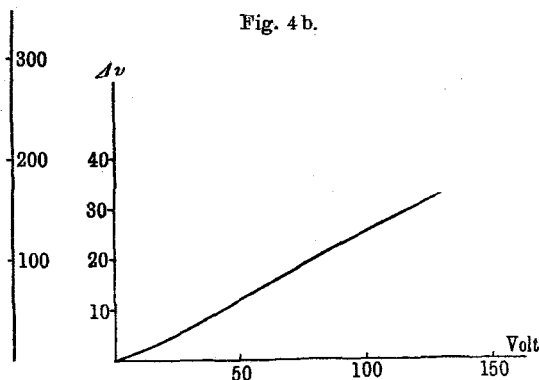
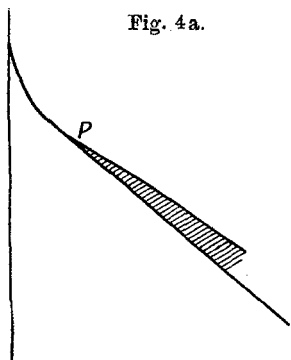
wir bei diesen Versuchen absichtlich ohne Kühlung arbeiteten und demgemäß am Ende des Strahles das grüne Quecksilberleuchten<sup>1)</sup> deutlich sichtbar war, wird man das leuchtende Ende des Strahles mit dem Emissionsbeginn der Quecksilberlinie 4358 identifizieren müssen. Die Fig. 3 gibt eine auf diesem Wege erhaltene Kurve für den Verlauf des verzögernden Feldes, der, wie man sieht, qualitativ durchaus mit dem theoretisch zu erwartenden übereinstimmt. Die Differenzen zwischen dem idealen linearen und dem wahren Verlauf sind in den Randzonen recht bedeutend und betragen im Maximum etwa 45 Volt. Um nun daraus eine Korrektur der in den Schwärzungskurven benutzten Potentialskala zu erhalten, kann man folgendermaßen



vorgehen. Bei unseren Aufnahmen benutzten wir bei demselben verzögernden Felde einen Strahl von 230 Volt Geschwindigkeit. Der Umkehrpunkt des Strahles liegt also in dem Punkt *P* der Feldkurve (Fig. 4a), welcher dem Potentialwert 230 entspricht. Durch diesen Punkt müssen wir also eine Gerade parallel dem idealen linearen Feldverlauf legen und auf dieser neuen linearen Skala die Potentiale eintragen; dann können wir aus der schraffierten Fläche ohne weiteres zu jedem Wert der in den Schwärzungskurven benutzten Skala die Differenz  $\Delta v$  gegen den entsprechenden wahren Wert abnehmen. Die so erhaltenen  $\Delta v$ -Werte sind in Fig. 4b konstruiert und geben nun direkt die Korrektur, welche an den Potentialwerten der Schwärzungskurven anzubringen sind. Man müßte nun natürlich zu jeder Spektralaufnahme eine solche Korrekturkurve aufnehmen, da der Verlauf

<sup>1)</sup> E. Gehrcke u. R. Seeliger, Verh. d. D. Phys. Ges. 14, 335, 1912.

des verzögernden Feldes — wie dies auch die von den verschiedenen Platten erhaltenen Schwärzungskurven zeigten — von Fall zu Fall sich stets etwas ändert. • Achtet man aber, wie wir dies stets getan haben, auf möglichste Konstanz aller Versuchsbedingungen, so wird man immerhin zu einer ersten Orientierung über die Absolutwerte der Potentiale bereits auf Grund einer solchen Korrektionskurve



kommen können. Wir geben im folgenden die korrigierten Geschwindigkeiten in Volt, welche zu den Maximis der Anregungsfunktionen gehören.

Balmerserie . . . . .	H $\beta$ 90	H $\gamma$ 120	H $\delta$ 150
Viellinien . . . . .	40		
Hg 4358, 4047 . . . . .	30		
Hg 4347, 4078 . . . . .	60		
Hg 4339 . . . . .	> 80		

Die Zahlen sind vermutlich alle etwas zu hoch, insbesondere die für die Quecksilberlinien geltenden. Jedenfalls wollen wir sie nur als vorläufige betrachten.

In einer zweiten folgenden Arbeit werden wir das Material durch die Untersuchung der Heliumspektren vervollständigen und nach der quantitativen Seite, zum Teil nach einer anderen Methode, weiter verfolgen. Bis dahin seien auch die naheliegenden theoretischen Überlegungen zurückgestellt. Für die Zuwendung von Mitteln, aus denen ein Teil der hier benutzten Apparate beschafft werden konnte, möchten wir schon hier dem Kuratorium der Jagorstiftung und der Bayerischen Akademie der Wissenschaften unseren besten Dank aussprechen. Ebenso sind wir Herrn Stark für die Überlassung der Institutsmittel zu großem Dank verpflichtet.

Greifswald, März 1920.