

14C

22
41

RÖNTGENSPECTRA EN DE ATOOM-
THEORIE VAN BOHR.

C
56

41

D. COSTER.

RÖNTGENSPECTRA EN DE ATOOM-THEORIE VAN BOHR.

RÖNTGENSPECTRA EN DE ATOOM- THEORIE VAN BOHR.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE
RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DEN
RECTOR-MAGNIFICUS DR. C. SNOUCK HURGRONJE,
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN
EN WIJSBEGEERTE, VOOR DE FACULTEIT DER
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP
MAANDAG 3 JULI 1922 DES NAMIDDAGS TE 3 URE

DOOR

DIRK COSTER,

GEBOREN TE AMSTERDAM.

BOEK- EN STEENDRUKKERIJ EDUARD IJDO — LEIDEN.

LEIDEN. — EDUARD IJDO. — 1922.

Vele en velerlei zijn de verplichtingen, die ik gevoel en gaarne gebruik ik deze gelegenheid hiervoor mijn erkentelijkheid uit te spreken.

Allereerst geldt dit haar, die mij mijn studie te Leiden mogelijk maakte en wier vriendschap en belangstelling van onschatbare waarde voor mij geweest zijn.

Aan de hoogleeraren der wis- en natuurkundige faculteit met wie ik gedurende mijn studietijd te Leiden in aanraking kwam heb ik groote verplichtingen, zoowel voor wat ik hun, wat mijn wetenschappelijke vorming betreft, te danken heb als voor de persoonlijke belangstelling die ik meermalen van hen mocht ondervinden. In de eerste plaats denk ik hierbij aan mijn promotor Prof. EHRENFEST, wiens voorbeeld en vriendschap van beslissenden invloed op mijn leven geweest zijn. Het is wel nauwelijks noodig hier uiting te geven aan de bewondering en dankbaarheid die ik gevoel voor de wijze, waarop Prof. EHRENFEST de wetenschap voor zijn leerlingen tot een levende werkelijkheid weet te maken.

De tijd, dien ik onder leiding van de hoogleeraren L. H. SIERTSEMA en W. J. DE HAAS als assistent in de natuurkunde aan de technische hoogeschool heb mogen werkzaam zijn, zal bij mij steeds in aangename herinnering voortleven en niet licht zal ik vergeten, hoe Prof. W. J. DE HAAS mijn belangstelling voor de experimenteele natuurkunde heeft weten te wekken.

Het College van Curatoren der Leidsche Universiteit stelde mij, door mij eenige malen een toelage uit het fonds

VOLLENHOVEN te verleenen, in staat mijn studie in het buitenland voort te zetten. Voor hun vertrouwen en hun belangstelling in mij en mijn werk betuig ik den Curatoren hier mijn innigen dank.

Indien de resultaten in dit proefschrift meegedeeld van eenig belang mochten blijken voor de theorie van de structuur van het atoom, zoo dank ik dit in de eerste plaats aan de voorlichting en steun, die ik van mijn leermeesters in Scandinavië, Prof. M. SIEGBAHN en Prof. N. BOHR heb mogen ondervinden. De tijd, dien ik in het natuurkundig laboratorium te Lund heb mogen doorbrengen en de vriendschap, mij door Prof. SIEGBAHN betoond, zullen voor mij onvergetelijk blijven. Het is een zeer bijzonder voorrecht voor mij, dat ik in de toekomst nog eenigen tijd onder onmiddellijke leiding van Prof. BOHR zal mogen werken.

*„Self-kindled every atom glows
And hints the future which it owes”.*

Dit proefschrift geeft een beknopte bespreking van eenige resultaten der röntgenspectroscopie, speciaal voorzover zij betrekking hebben op BOHR's theorie.

Het is geschreven in nauwe aansluiting aan het werk door den schrijver in het röntgenlaboratorium van Professor SIEGBAHN te Lund verricht. Voor de experimenteele gegevens en numerieke resultaten van bedoeld werk moet naar artikelen in verschillende tijdschriften verwezen worden. Naar een harmonisch geheel is hier niet in de eerste plaats gestreefd. Op enkele plaatsen, waar — naar mij gebleken is — voor den lezer moeilijkheden zouden kunnen rijzen, is een of ander punt een weinig uitvoeriger besproken, dan overigens in een overzicht als dit gerechtvaardigd zou zijn. Andere op zichzelf veelal belangrijke kwesties zijn hier slechts even aangestipt, aangezien een uitvoerige bespreking in bijgaand Engelsch artikel te vinden is.

Een lijst der bovenbedoelde tijdschrift-artikelen volgt hier onder. De Romeinsche cijfers geven tevens aan, hoe zij in den vervolge geciteerd worden.

- I. Zeitschrift f. Physik 4, p. 178, 1921.
- II. „ „ „ 5, p. 139, 1921.
- III. „ „ „ 6, p. 185, 1921.
- IV. Comptes Rendus 172, p. 1176, 1921.
- V. „ „ 173, p. 77, 1921,
- VI. „ „ 174, p. 378, 1922.
- VII. Physica, Nederlandsch tijdschrift voor natuurkunde 1, p. 322, 1921.
- VIII. Physical Review 18, p. 218, 1921.
- IX. „ „ 19, p. 20, 1922.
- X. Archives Néerlandaises Série III A 6, p. 76, 1922.
- XI. Phil. Mag. 43, p. 1070, 1922 (gaat hierbij).
- XII. „ „ (nog niet verschenen).

Inleiding.

§ 1. Reeds de eerste en fundamenteele onderzoekingen van MOSELEY brachten duidelijk aan het licht, dat het karakteristieke röntgenspectrum een betrekkelijk eenvoudige structuur bezit. In tegenstelling tot de optische spectra vertoonen de röntgenspectra der verschillende elementen een verregaande analogie, terwijl van een periodiciteit in eigenschappen, welke in het zichtbare spectrum nog duidelijk aan den dag treedt, hier geen sprake is.

De gemeten lijnen laten zich in verschillende groepen of seriën indeelen: door MOSELEY werd reeds een K- en L-serie vastgesteld, hiervan hebben de lijnen der L-serie een aanmerkelijk grootere golflengte dan die der K-serie. Door SIEGBAHN werd later voor de zwaarste elementen het bestaan bewezen eener derde serie: de M-serie, van nog grootere golflengte dan de L-serie, terwijl DOLEJSEK onlangs in het laboratorium te Lund eenige lijnen bij de elementen Bi, Th en U gevonden heeft, welke zonder twijfel tot de N-serie gerekend moeten worden.

§ 2. De röntgenspectra zijn voor vele elementen reeds door verschillende onderzoekers min of meer systematisch uitgemeten, het leeuwendeel van dit werk is door Prof. SIEGBAHN en zijn school verricht. Door SIEGBAHN zijn de lijnen, welke tot eenzelfde serie behooren, weer onderverdeeld in groepen, die naar afnemende golflengte gerangschikt en met α , β , γ aangeduid worden. Binnen elke groep zijn oorspronkelijk de lijnen naar afnemende intensiteit genummerd; zoo had men in de L-serie β_1 , β_2 tot β_5 , waarbij dus aangenomen werd dat β_1

intensiever was dan β_2 , deze weer intensiever dan β_3 , enz. Gedurende mijn onderzoekingen der L-serie heb ik een groot aantal nieuwe lijnen kunnen constateeren en deze in aansluiting aan SIEGBAHN's nomenclatuur verder genummerd. Aangezien gebleken is, dat er in de relatieve intensiteit van vele lijnen bij verschillende elementen groote veranderingen optreden en bij geen enkel element alle lijnen tegelijkertijd gevonden worden, geeft de door mij gevolgde nummering meer de chronologische volgorde der ontdekking der lijnen, dan dat zij iets omtrent de intensiteit der lijnen zou te kennen geven. Een groot voordeel van SIEGBAHN's nomenclatuur is, dat zij de identificatie van een röntgenspectrogram zeer vergemakkelijkt; een nadeel evenwel is, dat de verdeling in α -, β - en γ -groep zuiver formeel is en niets met de ontstaanswijze der lijnen te maken heeft. Het komt mij voor, dat de nomenclatuur die door SOMMERFELD wordt voorgestaan evenmin rationeel is als die van SIEGBAHN en daarentegen de praktische voordeelen van de laatste mist. Over de mogelijkheid eener rationeële nomenclatuur zal verderop gesproken worden.

§ 3. Het kost in den regel weinig moeite een lijn op de röntgenfotografieën der verschillende elementen te vervolgen. Hierbij helpt ons in de eerste plaats de frequentieregel van MOSELEY, welke zegt, dat de frequentie van een bepaalde lijn bij benadering evenredig is aan het kwadraat van de effectieve lading der kern¹⁾. In de tweede plaats geven de relatieve intensiteiten der verschillende lijnen en soms ook haar gedaanten aanwijzingen bij het klassificeeren. In sommige gevallen evenwel is het ontcijferen van röntgenspectrogrammen een waar probleem

¹⁾ Hieronder verstaat men de lading der kern, verminderd met een grootheid, welke voor verschillende lijnen varieert, maar voor eenzelfde lijn dezelfde is bij verschillende elementen.

(zie bijv. XII), voor welks oplossing slechts een theoretisch inzicht in de ontstaanswijze der verschillende lijnen een sleutel geven kan.

§ 4. Wil men trachten uit de experimenteele gegevens ons door de röntgenspectroscopie verschaft eenige nadere conclusies te trekken met betrekking tot de constitutie van het atoom, dan dient men zich, zooals wel vanzelf spreekt, op het standpunt van de theorie van BOHR te stellen. Deze theorie gaat uit van de volgende hypothesen:

- 1°. Er zijn bepaalde toestanden waarin het atoom verkeeren kan zonder uitstraling van energie. Deze toestanden noemt BOHR „stationnair”. Het atoom kan slechts energie opnemen of afgeven door een overgang van één stationnairen toestand in een anderen.
- 2°. De frequentie van de straling door het atoom uitgezonden (respectievelijk geabsorbeerd) bij overgang van één toestand in een anderen wordt bepaald door de volgende vergelijking

$$h\nu = E_1 - E_2 \dots\dots\dots (1),$$

hierin is E_1 de energie van het atoom voor de emissie (resp. na de absorptie), E_2 die na de emissie (resp. voor de absorptie), h is de konstante van PLANCK.

Het komt er dus vooreerst op aan uit de experimenteel gemeten frequenties der röntgenspectraallijnen de energietoestanden van het atoom te bepalen en deze toestanden zoo mogelijk te classificeeren.

Hierbij kan men zich laten leiden door de volgende overwegingen, welke reeds in BOHR's eerste verhandelingen in de kern aanwezig zijn en later speciaal door KOSSEL zijn uitgewerkt. De electronen welke tot een bepaald atoom behooren zijn om de kern gegroepeerd in verschillende op zichzelf een geheel vormende „schalen”, welke men

in aansluiting aan BARKLA's en MOSELEY's terminologie K-, L-, M- enz. schaal noemen kan. Een bepaalde lijn uit het röntgenspectrum, bijv. de lijn $K\alpha_1$, wordt uitgezonden als eerst een electron uit de K-schaal geheel naar den buitenkant van het atoom verwijderd is en daarna een electron uit de L-schaal de leegte plaats in de K-schaal inneemt. Het eerste gedeelte van dit proces gaat gepaard met absorptie van energie. Deze energie kan ontnomen worden aan een kathodestraal van groote snelheid, welke in het atoom doordringt of zij kan geabsorbeerd worden in den vorm van stralingsenergie van een frequentie welke voldoet aan vergelijking (1). Het tweede gedeelte van het proces gaat gepaard met emissie van stralingsenergie van een frequentie, welke volgens vergelijking (1) gevonden wordt en die in het boven gegeven concrete geval de frequentie van de lijn $K\alpha_1$ zou voorstellen. Deze opvatting geeft ons tegelijkertijd een verklaring van de volgende verschijnselen:

- 1°. De emissielijnen in het röntgenspectrum komen niet tegelijkertijd voor als absorptielijnen; een verhoogde absorptie treedt pas op voor een frequentiegebied, dat aan de eene zijde scherp begrensd wordt door een minimumfrequentie (absorptiekant), welke beantwoordt aan de energie welke noodig is om een electron uit een bepaalde schaal naar den buitenkant van het atoom te verwijderen.
- 2°. Voor de minimumspanning, die noodig is om het anticathodemateriaal een bepaalde lijn te doen emitteeren, geldt *niet* EINSTEIN's relatie: $h\nu_1 = eV_1$ (hierin is ν_1 de frequentie van de betreffende lijn, e is de lading van het electron, V_1 is de minimumspanning). De lijnen, die tot een serie behooren, treden pas op als de spanning beantwoordt aan de frequentie van den bij die lijnen behoorenden absorptiekant.

§ 5. Stelt men ter vereenvoudiging de energie van het normale atoom gelijk 0, dan beantwoordt de frequentie van een absorptiekant aan de energie van een atoom, waarvan één electron naar het oneindige verwijderd is. Men zou deze energie ook gevoegelijk de bindingsenergie van het betreffende electron kunnen noemen. De frequen-



ties van de emissielijnen beantwoorden aan het verschil van twee zoodanige energieën. Bijgaand diagram geeft een volledig schema van de energietoestanden van het atoom, dat één electron verloren heeft en wel speciaal, zooals we ons die voor het edelgas niton (68) te denken hebben.

Door weglating van de niveaux, die door één breede streep gekenmerkt zijn, en de bij deze niveaux behorende

lijnen verkrijgt men het niveauschema voor xenon (54). De niveaux, die door twee strepen gekenmerkt zijn, vallen weg tusschen xenon (54) en krypton (36). Dit schema berust op de metingen van de röntgenspectra der elementen, welke de genoemde edelgassen in het periodiek systeem volgen of er aan voorafgaan. Uit een schema als dit laten zich onmiddellijk vele eenvoudige relaties afleiden, die tusschen de frequenties der lijnen onderling en tusschen deze en de frequenties der absorptiekanten bestaan moeten. Het empirische materiaal geeft ons de mogelijkheid vele van deze relaties bij een groot aantal elementen op de proef te stellen. Tot nog toe blijken zij alle binnen de foutengrenzen geldig te zijn. Er zij hier terloops op gewezen, dat de z.g. combinatiedefecten, die indertijd door SOMMERFELD in de theorie der röntgenspectra zijn ingevoerd en die geheel tegen den geest van BOHR's theorie indruischen, in werkelijkheid niet bestaan.

Voor een verdere bespreking van dit schema en de door mij geformuleerde selectieregels moet ik verwijzen naar II, III, VII, X, XI en XII. Hier wil ik mij beperken tot eenige opmerkingen in verband met BOHR's theorie.

Opmerkingen in verband met BOHR's theorie.

§ 6. Uit een vergelijking van het boven gegeven diagram en een schema, zooals dit door BOHR voor de verschillende electronengroepen der edelgassen gegeven is (vergelijk XI p. 1072) blijkt, dat de verschillende niveaux die in het energieschema optreden, door dezelfde quantumgetallen worden gekarakteriseerd als de ondergroepen der verschillende electronenschalen bij BOHR. In den regel corresponderen evenwel met elke ondergroep van electronen twee energieniveaux, welke in het schema met *a* en *b* zijn aangeduid. Dit wijst er op, dat de bindingsenergie der electronen van de betreffende ondergroep niet enkel-

voudig bepaald, maar tweewaardig is. Dit is daaraan toe te schrijven, dat, wanneer één electron uit een ondergroep verwijderd is, de overgeblevene zich op meer dan één wijze tot een stationnairen toestand rangschikken kunnen.

Nu blijkt uit het röntgenspectrum, dat er twee mogelijkheden zijn. De twee niveaux, welke met eenzelfde ondergroep van electronen correspondeeren, vormen een afschermingsdoublet, d.w.z. het energieverval tusschen deze beide niveaux is voor de verschillende elementen evenredig met de effectieve lading van de kern. Dit is juist wat men moet verwachten, als men aanneemt, dat dit energieverval alleen aan een verschil in configuratie te danken is.

Eenigszins verrassend op het eerste gezicht evenwel is het feit, dat twee op elkaar volgende *a*-niveaux of *b*-niveaux van dezelfde schaal een relativiteitsdoublet vormen, d.w.z. dat hun energieverval bij benadering met de 4^{de} macht van de effectieve kernlading aangroeit, zooals men moet verwachten, als men aanneemt, dat er een verregaande analogie bestaat tusschen den oorsprong van deze doubletten en de detailstructuur in het waterstofspectrum volgens SOMMERFELD's relativistische theorie¹⁾. Dit impliceert evenwel, dat de afscherming voor twee dergelijke niveaux in eerste benadering dezelfde zijn zou. Hiervan kan men de theoretische evidentie op het huidige standpunt van BOHR's theorie niet inzien. Het is evenwel waarschijnlijk, dat deze omstandigheid evenals het feit, dat een ondergroep van electronen tot hoogstens twee energieniveaux aanleiding geven kan, ten nauwste samenhangt met het innige verband, dat er tusschen de bewegingen

¹⁾ Aan den anderen kant moet men niet vergeten, dat juist het systematisch optreden van de relativiteitsdoubletten ons een sterk argument levert ten gunste van de wijze waarop in het schema de niveaux van quantumsymbolen zijn voorzien.

van de electronen van dezelfde schaal schijnt te bestaan.

In schoone harmonie met de grondgedachte van BOHR's theorie is het feit, dat een ondergroep van electronen, die de meest losgebondene van een schaal is, slechts tot één niveau in het schema aanleiding geeft. Immers de verwijdering van een electron uit de desbetreffende ondergroep is het omgekeerde van den opbouw van de schaal, welke ook op volkomen bepaalde wijze tot stand komt.

Ook van den selectieregel, dat elke lijn in het röntgenspectrum beantwoordt aan een overgang van een *a*- naar een *b*-niveau of omgekeerd van een *b*- naar een *a*-niveau, laat zich nog geen physische verklaring geven. Het ligt voor de hand te vermoeden dat de indeeling in *a*- en *b*-niveaux samenhangt met de quantiseering van het totale impulsmoment van het atoom (vergelijk VII).

§ 7. Het is mij verder ook gelukt de veranderingen in het niveauschema, die optreden wanneer men van niton naar lichtere elementen overgaat, empirisch vast te stellen. Zooals uit een uitvoerige bespreking der resultaten in XI en XII blijkt, zijn deze in fraaie overeenstemming met BOHR's theorie, een overeenstemming welke nog verheugender wordt, als men bedenkt dat het niet in de eerste plaats de röntgenspectroscopie geweest is, welke BOHR de bouwstoffen voor zijn theorie geleverd heeft. Voor meer bijzonderheden zij naar XI en XII verwezen, slechts het volgende punt zou ik hier nog even onder oogen willen zien.

Voor het edelgas argon (18) bestaat de M-schaal uit 8 electronen en wel een ondergroep van vier 3_1 -electronen en een ondergroep van vier 3_2 -electronen. Het volgend electron dat in K (19) gebonden wordt is een 4_1 -electron, dat voor dit element aan een sterkere binding beantwoordt dan een 3_3 -electron. Dat het 4_1 -electron voor K sterker gebonden is dan een electron in een 3_3 -baan is daaraan toe te schrijven, dat het 4_1 -electron gedurende

zijn omloop geheel in de banen der binnenste electronen doordringt en de afscherming voor dit electron dus veel kleiner is dan voor een electron in een 3_s -baan. Voor elementen met grootere kernlading dan kalium, heeft deze afscherming een relatief steeds kleiner wordenden invloed en reeds in scandium ontmoeten we een element waar een electron in een 3_s -baan iets vaster gebonden is dan het 4_1 -electron¹⁾. Van af Sc krijgen we dan een reeks elementen, waar de inwendige M-schaal verder opgebouwd wordt. We moeten verwachten, dat voor deze elementen de binding van de 3_s -electronen van dezelfde orde van grootte is als die van het 4_1 -electron. Eerst daar waar de M-schaal volledig geworden is, begint de bindingsenergie van het 3_s -electron zich met toenemend atoomnummer steeds meer van die van het 4_1 -electron te onderscheiden en wel beantwoordt voor deze elementen het 3_s -electron aan een vastere binding dan het 4_1 -electron. Hetzelfde geldt mutatis mutandis voor de andere plaatsen in het periodiek systeem waar een inwendige schaal gecompleteerd wordt. Het is nu werkelijk mogelijk dit met behulp van in de röntgenspectroscopie gewonnen gegevens te bevestigen. Zoo is voor Cu (29) en Zn (30) de som der frequenties van de lijnen $K\alpha_1$ en $L\alpha_1$ binnen de foutengrenzen gelijk aan de frequentie van $K\beta_2$ (vergelijk het diagram op blz. 6), hetgeen er op wijst dat voor deze elementen de bindingsenergie van het 3_s -electron nog zeer weinig verschilt van die van de 4-quantige electronen. Voor de elementen met hoger atoomnummer dan Zn openbaren zich hier evenwel verschillen welke snel met toenemend atoomgetal aangroeien.

Voor Ag (47) is de N-schaal voorloopig voltooid tot een schaal van 18 electronen. Zooals uit een vergelijking van den L_1 -absorptiekant en de lijn $L\beta_2$ voor dit element blijkt, is het 4_3 -electron hier gebonden met een energie van niet

¹⁾ N. BOHR, Zeitschrift f. Physik. 9, p. 1, 1922.

meer dan 10 volt, welke dus weinig verschilt van de bindingsenergie van het reeds aanwezige 5_1 -electron.

Hetzelfde blijkt ook uit een vergelijking der lijnen $L\beta_2$ en $L\beta_7$. Het frequentieverschil dezer lijnen geeft het energieverschil van het 4_3 - en het 5_1 -electron. Voor elementen beneden Ag zijn deze lijnen niet te scheiden, voor elementen zwaarder dan Ag verwijderen zij zich met stijgend atoomnummer snel van elkaar.

Voor de bindingsenergie van het 5_3 - en het 6_1 -electron bij Au (79), waar de 5-quantige schaal voorloopig voltooid is, geldt ongeveer hetzelfde, zooals blijkt uit een vergelijking van de frequenties van de lijn $L\beta_5$ en den absorptiekant L_1 voor dit element.

Een zeer bijzondere plaats in het periodiek systeem nemen de zeldzame aarden in. In deze elementen wordt volgens BOHR de N-schaal gecompleteerd van een schaal met zes 4_1 -, zes 4_2 - en zes 4_3 -electronen, tot een schaal met acht 4_1 -, acht 4_2 -, acht 4_3 - en acht 4_4 -electronen. Bij deze elementen bestaan ook al 5-quantige electronen en wel in een schaal welke reeds bij Xe (54) een voorloopige voltooiing bereikt heeft (een ondergroep van vier 5_1 - en een ondergroep van vier 5_2 -electronen). Buitendien zijn hier ook reeds 6-quantige electronen aanwezig.

De 4_4 -electronen geven zich in de röntgenspectra te kennen door het verschijnen der lijnen $M\alpha$ en $M\beta$. Deze lijnen zijn door STENSTRÖM nog voor Dy (66) geconstateerd. Het is evenwel zeer wel mogelijk en zelfs wel waarschijnlijk, dat zij nog voor eenige elementen met lager atoomnummer dan 66 gevonden kunnen worden. Men kan nu de bindingsenergie der 4_4 -electronen voor Dy schatten door de som der frequenties der lijnen $L\alpha_1$ en $M\alpha_1$ te vergelijken met de geïnterpoleerde waarde voor den L_1 -absorptiekant van hetzelfde element. Het blijkt nu, dat de bindingsenergie van het 4_4 -electron voor Dy van dezelfde orde van grootte is als die van het 6_1 -electron, terwijl een vergelijking met de frequentie van $L\beta_7$ leert

dat de bindingsenergie van het 5₁-electron hier — ook wanneer men de tweewaardigheid van deze grootheid in aanmerking neemt — aanmerkelijk groter is dan die van het 4₁-electron. Voor Ta en W schijnt echter het 4₁-electron reeds aanmerkelijk sterker gebonden te zijn dan de valentie-electronen.

§ 8. Het tijdpunt schijnt gekomen om tot een meer rationeele nomenclatuur der röntgenspectra over te gaan. Zooals ik reeds vroeger voorgesteld heb (III) zou men de röntgenlijnen naar haar eind- en beginniveaux kunnen benoemen, de lijnen $L\beta_3$ en $M\beta$ zouden bijv. respectievelijk L_3M_3 en M_2N_2 genoemd kunnen worden. De niveaux zijn hierbij in aansluiting bij wat SOMMERFELD indertijd voor de L- en de hoogste M-niveaux begonnen is van hooger naar lager gelegen niveaux genummerd. Men zou evenwel tot een logischer en meer afgesloten nomenclatuur komen, als men de nummering der niveaux juist in omgekeerde volgorde deed plaats grijpen. Aangezien een dergelijke verandering der nummering aanvankelijk tot verwarring aanleiding zou geven, heb ik gemeend niet alléén daartoe te mogen overgaan.

Over de satellieten der diagramlijnen en de detailstructuur der absorptiekanten.

§ 9. Terwijl men nu voor verreweg de meeste gemeten lijnen tot een tenminste ten deele bevredigende verklaring van haar ontstaanswijze gekomen is, blijven er nog altijd eenige lijnen over, die zich niet in zulke eenvoudige schema's laten voegen als dat van bladzijde 6, maar die toch min of meer systematisch bij meerdere elementen optreden. De meeste dezer lijnen liggen aan den harden ¹⁾

¹⁾ „Hard” beteekent hier: van kleinere golflengte; „zacht” beteekent van grootere golflengte.

kant van intensieve diagramlijnen, waarmee ze verbonden schijnen te zijn. Het verschil in frequentie van de diagramlijnen en haar harde satellieten varieert in den regel ongeveer lineair met de kernlading. Reeds in XI werd het vermoeden uitgesproken dat deze lijnen uitgezonden worden door een atoom, dat meer dan één electron verloren heeft. Een eenvoudige overweging leert, dat bij de regeneratie van een meervoudig geïoniseerd atoom een lijn ontstaat, welke aan den harden kant van een diagramlijn ligt, terwijl haar frequentieverschil met de laatste evenredig met de effectieve kernlading aangroeit.

Intusschen is een interessant artikel verschenen, dat zich speciaal met de satellieten van de diagramlijnen bezighoudt, van de hand van den heer WENTZEL (Annalen d. Physik 66, p. 437, 1921). In dit artikel is het WENTZEL gelukt, uitgaande van de boven aangegeven verklaring van het ontstaan der satellieten, rekenschap te geven van de eenvoudige relaties welke er tusschen de door HJALMAR gemeten satellieten van de lijn $K\alpha$ bestaan. Verder toont WENTZEL aan, dat in het algemeen de orde van grootte van het frequentieverschil tusschen de harde satellieten en de hoofdlijnen zóó is, als men theoretisch zou verwachten ¹⁾.

§ 10. Bij de verdere uitwerking zijner theorie en speciaal in dat gedeelte van zijn artikel, dat handelt over de detailstructuur der absorptiekanten, heeft WENTZEL echter een hypothese ingevoerd, die m.i. geheel onjuist

¹⁾ WENTZEL noemt de normale diagramlijnen „booglijnen” en de harde satellieten „vonklijnen”. De analogie tusschen de harde satellieten en de vonklijnen van het zichtbare spectrum is evenwel, zooals men licht inziet, zeer onvolkomen. In aansluiting aan BOHR zou ik daarom willen voorstellen het gewone röntgenspectrum, dat door een éénmaal geïoniseerd atoom wordt uitgestraald te noemen: spectrum van de 1ste orde; dat, hetwelk door een tweevoudig geïoniseerd atoom uitgestraald wordt: spectrum van de 2de orde, enz.

is. Het komt mij gewenscht voor op deze kwestie hier wat dieper in te gaan vanwege het groote belang, dat zij heeft voor onze kennis van de wetten, die de storing van het atoom gedurende de botsing met een electron van groote snelheid en de regeneratie van het gestoorde atoom, beheerschen.

Voor WENTZEL's verklaring van de detailstructuur der absorptiekanten is het van essentiële beteekenis aan te nemen, dat een tweevoudig geïoniseerd atoom zijn electronen successievelijk verloren heeft.

Een eenvoudige rekening leert, dat in dit geval de levensduur van het gestoorde atoom veel grooter zou moeten zijn, dan men overigens geneigd is om aan te nemen. Onder de gebruikelijke condities van het experiment wordt de anticathode per vlakke- en tijdseenheid door ongeveer 10^{18} electronen getroffen. Nu kan men zich de brandvlek met een net van quadraten zoodanig overdekt denken, dat gemiddeld per seconde één electron in elk kwadraat treft. Voor de zijden van deze quadraten vindt men dan $10-9$ c.m., een grootte van dezelfde orde van grootte als de uitbreiding van het atoom. Hieruit volgt dus, dat het tijdsverloop tusschen twee opeenvolgende ionisaties van hetzelfde atoom minstens van de orde van grootte van één seconde is¹⁾, zoodat men op het standpunt van WENTZEL's theorie gedwongen zou zijn aan te nemen, dat een atoom, hetwelk een electron uit één zijner binnenste schalen verloren heeft, gemiddeld langer dan één seconde in dezen toestand zou verblijven.

§ 11. Aangezien men volgens WENTZEL voor de emissie van het spectrum der 2^{de} orde met een samengestelde waarschijnlijkheid te doen heeft, moet men volgens dezen

¹⁾ Men moet hierbij niet vergeten, dat blijkens metingen van de intensiteit van röntgenstralen, slechts een klein gedeelte van de energie der kathodestralen in energie der röntgenstralen wordt omgezet.

schrijver verwachten dat de intensiteit van dit spectrum aangroeit met de 2^{de} macht van de intensiteit van het spectrum van de 1^{ste} orde (onder „intensiteit” heeft men hier natuurlijk te verstaan de per tijdseenheid uitgezonden energie). Ik heb getracht ter beoordeeling van deze vraag eenige experimentele gegevens te verkrijgen. Na eenige oriënteerende onderzoekingen werden vijf opnamen gemaakt van de lijn $L\alpha_1$ van zilver met haar satellieten onder de volgende verschillende omstandigheden:

	Spanning.	Stroom.	Exponeeringsduur.
Plaat 1.	9 mm. parallelvonk.	20 milliamp.	3 min.
„ 2.	8000 volt.	40 „	40 „
„ 3.	8000 „	10 „	80 „
„ 4.	4700 „	20 „	$2\frac{1}{2}$ uur.
„ 5.	9 mm. parallelvonk.	20 „	$1\frac{1}{2}$ min.

Tusschen plaat 1, 2 en 3 was geen noemenswaard onderscheid te zien. Er zij hier voor een goed begrip van het volgende opgemerkt, dat een gefotografeerde röntgenlijn een afbeelding is van een bepaald deel van de anticathode. De stralingsintensiteit, die gedurende het experiment deze lijn op de fotografische plaat wordt toegevoerd, is evenredig met het totale aantal atomen in het corresponderende deel van de anticathode, die in den aanvangstoestand verkeerden, welke voor het uitzenden van de betreffende lijn vereischt wordt. Nu is het in dit verband zeer moeilijk over de platen, die met verschillende spanning opgenomen werden, iets bepaalds te zeggen. Uit een vergelijking van plaat 1 en 3 volgt, dat bij de eerste de stralingsintensiteit ongeveer 25 maal zoo groot is als bij de tweede. Toch behoeft men hier — zelfs van uit het

standpunt van WENTZEL — geen verschuiving in de intensiteit van de lijnen van de eerste en die van de tweede orde te verwachten. Immers het is zeker, dat in geval 1 de kathodestralen in een dikkere laag van de anticathode doordringen dan in geval 3 en men zou zich zeer goed kunnen denken, dat de verhoogde emissie alleen dááaraan toe te schrijven was; en dat het aantal geïoniseerde atomen *per volume-eenheid*, dat in dit verband alleen van belang is, in beide gevallen ongeveer even groot was. Van meer gewicht is een vergelijking van plaat 2 en 3. Hier zou men volgens WENTZEL een verschil moeten verwachten, aangezien het waarschijnlijk is, dat in geval 3 het aantal geïoniseerde atomen per volume-eenheid half zoo groot was als in geval 2¹⁾. Dit zou volgens genoemden schrijver tot gevolg moeten hebben, dat bij plaat 3 de lijnen van de 2^{de} orde relatief zwakker zouden zijn, dan bij plaat 2. Een dergelijk verschil was niet te constateeren.

Zeër instructief was een vergelijking van plaat 4 en plaat 5. De satellieten van de lijn $L\alpha_1$ voor zilver en de elementen met lager atoomnummer zijn in X uitvoerig beschreven. Zij geven den indruk van een breeden emissieband die de lijn $L\alpha_1$ aan den harten kant vergezelt. Binnenin dezen band wordt nog een lijn gevonden (α_3); aan den harten kant van den band en los van dezen ligt de lijn α_4 . Op plaat 4 was alléén de lijn α_3 te zien, die op de eerste drie platen volstrekt niet zoo overwegend intensiever is dan de andere satellieten. Aangezien de lijnen der 1^{ste} orde ($L\alpha_1$ en α_2) op plaat 4 wat zwakker waren dan op de eerste drie platen, werd een 5^{de} plaat genomen onder geheel dezelfde condities als plaat 1, alleen

¹⁾ Dat de stralingsintensiteit niet evenredig is aan den stroom door de buis behoeft ons niet te verwonderen. Het is waarschijnlijk, dat het de *stroomdichtheid* in de anticathodevlek is, die hier den doorslag geeft.

met korteren exponeeringstijd. Op deze plaat, waar de lijn $L\alpha_1$ zeker niet intensiever was dan op plaat 4, waren de satellieten nog zeer goed te zien.

§ 12. Van het wegblijven van een gedeelte der satellieten op plaat 4 laat zich nu een zeer eenvoudige verklaring geven. We gaan uit van de veronderstelling, dat een meervoudige ionisatie van het atoom tot stand komt, doordat eenzelfde electron (kathodestraal) meer dan een electron tegelijkertijd uit hetzelfde atoom wegneemt. Voor het geval nu, dat twee electronen tegelijkertijd uit de L-schaal verwijderd zullen worden, moet de spanning aan de röntgenbuis grooter zijn dan het dubbele van de kritische spanning die correspondeert met de verwijdering van één electron uit de L-schaal. Deze laatste is in het gegeven geval voor zilver 3350 volt. Het is niet zeer waarschijnlijk, dat bij de opname van plaat 4 de maximale spanning aan de buis merkbaar hoger geweest zou zijn dan 6700 volt. De satelliet, die nog op deze plaat verscheen, zou dan toegeschreven moeten worden aan een atoom dat één electron uit de L-schaal en één electron uit de M-schaal verloren had.

Onderzoekingen als de bovenbeschrevene geven dus een middel aan de hand om experimenteel te beslissen in welken toestand het atoom verkeerend moet om een bepaalde satelliet te kunnen uitzenden. Het ligt in mijn bedoeling deze onderzoekingen met gebruikmaking van gelijkstroom van hooge spanning voort te zetten.

§ 13. Uit het bovenstaande mag men besluiten, dat WENTZEL's theorie der detailstructuur der absorptie-discontinuïteiten onjuist is. Zooals bekend is vindt men veelal aan de harde zijde der absorptiediscontinuïteit een tweeden absorptiesprong. De fotografie geeft eenigszins den indruk van twee absorptielijnen welke door een gebied van geringere absorptie gescheiden zijn. De zachtere

dezer absorptielijnen is tevens de intensiefste. Volgens WENTZEL zou deze lijn correspondeeren met de verplaatsing van een electron uit een normaal bezette schaal naar het oneindige, de tweede met den overgang van een electron uit een reeds geïoniseerde schaal naar het oneindige. Ook wanneer de bovenbeschreven experimenten anders uitgevallen waren, zou men nog genoeg reden hebben de juistheid dezer opvatting in twijfel te trekken. Het is immers een bekend feit dat de absorptiediscontinuïteiten altijd met zeer zwakke intensiteiten opgenomen worden. De exposeeringstijden zijn veelal 10 uur of meer ¹⁾. De emissielijnen en ook de satellieten kunnen in den regel met een exposeeringstijd van niet meer dan 15 minuten zeer goed gefotografeerd worden. Het is duidelijk, dat zelfs op het standpunt van WENTZEL's theorie onder deze omstandigheden nimmer de absorptielijnen welke met meervoudige ionisatie zouden samenhangen, zouden kunnen ontstaan.

Wij hellen er toe over van de besproken detailstructuur der absorptiekanten een verklaring te geven welke zich meer bij KOSSEL's opvatting aansluit. We veronderstellen dat de hardere en minder intensieve discontinuïteit samenhangt met de verwijdering van het electron naar het oneindige en dat de intensievere en zachtere absorptiesprong samenhangt met een baan welke nog binnen een complex van atomen (molecuul of kristal) verloopt. Voor deze opvatting spreekt in alle geval, dat de heer LINDH in het laboratorium te Lund voor de hoofddiscontinuïteiten van hetzelfde element in verschillende chemische verbindingen verschillen gevonden heeft, die van dezelfde orde van grootte zijn als de verschillen tusschen den eersten en

¹⁾ Van een complicatie, welke het vergelijken van plaat 1 en plaat 3 zoo lastig maakt, is hier geen sprake. Immers de dikte van de absorbeerende laag bij absorptieproeven is minstens zoo groot als de doordringingsdiepte der kathodestralen in de anticathode in het gunstigste geval zijn kan.

tweeden absorptiesprong bij hetzelfde element. Is deze opvatting der detailstructuur juist, dan moet men verwachten, dat haar optreden sterk beïnvloed wordt door den aard der chemische verbinding van het betreffende element en, in het bijzonder, dat, wanneer het absorbeerende element in gasvormigen toestand verkeert, in het algemeen deze detailstructuur veel minder duidelijk aan den dag treedt en dat in elk geval voor gassen het verschil tusschen de eventuele op elkaar volgende absorptiesprongen veel kleiner is, dan wanneer het absorbeerende element deel uitmaakt van een vast lichaam (kristal), waar het bedoelde verschil veelal 20—30 volt en meer bedraagt.

§ 14. Buitendien is voor eenige elementen in de omgeving van Cr door FRICKE een zwakke absorptiediscontinuïteit van grootere golflengte dan de hoofdsprong gevonden. WENTZEL brengt het optreden van de anomale detailstructuur in verband met de completeering van de inwendige M-schaal, welke men in de omgeving van de ijzergroep volgens BOHR te verwachten heeft. Het komt ons evenwel voor dat de nadere verklaring welke hij van dit verschijnsel geeft, onjuist is. WENTZEL neemt aan dat een gedeelte van de atomen van de betreffende elementen in een eenigszins andere modificatie optreden en wel, dat hun M-schaal één electron meer heeft dan normaliter. De hoofdsprong in de absorptie zou correspondeeren met de verwijdering van een K-electron uit een „normaal” atoom, de absorptielijn aan de zachte zijde van de hoofddiscontinuïteit zou correspondeeren met de verwijdering van een K-electron uit een atoom, waarin de M-schaal een electron te veel heeft.

In tegenstelling tot WENTZEL zouden wij van deze anomale structuur der K-absorptiediscontinuïteit voor de elementen in de omgeving van Cr de volgende verklaring willen geven. De begintoestand van alle atomen van het-

zelfde element is dezelfde. Indien evenwel een electron uit de K-schaal door stralingsabsorptie verwijderd wordt, kan dit op twee verschillende manieren gebeuren. Ten eerste kan het electron geheel naar de buitenzijde van het atoom verwijderd worden; dit proces correspondeert met de frequentie van den hoofdkant. Ten tweede kan het K-electron overgaan naar de M-schaal; de hierbij geabsorbeerde energie is kleiner dan in het eerste geval en zij correspondeert met de frequentie van den zachte satelliet van den absorptiekant.

Deze laatste overgang is alleen mogelijk voor die elementen waar de M-schaal in een stadium van ontwikkeling verkeert, de mogelijkheid van zulk een overgang wordt reeds door BOHR besproken in zijn artikel in de Zeitschrift f. Physik (9, p. 1, 1922). We kunnen er hier nog het volgende over zeggen:

Wordt een electron uit de K-schaal verwijderd van een atoom, waar de M-schaal volledig bezet is, dan trekt deze M-schaal zich eenigszins samen en verkeert nu onder condities, welke zeer na verwant zijn aan die, waarin de M-schaal van het element met een atoomnummer, dat één grooter is, verkeert. Wordt daarentegen een K-electron weggenomen uit een atoom, waarin de M-schaal in een stadium van ontwikkeling verkeert, dan worden daarmee voor deze schaal condities geschapen welke voor geen enkel element in het periodisch systeem in zijn „rusttoestand” gelden. Dat er anomaliteiten voor deze elementen optreden, behoeft dus niet te verwonderen. Gaat evenwel voor één der betreffende elementen een electron van de K-schaal over naar de M-schaal, dan verkeerden de buitenste electronschalen van dit element bijna onder dezelfde voorwaarden als bij het element, waarvan het atoomnummer één grooter is, in zijn rusttoestand aangetroffen worden. Het verschil zou alleen zitten in de kernlading, die één kleiner is en in de K-schaal die één electron te weinig bevat. Zou een zoodanig atoom een langere

levensduur bezitten, dan zou blijken, dat het tenaastenbij chemisch isotoop is met een normaal atoom van een element met een atoomnummer dat één grooter is. In werkelijkheid wordt de open plaats in de K-schaal onmiddellijk aangevuld. Gebeurt dit door een electron uit de M-schaal, dan wordt een lijn uitgezonden van precies dezelfde golflengte als de anomale absorptielijn. Zoo'n lijn is werkelijk door HJALMAR gevonden. (Zie Phil. Mag. 41, p. 675, 1921 en Zeitschrift f. Physik 3, p. 19, 1920). HJALMAR noemt deze lijn β' . We hebben hier dus een voorbeeld van een lijn in het röntgenspectrum, die tegelijk absorptie- en emissielijn is. Zulk een lijn kan evenwel alleen ontstaan, wanneer haar aanvangsniveau correspondeert met een electronenschaal, die bij het betreffende element in een stadium van ontwikkeling verkeert.

Een analoog verschijnsel moeten we o.a. verwachten in de omgeving der zeldzame aarden, waar de N-schaal volgens BOHR gecompleteerd wordt van een schaal bevattende zes 4_1 -, zes 4_2 - en zes 4_3 -electronen tot een schaal van acht 4_1 -, acht 4_2 -, acht 4_3 - en acht 4_4 -electronen. We mogen verwachten, dat voor deze elementen een electron, dat bijv. uit de L-schaal verwijderd wordt of geheel naar de buitenzijde van het atoom verplaatst wordt of van de L-schaal naar de N-schaal overgaat. Het eerste proces correspondeert met de normale absorptiediscontinuïteit, het tweede met een absorptielijn welke ligt aan den zachten kant van de eerste. Het omgekeerde van het laatste proces zou dan tevens aanleiding geven tot een emissielijn liggende aan den zachten kant van een diagramlijn en van precies dezelfde golflengte als de corresponderende absorptielijn. In de omgeving van de zeldzame aarden heb ik in het emissiespectrum werkelijk satellieten gevonden aan den zachten kant van de diagramlijnen $L\beta_2$, γ_1 en γ_2 .

Men moet nu uit het bovenstaande verwachten, dat deze lijnen tevens als absorptielijnen optreden. Aangezien deze anomale satellieten bij sommige elementen tamelijk

intensief zijn, zal het geen bijzondere moeilijkheden opleveren ze experimenteel als absorptielijnen aan te toonen, indien bovengegeven interpretatie juist is. In dit geval zouden we de merkwaardige omstandigheid hebben, dat het verschil tusschen den hoofdkant en de anomale absorptielijn buitengewoon groot is (in het geval van $Tb L_1$ bijv. ongeveer 40 X-eenheden corresponderend met ongeveer 250 volt).

Het ligt in mijn bedoeling zoo spoedig mogelijk deze kwestie experimenteel tot beslissing te brengen.

Ook in de omgeving van de palladiumgroep en van de platinagroep zou men analoge verschijnselen mogen verwachten. Noch in het emissiespectrum, noch in het absorptiespectrum zijn deze evenwel tot nog toe met zekerheid geconstateerd.

ON THE SPECTRA OF X-RAYS AND THE
THEORY OF ATOMIC STRUCTURE.

*On the Spectra of X-rays and the Theory of
Atomic Structure. By D. COSTER*.*

[Plate XXIII.]

PART I.

1. Introduction.

§1. ACCORDING to Bohr's theory of spectra the frequencies of the lines in the X-ray spectrum of an element may be represented by the difference of two terms which correspond to the energies of the atom before and after the emission. Following Barkla's original notation for the different kinds of characteristic X-radiation, the various

* Communicated by Prof. Sir E. Rutherford, F.R.S.

groups of energy-levels whose existence may be inferred from the X-ray spectrum are usually denoted as K, L, M, N... levels. As pointed out by Kossel, these levels may be assumed to be connected with the different groups of electrons in the atom, in such a way that the various energy terms correspond to the work required for the removal of an electron from one of these groups. The various groups of electrons of the atom are in consequence often termed the K-, L-, M-, N- ... shells. This interpretation of the levels affords an explanation of the laws governing the absorption in the X-ray region: it is well known that this absorption is not connected with the single lines in the spectrum but extends over spectral regions which are sharply limited by the so-called absorption edges, the frequencies of which correspond to the energies of the levels concerned. Corresponding to the different ways in which the removal of an electron from a shell may take place we obtain several levels for each shell.

As has been pointed out by Sommerfeld, part at any rate of this complexity in the groups of levels may be connected with the complexity of the ensemble of the stationary states of the hydrogen atom. According to Sommerfeld's theory of the fine structure of the hydrogen lines, the stationary states of an atom containing one electron are characterized by two quantum numbers. One of these numbers, which we shall term the total quantum number n , is the same as that occurring in Bohr's interpretation of the simple formula for the hydrogen spectrum. The other number is the so-called "azimuthal" quantum number, which determines the value of the angular momentum of the electron round the nucleus, and which we shall denote by k .

§2. In his recent publications* Bohr has developed a theory of atomic structure which contains certain essentially new features, and which seems to give a natural interpretation of the periodic system and at the same time to offer an explanation of the results of Kossel and Sommerfeld on the X-ray spectrum. According to Bohr's theory, the orbits of the electrons in the different groups of the atom are characterized by different total quantum numbers, this number being equal to 1 for the innermost group (K-shell), 2 for the next group (L-shell), and so on, every time increasing by one unit until the surface of the atom is reached. Within each group the electrons are again divided into sub-groups, corresponding to different types of orbits and characterized by different values of k . A survey of the gradual development

* 'Nature,' March 1921 and October 1921. See also for a fuller account, *Zeitschrift f. Physik*, ix, p. 1 (1922).

of these groups and sub-groups with increasing atomic number is illustrated by the following table, which indicates the proposed constitution of the atoms of the inert gases.

Element.	Number of electrons in n_k orbits.																				
	1 ₁	2 ₁	2 ₂	3 ₁	3	3 ₃	4 ₁	4 ₂	4 ₃	4 ₄	5 ₁	5 ₂	5 ₃	5 ₄	5 ₅	6 ₁	6 ₂	6 ₃	6 ₄	6 ₅	6 ₆
Helium 2 ...	2	2																			
Neon 10 ...	2	4	4																		
Argon 18 ...	2	4	4	4	4	—															
Krypton 36 ...	2	4	4	6	6	6	4	4	—	—											
Xenon 54 ...	2	4	4	6	6	6	6	6	6	—	4	4	—	—	—						
Niton 86 ...	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6	—	—	4	4	—	—	—	—

§ 3. In previous papers* I have been able to show that nearly all the lines of the X-ray spectra of the heavier elements can be arranged in a simple scheme, involving the existence of one K-level, three L-levels, five M-levels, and seven N-levels†, and that in continuation of the work of Sommerfeld it is possible to characterize every level in a definite way by means of two quantum numbers n and k as defined above. Further, the appearance of the observed X-ray lines was found to be governed by two simple "rules of selection." According to the first rule only those combinations between two levels will appear, for which the quantum number k remains unaltered or changes by one unit. The second rule‡ states that the levels may be divided

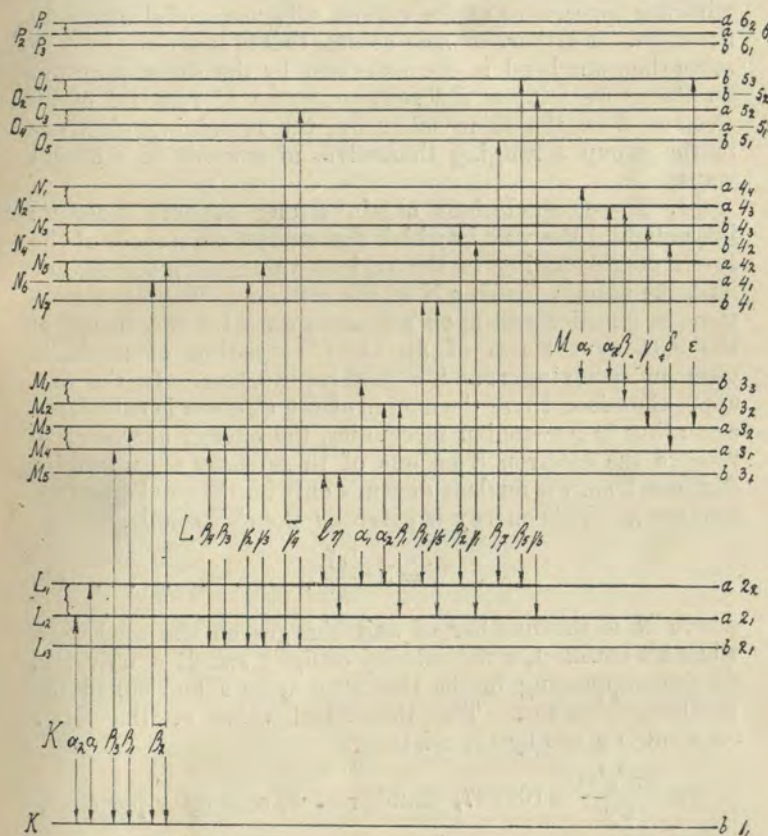
* *Zeitschrift f. Physik*, v. p. 139 (1921), denoted in the following by I., and vi. p. 185 (1921), (denoted by II). Compare also: A. Smekal, *Zeitschr. f. Phys.* v. p. 91 (1921), and v. p. 121 (1921); A. Dauvillier, *C. R. clxxii.* p. 1350 (1921), *C. R. clxxiii.* p. 35 (1921), *C. R. clxxiii.* p. 647 (1921); G. Wentzel, *Zeitschr. f. Phys.* vi. p. 84 (1921); A. Sommerfeld and G. Wentzel, *Zeitschr. f. Phys.* vii. p. 86 (1921).

† This also suggests that we must expect the existence of one K-, three L-, five M-, and seven N-absorption edges. These absorption edges have actually been found in the K- and L-series, by several authors for different elements, and recently I have been able to establish the existence of five absorption edges in the M-series for U and Th. (See *Phys. Rev.* II. xix. p. 20, 1922.)

‡ This rule of selection has been stated independently by Sommerfeld and Wentzel in another way. They introduce a third quantum-number, "Grundquantenzahl." This number is equal to or one unit larger than the azimuthal quantum number. The transitions are subject to the condition that this "Grundquantenzahl" must change by one unit. As we do not yet know the physical meaning of this "Grundquantenzahl," it seemed to me better to state this rule of selection in the same way as it was first suggested to me by Mr. H. A. Kramers.

into two types, a -levels and b -levels, in such a way that every observed line appears as a combination of one a - and one b -level, while combinations of two a - or two b -levels do not appear*. It will be seen, that in consequence of the latter rule we never observe lines, the frequencies of which are the exact sum or difference of the frequencies of two

Diagram I.—NITON.



other lines. An illustration of this classification of the X-ray spectra is given in diagram I. for niton, which is based

* It should be mentioned that some very weak lines have been observed which represent a transition $b \rightarrow b$. They are the transition L_3-K observed only for W by Duane and Stenström and the lines $L_3\beta_3$ (transition M_1-L_3) and $L_3\beta_{10}$ (transition M_2-L_3) observed by several authors for various elements. (See *Zeitschr. f. Phys.* ii. p. 200, table 9.)

on measurements for elements of atomic number preceding or following that of niton (86) *.

Comparing this diagram with the above table representing the results of Bohr's theory, we see that it has been possible to characterize the levels by the same quantum-numbers as those which in the niton atom characterize the different groups and subgroups. We may now assume that the existence of the levels indicated in diagram I. is connected with the appearance of the various subgroups of electrons in the atom. Further, we may assume that in those cases where more than one level is characterized by the same quantum numbers, we witness different processes of removal of an electron from the same subgroup, the remaining electrons in the group arranging themselves afterwards in different ways.

§ 4. These conclusions obtain strong support from an inspection of the way in which the energy differences of the levels corresponding to the various values of n and k vary with the atomic number N of the element. The considerations in question rest upon a comparison with the theory of the stationary states of an atom consisting of a single electron revolving round a positive nucleus. In the first approximation, where the motion of the electron is calculated according to Newtonian mechanics, the energy necessary to remove the electron from one of these states to an infinite distance from the nucleus depends only on the total quantum number n . This energy is given by Bohr's formula,

$$W = N^2 \frac{hcR}{n^2}, \quad \dots \quad (1)$$

where N is the number of unit charges on the nucleus, h Planck's constant, c the velocity of light, and R a universal constant appearing in the theory of spectra and called the Rydberg constant. The theoretical value of the latter constant is given by the relation

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3 c} = 109737, \text{ (number of wave-lengths per cm.)},$$

where e is the charge of the electron and m its mass for velocities small compared with the velocity of light.

* As to the nomenclature of the lines, which often differs very much with different authors, I have in this paper in general used that proposed by Prof. Siegbahn. Still, for a theoretical discussion it may be advantageous to use sometimes another nomenclature analogous to that used for the visible region. According to this latter one, *e. g.*, the lines $K\alpha_2$ and $L\gamma_2$ may be called KL_2 and LN_2 respectively.

Taking into account the variation of mass with velocity required by the theory of relativity, the energy necessary for the removal of the electron from one of the stationary states is, to a first approximation, given by Sommerfeld's formula,

$$W = \frac{N^2 hcR}{n^2} + \frac{N^4 hcR\alpha}{n^4} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right), \quad \dots \quad (2)$$

where k is the azimuthal quantum number and α a numerical constant small compared with unity, the theoretical value of which is given by

$$\alpha = \left(\frac{2\pi e^2}{hc} \right)^2 = 5.30 \cdot 10^{-5}.$$

Formula (1) gives an interpretation of the general laws which had been revealed by Moseley's fundamental discoveries. According to these laws the energies of the observed levels are closely proportional to the square of the atomic number, the energies of the K -, L -, and M -levels being approximately represented by the formulae

$$W_K = Rhc(N - a_K)^2, \quad W_L = \frac{Rhc(N - a_L)^2}{4}, \quad W_M = \frac{Rhc(N - a_M)^2}{9}, \quad \dots \quad (3)$$

where a_K , a_L , and a_M are constants which are different for the different levels. The appearance of these constants in formula (3) is simply explained by taking into consideration the interaction of the electrons in the atom; the main effect of these is virtually to reduce the attractive influence of the nucleus on the electron whose removal corresponds to the level under consideration. The constant a is therefore often termed the "screening-constant" belonging to the level; and the quantity $(N - a)$ may be called the effective nucleus charge.

From formula (2) we obtain an explanation of the circumstance that certain pairs of energy-levels corresponding to the same value of n vary to a close approximation as the fourth power of the atomic number. Following the notation of Sommerfeld, such pairs of levels may be termed "relativity doublets," since the energy-difference between the two orbits is due to the differential effect of the relativity modification on orbits having the same value of n but different values of k . In the diagrams these pairs of levels are denoted by $\{$.

As stated above, for levels having the same values of n and k we should expect that differences in the energy necessary

to remove an electron from the atom would arise from different orientations of the orbits of the remaining electrons within the group concerned. In such levels it may be said that the remaining electrons can have different screening effects. This offers a simple explanation of a fact revealed by an inspection of the measurements, that the energy-differences between two such levels to a close approximation vary linearly with the atomic number. Such a pair of levels may therefore be termed "screening doublets" *.

In this connexion, however, it must be pointed out, that the numerical values of the screening constants for the different levels calculated from the relativity doublets do not agree with those calculated from the screening doublets †. This is just what we might expect from Bohr's theory of atomic structure. According to this theory the electrons of the outer shells come during their revolution round the nucleus wholly inside the orbits of the inner shells, so that they are moving in a varying field of force. Now it is easily seen, that the effect of the relativity change of mass on the orbit of the electron is mainly due to that part of the orbit which lies close to the nucleus, and where the velocity is very great. We thus understand that the screening constant for these electrons appearing in the relativity term of formula (2) has another value than that appearing in the main term which in first approximation gives the whole energy of the orbit.

§ 5. In general, corresponding to a given pair of values for n and k there exist two levels, of which one is of the type denoted in the above diagram as an a -level, the other a b -level. For the largest value of k corresponding to any given value of n there appears, however, only one level. I am indebted to Prof. Bohr for the remark that this circumstance may be brought in suggestive connexion with his theory of atomic structure, which rests upon a consideration of the way in which an atom may be formed by the successive binding of the electrons by the nucleus. In fact, in such a process the subgroups corresponding to the highest value of k will correspond to the electrons bound during the last stage of formation of the group, and, in contrast to the removal of an electron from subgroups corresponding to

* Sommerfeld divides the doublets into "regular" and "irregular" doublets. As the screening doublets show no irregularity at all, these names seem not to be well chosen.

† Compare Sommerfeld and Wentzel, *Zeitschrift für Physik*, vii. p. 86 (1921).

smaller values of k , the removal of an electron from this subgroup may therefore be expected to represent a simple and well-defined reversal of a step in the process of formation of the group.

In this connexion it must be pointed out that the proposed explanation of the origin of these levels requires that the screening constants for a pair of levels corresponding to a relativity doublet should have approximately the same value. No simple explanation of this, however, is offered in the present state of the theory.

§ 6. Though there still remain some difficulties, we may say that the X-ray spectra are built up in a simple manner and that there exist many analogies between these spectra and the series spectra in the visible region. There are also, however, some striking differences. In the visible spectrum, transitions in which the azimuthal quantum number remains the same do not occur under ordinary conditions. In the X-ray spectrum, however, there are several lines for which k remains constant. A few of them are fairly intense lines (*e.g.*, in the case of the heavier elements $L\beta_4$ and $L\beta_3$ and also $L\gamma_2$ and $L\gamma_3$ are of about the same intensity). Recently I have found that there is another difference between the X-ray spectrum and the visible spectrum. In the latter there exist also transitions for which the total quantum number n does not change at all. To these belong for instance the first line of the principal series of the alkali metals. From this we might expect that the transition L_1-L_3 would give rise to a line in the X-ray spectrum which might easily be detected. An investigation with a tungsten anticathode showed, however, that this line does not exist at all, or at any rate must be very weak. Experimental particulars are given in Part II.

These various differences between X-ray spectra and optical spectra need not be surprising in view of the fundamental differences which exist (in spite of analogies) between the origins of the two types of spectra. This difference is due to the fact that in the emission of the optical spectrum we have to do with the change of the motion of an electron whose orbit is characterized by higher quantum numbers than the orbits of the other electrons in the atom. In the emission of the X-ray spectrum, however, we meet with a change in the motion of an electron which must be expected to be in intimate interaction with the electrons of the same shell moving in orbits with the same quantum numbers *.

* Compare Bohr, *Zeitschr. f. Physik*, ix. p. 1 (1922).

PART II.

The New Measurements of the L-series in the X-ray Spectra of the Elements from Rb to Ba.*

§ 1. As mentioned above, the results indicated by diagram I. have a direct bearing only on elements of atomic number comparable with that of niton. We should expect a change in this diagram for elements with lower atomic number, since the formation of new shells in the outer region of the atom with increasing atomic number must be accompanied by the appearance of new levels in the energy diagram which find their expression in the appearance of new lines.

My previous work was based on an investigation of the L-series of most of the elements from W to U †, which I carried out in the laboratory of Prof. Siegbahn. In view of a comparison with the theory of atomic structure, it was desirable to extend this investigation to elements of lower atomic number. In continuation of the former work I have therefore undertaken in the same laboratory an examination of the L-series of such elements. Though this work is not yet finished, the results already obtained seem to be sufficiently interesting to justify publication. In the present paper only the results obtained for the elements Rb-Ba will be discussed.

§ 2. The apparatus used for the experiments consisted of an X-ray vacuum-spectrograph, and the metal X-ray tube of the Coolidge type described by Prof. Siegbahn ‡. The tube was driven by two similar induction-coils of medium size. The primaries of the coils were connected in series to a source of alternating current of 50 cycles. As the tube itself acts as a current rectifier, no other rectifier was used in the secondary circuit. For most of the work the secondaries of the coils were connected in series. In this way a current of about 30 m.a. with a maximum tension of about 30 k.v. could easily be obtained. This tension is at the same time about the highest which can be sustained by this tube.

The tension was estimated by an adjustable parallel spark-gap. If the vacuum is not very good, the discharges through the tube give rise to great fluctuations in the tension. Under these circumstances no simple relation exists between the maximum tension measured by the spark-gap and the mean value. For a very high vacuum, which could be obtained easily with the molecular pump, the maximum tension was

* Part of these experimental results have recently been published in *Archives Néerlandaises* (Serie III. A, tome vi., 1^{re} livraison, p. 76.)

† *Zeitschr. f. Physik*, iv, p. 178 (1921), and *Zeitschr. f. Phys.* I and II.

‡ *Phil. Mag.* xxxvii, p. 601 (1919).

about 1.4 times the mean tension. Up to 10 k.v. a Braun electrometer was used. At times it was necessary to work with a rather low tension. In this case the secondaries were connected in parallel, so that a larger current could be obtained. In photographing the absorption discontinuities of silver a maximum tension of not more than 5400 v. was used, and with this tension the influence of the "space charge" in limiting the magnitude of the maximum current could readily be observed. As is known, this effect has been experimentally and theoretically studied by Langmuir *, who clearly showed that in an extremely high vacuum the charge due to the electrons moving in the field between the hot wire cathode and the anode diminishes the rate at which electrons may escape from the hot wire and enter the field. For every tension there exists a maximum "saturation current" which depends on the dimensions of the tube and is independent of the temperature of the hot wire, if once a certain temperature has been surpassed. In this experiment the saturation current was less than 10 m.a. for a tension of about 5400 volt. As with this small current a very long exposure is required, it was desirable to get rid of the space-charge effect. This may be done by working with a somewhat lower vacuum, as in this case the positive ions of the gas neutralize the influence of the electrons in the field. Fortunately I was able to reduce the vacuum just sufficiently by an imperfectly sealed join in the tube. Otherwise it would have been necessary to lower the vacuum by regulating the speed of the molecular pump. Under these circumstances it was possible to get a current of about 50 m.a. at a tension of 5400 v.

As fairly long wave-lengths were measured, it was necessary to have also a vacuum in the spectrograph. The spectrograph was exhausted by a Gaede pump which gave a pressure of about 0.1 to 0.2 mm. The slit of the X-ray tube, which was immediately connected with the spectrograph, was covered with goldbeater's skin in order to separate the high vacuum from the low vacuum. This goldbeater's skin was coloured with erythrosine to prevent the visible light as much as possible from entering the spectrograph. The tube itself was exhausted by a molecular pump in series with the low vacuum pump. The pumps were able to give a very good vacuum in about 10 minutes. The time of exposure for one plate varied from $\frac{1}{2}$ to $1\frac{1}{2}$ hour.

§ 3. To get also the fainter lines of the spectrum, it appeared to be advantageous to use tensions several times higher than the critical exciting tension. Thus in several cases the maximum tension obtainable with the apparatus

* *Phys. Rev.* II. ii, p. 450 (1913).

<i>l</i>	η	α_2	α_1	β_1	β_4	β_3	β_6	β_2	γ_6	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4
37 Rb.....	8029.0		7302.7	7060.4	6802.8	6769.9	6967.5		6738.6		6028.2		
38 Sr.....	7505		6847.8	6609.2	6385.5	6349.9	6503.0		6278.8		5629.4		
39 Y.....			6434.9	6198.4	6001.9	5967.8							
40 Zr.....	6593.1		6055.9	5822.8	5652.7	5618.2	5693.5	5573.4	5481.0	5373.0	4941.2		
41 Nb.....	6195	5717	5711.3	5479.6	5331.4	5295.9	5346.1	5225.3		5024.1	4639		
42 Mo.....	5885	5400	5394.3	5165.8	5035.8	5000.2		4909.2	4819.0	4711.1	4361.3		
44 Ru.....		4843.67	4835.67	4611.00	4512.6	4476.4	4476.4	4361.9	4276.6	4172.82	3887.9		
45 Rh.....	4911.2	4595.56	4587.78	4364.00	4277.8	4241.3	4230.1	4122.1	4035.2	3935.7	3677.0		
46 Pd.....	4650.2	4366.60	4358.50	4137.30	4062.3	4025.7	4007.0	3900.7	3811.6	3716.36	3480.9		
47 Ag.....	4410.1	4153.82	4145.64	3926.64	3861.1	3824.45	3799.4	3693.83	3607.3	3514.85	3299.7		
48 Cd.....	4187.5	3956.36	3947.82	3730.08	3674.25	3636.42	3607.3	3506.4	3418.1	3328.00	3131.6		
49 In.....	3976.1	3772.42	3763.67	3547.83	3499.0	3461.9	3428.0	3331.2	3241.8	3155.29	2973.6		2919.1
50 Sn.....	3781.8	3601.08	3592.18	3377.92	3336.3	3298.9	3262.2	3167.9	3077.4	2994.93	2827.3		2771.3
51 Sb.....	3599.6	3440.75	3431.77	3218.36	3184.3	3145.14	3107.8	3016.6	2925.6	2845.07	2689.9		2633.6
52 Te.....		3291.00	3281.99	3069.97	3040.0	3001.3	2964.4	2876.1	2783.1	2706.47	2564.9		2505.7
55 Cs.....	2983.3	2895.60	2886.10	2677.84	2660.5	2622.93	2587.5	2506.4	2411.1	2342.52	2232.2	2227.0	2169.1
56 Ba.....	2857.1	2779.02	2769.64	2562.24	2549.8	2511.0	2477.2	2399.3	2302.3	2236.60	2134.0	2129.5	2071.5

TABLE II.
Frequencies in multiples of the Rydberg number (109737 cm.⁻¹).

	<i>l</i>	η	α_2	α_1	β_1	β_4	β_3	β_6	β_2	γ_5	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4
37 Rb.....		113.50		124.78	129.06	133.96	134.61	130.75		135.23			151.17	
38 Sr.....	116.51	121.43		133.07	137.87	142.71	143.51	140.13		145.13			161.88	
39 Y.....				141.61	147.01	151.83	152.70							
40 Zr.....	132.07	138.22		150.47	156.50	161.21	162.20	160.05	163.50	166.26	169.63		181.42	
41 Nb.....	139.29	147.09	159.40	159.55	166.29	170.93	172.07	170.45	174.39		181.38		196.43	
42 Mo.....		156.16	168.75	168.93	176.40	180.96	182.24		185.62	189.10	193.42		208.94	
44 Ru.....			188.13	188.44	197.62	201.94	203.57	203.57	208.91	213.08	218.38		234.38	
45 Rh.....	175.01	185.55	198.29	198.62	208.77	213.03	214.86	215.42	221.07	225.83	231.53		247.83	
46 Pd.....	184.48	195.96	208.69	209.07	220.25	224.32	226.36	227.42	233.62	239.08	245.19		261.80	
47 Ag.....	193.99	206.63	219.37	219.80	232.06	236.01	238.27	239.85	246.69	252.62	259.15		276.17	
48 Cd.....	203.80	217.61	230.32	230.82	244.29	248.00	250.59	252.62	259.89	266.60	273.81		291.00	
49 In.....	213.95	229.18	241.55	242.12	256.84	260.43	263.22	265.84	273.55	281.10	288.79		306.45	312.18
50 Sn.....	224.27	240.96	253.05	253.67	269.76	273.13	276.24	279.34	287.66	296.11	304.26		322.31	328.82
51 Sb.....	234.85	253.16	264.84	265.53	283.13	286.18	289.73	293.22	302.08	311.48	320.29		338.90	346.01
52 Te.....	245.62		276.89	277.65	296.83	299.75	303.61	307.41	316.84	327.44	336.69		355.28	363.69
55 Cs.....		305.45	314.70	315.74	340.29	342.50	347.41	352.18	363.58	377.94	389.00	408.23	409.18	420.11
56 Ba.....	291.26	318.95	327.90	329.01	355.64	357.38	362.89	367.86	379.80	395.81	407.42	427.03	427.92	439.91

TABLE III.
 $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ (square roots of frequencies).

	<i>l</i>	η	α_2	α_1	β_1	β_4	β_3	β_6	β_2	γ_5	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4
37 Rb.....		10.653		11.170	11.360	11.574	11.602	11.436		11.629			12.295	
38 Sr.....	10.794	11.019		11.536	11.742	11.946	11.979	11.838		12.047			12.723	
39 Y.....				11.900	12.125	12.322	12.357							
40 Zr.....	11.492	11.756		12.267	12.510	12.697	12.736	12.651	12.787	12.894	13.030		13.580	
41 Nb.....	11.832	12.128	12.625	12.631	12.895	13.074	13.118	13.056	13.206		13.468		14.015	
42 Mo.....		12.497	12.990	12.998	13.282	13.452	13.500		13.624	13.751	13.908		14.455	
44 Ru.....			13.716	13.727	14.058	14.211	14.268	14.268	14.454	14.597	14.778		15.309	
45 Rh.....	13.229	13.622	14.081	14.093	14.449	14.595	14.658	14.677	14.868	15.028	15.216		15.745	
46 Pd.....	13.582	13.999	14.446	14.459	14.841	14.978	15.045	15.080	15.285	15.462	15.658		16.180	
47 Ag.....	13.923	14.374	14.811	14.826	15.233	15.363	15.436	15.487	15.706	15.894	16.098		16.618	
48 Cd.....	14.277	14.752	15.176	15.193	15.630	15.748	15.830	15.894	16.121	16.328	16.547		17.059	
49 In.....	14.627	15.139	15.542	15.560	16.026	16.138	16.224	16.304	16.539	16.766	16.994		17.506	17.668
50 Sn.....	14.976	15.523	15.907	15.927	16.424	16.527	16.620	16.713	16.960	17.208	17.443		17.953	18.133
51 Sb.....	15.325	15.911	16.274	16.295	16.827	16.917	17.021	17.124	17.381	17.649	17.897		18.409	18.602
52 Te.....	15.672		16.640	16.663	17.229	17.313	17.425	17.533	17.800	18.095	18.349		18.849	19.071
55 Cs.....		17.477	17.740	17.769	18.447	18.504	18.639	18.767	19.068	19.440	19.723	20.211	20.228	20.497
56 Ba.....	17.066	17.859	18.108	18.139	18.858	18.904	19.050	18.180	19.488	19.895	20.185	20.655	20.687	20.974

Hjalmar and Friman found β_4 , β_3 , and β_2 as far down as Pd, γ_1 appears for the last time for Mo in their tables, and the η - l and γ_5 - β_6 doublets were not observed at all in this region. But I could still detect β_4 and β_2 for Sr and Rb, β_2 and γ_1 were found as far down as Zr, although very faint (Hjalmar's value of $\lambda = 5295.1$ for Nb β_2 corresponds to my value of $\lambda = 5295.9$ X.U. for β_3 for the same element). The lines γ_2 , γ_3 , and γ_4 in this region had not been identified correctly by the former authors. The line $\gamma_{2,3}$ (γ_2 and γ_3 could no longer be separated in this region) has still been observed for Rb and γ_4 still for In. Both doublets η - l and γ_5 - β_6 could also be measured down to Rb and Sr.

The spectra of the elements Ba and Cs were taken with a rocksalt crystal, Te-Pd with calcite, Rh partly with calcite, partly with gypsum, and Ru-Rb with a gypsum crystal. For these elements the breadth of the lines was considerably greater than the width of the slit, implying that the lines represent a finite frequency interval. Strongly exposed lines obtained with a rocksalt or calcite crystal, especially, were diffuse at the edges, which obviously reduced the accuracy of the measurements. Extremely broad and diffuse were the lines, η , l , and $\gamma_{2,3}$. For β_2 for some elements a broadening could be observed at the short wave-length side. The lines α_1 and β_1 were accompanied by satellites (see Part II. § 7), while for the lightest elements α_2 could not be separated from α_1 . All this reduced the accuracy of the measurements. Usually only reference measurements were made. The distance on the plate to the reference line was often fairly large, sometimes over 10 mm., and in a few cases even between 15 and 20 mm. Thus errors in the measurements of the line-distances and irregularities in the structure of the crystal may be quite appreciable here. In the case of the lines taken with a rocksalt or calcite crystal, however, the error in the wave-lengths must be in nearly all cases considerably smaller than one X.U. This is especially true of the lines lying in the neighbourhood of a reference line. In a few cases (sometimes for η , l , and $\gamma_{2,3}$) this error may be a little larger. Some lines could not be measured under a microscope and their distance was estimated with a millimetre scale. They stand in the tables without decimals in the wave-lengths. Their errors may be more than 2 X.U. Using gypsum as analysing crystal, we have on the one hand the disadvantage of the greater space-lattice constant, on the other hand the advantage of getting sharper lines, which usually lie nearer

together on the photographic plate. For the lines measured with a gypsum crystal we have to multiply the above given limits of error by $1\frac{1}{2}$ -2. Thus far I have neglected the errors in the wave-length which are due to the remarkable fact detected by Stenström† that Bragg's relation $n\lambda = 2d \sin \phi$ is only approximately true. Especially with a gypsum crystal the deviations are fairly large and may give rise to an error of several X-units, but as this error is nearly the same for wave-lengths of about the same value it does not affect the conclusions drawn in this paper. Tables I., II., III. contain only the lines which can be arranged in diagram I.

§ 5. The right classification of the lines often gives trouble. Some indications were supplied by the relativity L-doublets, which are given in Table IV. Down to Ag the γ_1 - β_2 doublet

TABLE IV.
Relativity L-doublets.

	η - l .	β_1 - α_2 .	γ_5 - β_6 .	γ_1 - β_2 .	L_1 - L_2 .
37 Rb	...	4.28*	4.48		
38 Sr	4.92	4.80*	5.00		
39 Y	...	5.40*	...		
40 Zr	6.15	6.03*	6.21	6.13	
41 Nb	7.10	6.89	...	6.99	
42 Mo	...	7.70	...	7.80	
44 Ru	...	9.49	9.53	9.47	
45 Rb	10.54	10.48	10.41	10.46	
46 Pd	11.48	11.56	11.66	11.57	
47 Ag	12.64	12.69	12.77	12.46	12.68
48 Cd	13.81	13.97	13.98	13.92	
49 In	15.23	15.29	15.26	15.24	
50 Sn	16.69	16.71	16.77	16.60	
51 Sb	18.31	18.29	18.26	18.21	
52 Te	...	19.94	20.03	19.85	
55 Cs	...	25.59	25.76	25.42	(25.8)
56 Ba	27.69	27.74	27.95	27.61	28.00

* As α_2 could not be measured for this element, the value β_1 - α_1 has been used. This value is smaller than β_1 - α_2 .

difference is apparently smaller than the other ones‡, lower down this "doublet defect" disappears in the accidental errors. The cause of this defect will be seen from diagram I. The pairs of lines η - l , β_1 - α_2 , and γ_5 - β_6 come each from the same initial level, whereas γ_1 and β_2 come from different initial levels. I have never observed the transition N_4 - L_1 ,

† Stenström, Dissertation, Lund, 1919; Hjalmar, *Zeitschr. f. Phys.* i. p. 439 (1920); Siegbahn, *Comptes Rendus*, clxxiii. p. 1350 (1922).

‡ Compare also *Zeitschr. f. Phys.* II. table 3, p. 191.

which might be supposed to exist by analogy with the transition M_2-L_1 , which gives rise to the line α_2 .

Pairs of lines the frequencies of which show a relativity doublet difference occur very often in the X-ray spectrum, but those which would form a screening doublet do not occur at all in virtue of the $a-b$ rule (see diagram I.). But we may find lines the frequency difference of which is either the sum or the difference of two screening doublets. To the former class belong $\beta_4-\eta$ and $\gamma_2-\gamma_5$, to the latter $\beta_3-\beta_1$ and $\gamma_3-\gamma_1$. As the screening doublets are approximately proportional to the effective nucleus charge of the atom, the differences of the

TABLE V.

Differences in $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.

	$\beta_4-\eta$	$\gamma_2-\gamma_5$	$\beta_3-\beta_1$	$\gamma_3-\gamma_1$
37 Rb	0.921	0.666	0.242	
38 Sr	927	676	237	
39 Y	...	...	232	
40 Zr	941	686	226	0.550
41 Nb	946	...	223	547
42 Mo	955	704	218	547
44 Ru	...	712	210	531
45 Rh	973	715	209	527
46 Pd	979	718	204	522
47 Ag	989	724	203	520
48 Cd	996	731	200	512
49 In	999	740	198	512
50 Sn	1004	745	196	510
51 Sb	1006	760	194	511
52 Te	...	756	196	510
55 Cs	1027	771	192	505
56 Ba	1045	770	192	502
74 W	1136	822	202	517
83 Bi	1200	910	224	495

square roots of the frequencies of these lines are easily seen to be nearly constant for the different elements. These differences are shown in Table V. This table in connexion with Table IV. most strongly supports the identification of the lines which has been proposed by the author. The differences $\beta_4-\eta$ and $\gamma_2-\gamma_5$ increase slowly with increasing atomic number. This is due to the fact, that in every line-frequency the screening constant of the initial as well as that of the final level is involved, and these screening constants in general will be different. For the heaviest elements the relativity correction here also plays a part.

The values which I have given for γ_3 may be verified

by some measurements in the K-series. As is seen from diagram I. the following relation must hold for the frequencies:

$$K\beta_2 - K\beta_1 = L\gamma_3 - L\beta_3.$$

Table VI. gives some numerical values.

TABLE VI.

	$L\gamma_3-L\beta_3$	$K\beta_2-K\beta_1$
Cd	40.41	39.0
Pd	35.44	32.4
Rh	32.97	34.7
Mo	26.70	26.5

The values for the K-lines of Rh and Mo are calculated from the wave-lengths given by Duane* ($K\beta_2$ is called $K\gamma$ by Duane). The values for Cd and Pd have been kindly furnished me by Mr. A. B. Leide, who has measured some K-lines in this laboratory. As an error of 0.5 X.U. in one of the K-lines involves an error of more than 4 per cent. in the differences under consideration, we may say that the agreement is very good.

The line β_6 crosses β_4 and β_3 twice, a circumstance which in the beginning gave rise to some difficulties in the identification of these lines. β_6 crosses β_4 once for Pt and β_3 for Dy and crosses both lines again between Rh and Mo. In this region the β_6 -curve is nearly a straight line in the Moseley-diagram, whereas the β_3 - and β_4 -lines are noticeably curved.

§ 6. As regards the intensities of the different lines, it has been found that for the elements U-W the lines β_3 and β_4 are not much different in intensity, but in the region Ba-Rb β_3 is much more intense than β_4 . An illustration of this fact is given by figs. 1 and 2 (Pl. XXIII.) †. Fig. 1 gives

* Phys. Review, II. xiv. p. 373 (1919).

† The reproductions are about twice the natural size. The black lines in the original photographs are represented as white lines in the reproductions.

the lines of the β -group for Pb taken with a rocksalt crystal; fig. 2 gives nearly the whole L-spectrum of Rh* taken with a gypsum crystal. For the lines γ_2 and γ_3 the case is much similar: for the heaviest elements they are approximately of equal intensity; for Ta γ_3 seems to be prominent; for Ba and Cs γ_3 is still fairly strong, whereas γ_2 can scarcely be perceived. This fact may imply that the disturbances of the inner atomic field which give rise to β_4 and γ_2 (the azimuthal quantum number does not change for these lines) are less important for the lighter elements. But the change of relative intensity of β_3 and β_4 must partly be accounted for as a change in the intensity of β_3 . This line seems to correspond to a transition less probable for the heavier elements than for the lighter ones.

In the case of η -l and γ_5 - β_6 doublets a corresponding change of the intensities could not be observed. For all elements l is about 2-3 times as strong as η and β_6 2-3 times as strong as γ_5 . The lines η and γ_5 like β_4 and γ_2 correspond to transitions for which the azimuthal quantum number does not change; the lines l and β_6 correspond to transitions for which the azimuthal quantum number decreases, whilst the lines β_3 and γ_3 correspond to transitions for which it increases.

§ 7. Another interesting result of this investigation of the L-spectra of the lighter elements was the discovery that the two most intense lines of this spectrum, α_1 and β_1 , show a complicated structure, which has not been observed for the heavier elements, or is at any rate much less pronounced. Both lines in question show a broadening on the short wave-length side. This cannot be ascribed to any peculiarity in the experimental conditions, as it has a very regular structure which is independent of the time of exposure. On the other hand, the line β_3 which on several long exposed plates was very intense showed no such structure, appearing merely somewhat diffuse on both sides. For the α_1 -line this broadening ends fairly abruptly, so that the edge could be measured with sufficient accuracy. From this the wave-length corresponding to this edge could be calculated. (A correction must be made for the half width of the slit.) In the following tables this wave-length has been called α_1' . This must be

* The satellites of α_1 and β_1 (see Part III. § 7) have not been well reproduced on this plate. They were more easily visible on the original photograph. On the reproduction Sn La stands erroneously for Fe K α 2nd order.

understood to mean that there is an emission-band extending from α_1 to α_1' . When one passes from Cd to Ag this band suddenly changes. For Ag two new lines could be detected: one, which is within this emission-band, is called α_3 , the other, a short distance outside, is called α_4 *. The intensity of the line α_2 changes very little from Ag, where it is found for the first time, down to Rb. The line α_4 seems to become somewhat stronger for the lighter elements†.

The satellites of β_1 take a different course. The proximity of β_4 makes it impossible to study these satellites for the elements Ba and Cs, but from Sb (where they were observed for the first time) down to Rb they do not essentially change. Firstly there is an emission band, the short wave-length-edge of which has been denoted by β_1' . This band is fainter than the α_1 -band and not so sharply limited. Furthermore, outside the band a line has been found, denoted by β_{13} , which is faint for the elements Sb-Rh, but becomes more intense for the elements Mo-Rb.

It is a well known fact that the human eye does not always form a correct judgment of the blackening of a photographic plate. In particular a sudden change in the gradient of the blackening gives the impression of a white or a black line. It therefore seemed to be advisable to study the α_1 - and β_1 -satellites with the photometer also‡. It must be borne in mind, however, that even the photometer does not give a wholly correct impression of the blackening of the plate. With this photometer part of the photographic plate is projected by a microscope-objective on the slit of the thermopile. In these measurements 0.03 mm. on the photographic plate corresponds to the breadth of the slit. Further, it is impossible to have a sharp image for the

* (Note added during the proof.)—Recently, however, by taking some other powerfully exposed plates, I was able to establish the existence of the lines α_3 and α_4 for Cd also, but for this element they are very faint. For In the existence of these lines remains very uncertain, for Sn no trace of them could be observed. In this connexion it might be of interest to remark that the appearance of these satellites is within wide limits independent of the tension used on the tube.

† I have previously observed the broadening of α_1 for the elements Ta-U, but have interpreted it erroneously. See *Zs. f. Phys.* II. p. 191.

‡ This photometer has been described by M. Siegbahn, *Ann. der Physik*, (4) xlii. p. 689 (1913), and A. E. Lindh, *Zs. f. Phys.* vi. p. 303 (1921). See also W. J. H. Moll, *Proceedings Phys. Soc. London*, vol. xxxiii. part 4, p. 207 (1921).

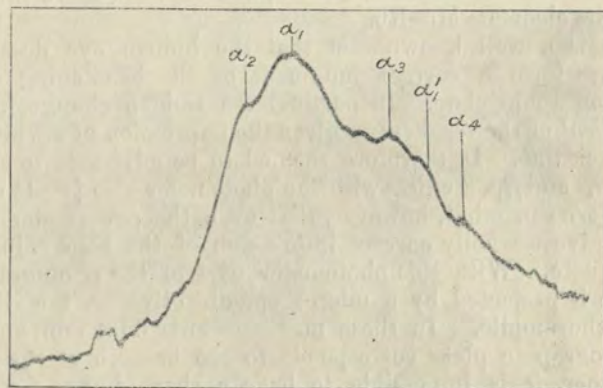
visible and the infra-red light at the same time. Hence a blackening, which may be represented thus : $\square$ is regis-

tered by the photometer thus : $\wedge$ *.

Small irregularities of the plate which are not readily noticed by the eye are registered by the photometer. Most of the small abrupt changes of the curves must be explained in this way. As a rule the more continuous changes correspond to changes in the blackening of the plate. This may be verified by comparing photometer-curves taken across the plate at different heights.

Fig. 1 gives a typical curve for Rh (taken in the opposite

Fig. 1.

Rhodium La_1 with satellites (calcite crystal).

direction as compared with the other curves). Fig. 2 shows the great difference between the Rh $\dagger \alpha_1$ and the In α_1 line. Fig. 3 clearly demonstrates that this difference suddenly appears between Cd and Ag. (The numerous accidental

* Another question is, whether the blackening of the plate really gives a correct impression of the emission-spectrum. It might be supposed, that for these strongly exposed lines the secondary radiation in the photographic plate has some effect in broadening the lines, but as the breadth of the lines largely depends on the space-lattice constant of the analysing crystal (with gypsum rather sharp lines were obtained) we may conclude that this influence cannot be very great.

† This curve is taken at a height different from that in fig. 1. In figs. 2, 3, and 4 Tn stands for In.

irregularities in the latter curves must be ascribed to some mechanical disturbance.) Fig. 4 gives the β_1 curves for Ag

Fig. 2.

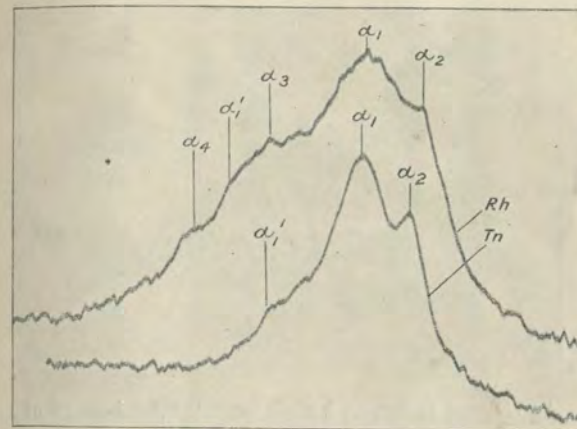
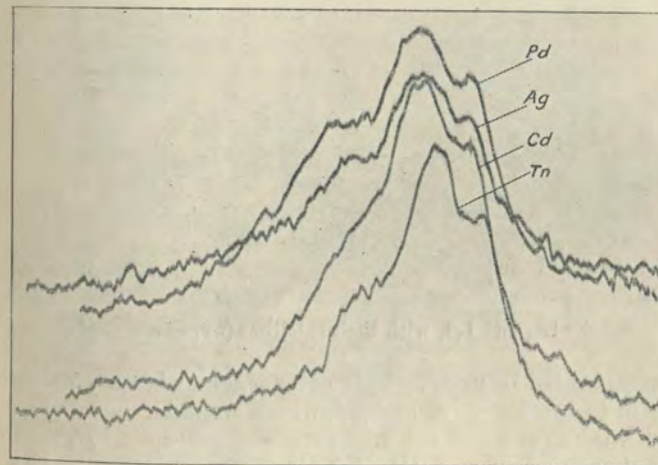
Rh La_1 and In La_1 with their satellites (calcite crystal).

Fig. 3.

The La_1 lines of Pd, Ag, Cd, and In, with their satellites (calcite crystal).

and In; β_1' and β_{12} are much less pronounced than the α_1 satellites. No sudden change is here observed for Ag.

Fig. 5 shows α_1 and β_1 with their satellites for Zr, taken at two different heights of the plate. On the plates of the elements Mo-Rb taken with a gypsum crystal, α_3 could not

Fig. 4.

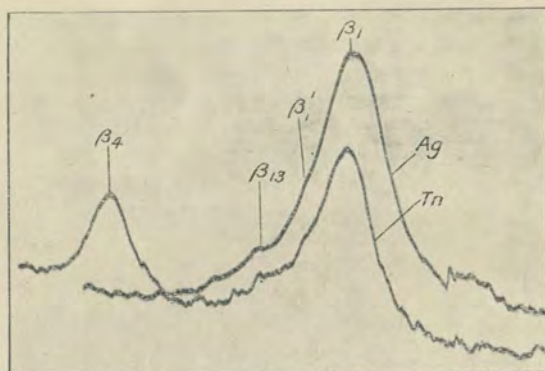
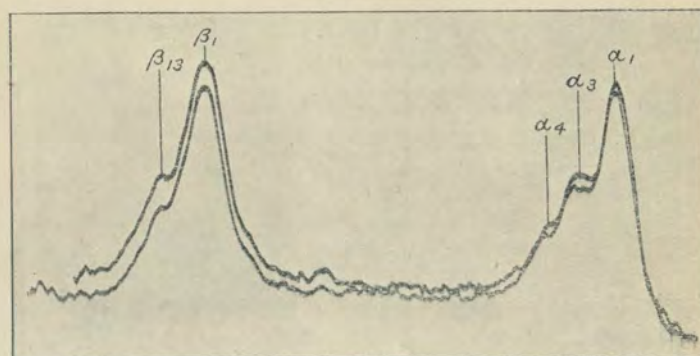
Ag $L\beta_1$ and In $L\beta_1$ with their satellites (calcite crystal).

Fig. 5.

Zr $L\alpha_1$ and $L\beta_1$ with their satellites (gypsum crystal).

be separated from α_1' . This gives a somewhat asymmetrical form to this line. α_2 and β_1' , which could be detected easily with the eye, could not be separated from α_1 and β_1 with the photometer. Fig. 3 (Pl. XXIII.) gives a reproduction of the α_1 - and β_1 -lines of Rb.

The wave-lengths and frequencies of the α_1 - and β_1 -satellites are given in Tables VII., VIII., and IX. The wave-lengths of α_3 for Mo-Rb are probably too great, since this line

TABLE VII.

	β_{13}			β_1'		
	λ	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu_{\beta_{13}}}{R}} - \sqrt{\frac{\nu_{\beta_1}}{R}}$	λ	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu_{\beta_1'}}{R}} - \sqrt{\frac{\nu_{\beta_1}}{R}}$
37 Rb	7022.4	129.77	0.032	7041	129.42	0.016
38 Sr	6573.4	138.63	32	6590	138.28	17
40 Zr	5793.3	157.30	32	5807	156.93	17
41 Nb	5449.7	167.21	36	5465	166.76	18
42 Mo	5138.4	177.34	35	5150	176.95	20
45 Rb	4342.5	209.85	37	4351	209.45	23
46 Pd	4117.1	221.33	36	4125	220.91	22
47 Ag	3906.9	233.24	39	3914	232.84	26
48 Cd	3711.6	245.52	39	3719	245.04	24
49 In	3530.4	258.12	40	3539	257.48	20
50 Sn	3360.7	271.15	43	3367	270.64	27
51 Sb	3202.6	284.54	41	3210	283.91	23

TABLE VIII.

	α_4			α_3		
	λ	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu_{\alpha_4}}{R}} - \sqrt{\frac{\nu_{\alpha_1}}{R}}$	λ	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu_{\alpha_3}}{R}} - \sqrt{\frac{\nu_{\alpha_1}}{R}}$
37 Rb	7248.8	125.71	0.042	7271.0	125.33	0.025
38 Sr	6797.3	134.06	43	6818.3	133.64	24
40 Zr	6013.2	151.54	43	6029.1	151.14	27
41 Nb	5671.1	160.68	45	5684.9	160.30	30
42 Mo	5356.4	170.13	45	5370.3	169.68	28
45 Rh	4558.8	199.89	45	4571.3	199.34	26
46 Pd	4330.9	210.41	46	4342.7	209.84	27
47 Ag	4119.4	221.21	47	4131.0	220.59	26

TABLE IX.

	α_1'		
	λ	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu_{\alpha_1'}}{R}} - \sqrt{\frac{\nu_{\alpha_1}}{R}}$
45 Rh	4564.9	199.62	0.036
46 Pd	4336.2	210.15	38
47 Ag	4125.4	220.90	36
48 Cd	3928.8	231.95	37
49 In	3744.7	243.35	40
50 Sn	3574.0	254.97	41
51 Sb	3413.8	266.94	43
55 Cs	2870.8	317.43	47
56 Ba	2755.1	330.76	48

could not be separated from α_1' . The last columns give the difference between the square root of the frequency of α_1 or β_1 and that of a satellite. These differences are nearly constant but decrease slowly with decreasing atomic number.

§ 8. Two very remarkable lines are the new lines β_{11} and β_{12} . They may be seen on fig. 2 (Pl. XXIII.). For Ba, Cs, Te, these lines probably do not occur; they could be detected for the first time for Sb. From In down to Mo they are fairly strong lines which could be easily measured under the microscope. They could be detected also for Nb and Zr, although for these elements they nearly coincide with γ_5 , which is a much sharper line in this region. For Sr and Rb they are very faint or perhaps they do not occur at all. Apparently these lines have nothing to do with the lines β_7 , β_8 , β_9 , and β_{10} which I have previously measured for the heavier elements*.

On the short wave-length side of γ_1 a new line (γ_7) could be detected. This line is weaker than β_{11} and β_{12} and could be observed as early as Ba. It might be supposed that this line forms a relativity-L-doublet with β_{11} or β_{12} . The differences, however, between the frequency-differences $\gamma_7 - \beta_{11}$

TABLE X.

	Wave-lengths.			Frequencies.			Differences $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$		
	β_{11}	β_{12}	γ_7	β_{11}	β_{12}	γ_7	$\beta_{11} - \beta_{12}$	$\beta_{12} - \gamma_7$	$\gamma_7 - \beta_{11}$
41 Nb.....	5161			176.56			0.081		
42 Mo.....	4859.7	4841.7		187.52	188.21		0.071	0.095	
45 Rh.....	4084.8	4072.5	5896.8	223.09	223.76	233.85	68	91	0.076
46 Pd.....	3867.6	3856.7	3676	235.61	236.28	247.87	65	86	86
47 Ag.....	3663.3	3653.7	3479.5	248.76	249.40	261.89	66	87	85
48 Cd.....	3477.5	3468.4	3302	262.05	262.73	275.98	67	88	66
49 In.....	3304.0	3295.9	3125	275.81	276.48	291.57	68	89	81
50 Sn.....	3142.6	3134.7	2968.5	289.97	290.69	306.98	69	90	78
51 Sb.....	2993.4	2985.8		304.43	305.20		67	89	
56 Ba.....			2218			410.82			84

or $\gamma_7 - \beta_{12}$ and the $\beta_1 - \alpha_2$ doublet are in most cases greater than the limits of experimental error. As is seen from the last columns of Table X., β_{11} and β_{12} form a screening-doublet, also β_{12} and β_2 . The same is true for γ_7 and γ_1 . Some other

* (Note added during the proof.)—From a paper recently published by Mr. Wentzel (*Annalen der Physik*, lxi. p. 437 (1921)), however, we are inclined to suppose that the lines β_{11} and β_{12} might be connected with the line β_8 of the heavier elements.

new lines, which possibly may exist for some elements (one between β_6 and β_2 and one between α_1 and β_1) will be studied in connexion with an investigation of the elements Ta–Ba and Rb–Cu.

§ 9. Tables XI. and XII. give the characteristic absorption discontinuities in the L-region for Ba, Cs and Ag, and the

TABLE XI.
Wave-lengths.

	L_1	β_2	L_2	γ_1	L_3	γ_3	γ_4
56 Ba.....	2356.7 (2348)	2399.3	2198 (2194)	2236.60	(2063)	2129.5	2071.5
55 Cs.....	2466 (2459)	2506.4	(2299)	2342.52	(2157)	2227.1	2169.4
47 Ag.....	3684.4	3693.83	3504.7	3514.85	3260.5	3299.7	

TABLE XII.
Frequencies $\frac{\nu}{R}$.

	L_1	β_2	L_2	γ_1	L_3	γ_3	γ_4
56 Ba.....	386.67 (388.1)	379.80	414.67 (415.3)	407.42	(441.7)	427.92	439.91
55 Cs.....	369.50 (370.6)	363.58	(396.4)	389.00	(422.5)	409.18	420.11
47 Ag.....	247.33	246.69	260.01	259.15	279.48	276.17	

shortest wave-lengths of the emission spectrum which belong to each of them. The absorption wave-lengths of Ba and Cs were accidentally found on the same plates on which the emission spectra were taken. They were obviously due to the selective absorption of the heterogeneous radiation of the copper anticathode, in the Ba and Cs salt used on the anticathode. Hertz's values* are added in parenthesis. They differ from ours by about 7 X.U. in the mean. The absorption spectrum of Ag is determined with a gypsum crystal,

* *Zeitschr. für Physik*, iii. p. 19 (1920).

making use of the increased absorption in the silver of the photographic plate. For this region of wave-lengths, especially if the rather faint discontinuity L_3 is to be photographed, it is desirable to exclude totally the spectra of higher order. For this reason the maximum tension on the tube should be not more than twice the critical exciting tension. Therefore in taking the L_3 absorption the mean tension on the tube, as read with the Braun electrometer, was fixed at about 5400 volts. As a fairly large current was used (50 m.a.) a very good plate was obtained in four hours. The discontinuities L_1 and L_2 were both found on one plate after an exposure of about three hours.

§ 10. As has been stated in Part I. § 6, I have tried to obtain some experimental information about the existence of the line L_3L_1 , *i. e.*, the transition L_1-L_3 . For tungsten this line should lie in the M-region, between the lines $M\beta$ and $M\gamma$ which have been measured by Stenström. We may calculate the wave-length of this line for W from the following data. The frequency of the line L_3L_1 is equal to the frequency difference of the absorption discontinuities L_1^* and L_3^* . These have been measured by Duane and Patterson. They found 1213.6 and 1024 X.U. respectively. From this we find for the frequency difference L_3-L_1 139.07 in multiples of the Rydberg number, from which we may calculate the required wave-length as 6553 X.U. Taking into account the limits of experimental error given by Duane and Patterson, we find that the error in the wave-length in question must be less than 3 per cent. We may calculate the same wave-length with somewhat greater accuracy in the following way. From diagram I. we see that the following relation must hold between the frequencies :

$$L\beta_2 + (L_3 - L_1) = L\beta_3 + M\gamma.$$

Putting into this formula the frequencies measured by Siegbahn for $L\beta_2$ and $L\beta_3$ and the value for $M\gamma$ measured by Stenström, we find for the same frequency difference L_3-L_1 139.05, giving the same wave-length 6553 X.U. Taking into account the limits of error of the $M\gamma$ line and of the L-lines, which can be measured with greater accuracy than the discontinuities, we find that the error in this value is less than 0.3 per cent.

We should expect that this line would only arise if an electron is removed from the L-shell in such a way that the

* By these symbols the levels as well as the absorption-discontinuities corresponding to these levels are denoted.

remaining electrons form a configuration corresponding to a L_3 -level. Using a tungsten anticathode, the tension on the tube must according to Einstein's relation be more than 12000 volt. As the expected line might not be very strong, it is desirable to work with a tension which is at least twice as great. The tube was therefore driven with the maximum tension which could be obtained. With this tension a very strong L-spectrum in the first order was obtained in ten minutes. As analysing crystal a gypsum crystal was used ; the time of exposure was one hour. Besides the lines $M\beta$ and $M\gamma$ several other lines which could not be identified at first sight were found on the plate. Now the lines in the M-series have a very typical structure, being rather diffuse and broadened on the short wave-length side. Therefore no doubt could arise as to the identification of these lines. As to the new line L_3L_1 , however, we should expect that it would be distinctly different, and especially that it would be fairly sharp for W. For a right interpretation of the plate it was therefore desirable to exclude all the lines which appeared on the plate in higher order. This could be done in the following simple way. A new plate was exposed under the same conditions. Half of this plate was covered with an aluminium sheet of 7μ thickness. By this sheet wave-lengths of more than 6000 X.U. are totally absorbed. Fig. 4 (Pl. XXIII.) gives a reproduction of the spectrum obtained in this way. Most of the lines are not appreciably absorbed by the aluminium, but the lines $M\beta$ and $M\gamma$ have been totally absorbed. Copper and tungsten lines were found in 4th and 5th order. Between the $L\beta_2$ and $L\beta_1$ line of W the line $L\beta_3$ was seen on the plate also in 5th order. This line comes from the L_3 level. As $L\beta_3$ is not a very strong line for W, it was very faint on the plate, and it cannot be seen on the reproduction. Further the Ca K absorption line in the second order may be seen as a dark line quite near the $M\gamma$ line of W. This line is due to the selective absorption in the Ca of the crystal*. From the appearance of the tungsten lines in such high order we may conclude that the experimental conditions were such as to excite the L_3 level quite sufficiently to give rise to the line L_3L_1 , unless this transition is very improbable. The place where we should expect the line is marked with a $\uparrow$ on the reproduction. In the neighbourhood of this place only one very faint line was seen on the plate. This line, however, was not appreciably absorbed

* In general, absorption discontinuities are obtained in a very easy manner if the absorbing element forms part of the analysing crystal.

by the aluminium sheet (the reproduction does not give a very good impression of this fact). It is quite possible that it is the tungsten $L\gamma_1$ in the 6th order.

In the same way I was able to show that the transition L_2L_1 does not exist; this, however, is what we should already expect from the $a-b$ rule.

PART III.

Discussion of Results.

§ 1. As has been stated in Part II. § 1, the object of this paper is to compare the changes in the characteristic X-ray spectrum as the atomic number decreases with the changes in the structure of the atom as given by Bohr's theory, of which a brief account has been given in Part I. In order to do this, we will deal with the diagrams of the energy levels of the inert gases, which are based upon measurements of the elements preceding or following the inert gases in the periodic table. For niton the diagram has already been given in Part I. of this paper.

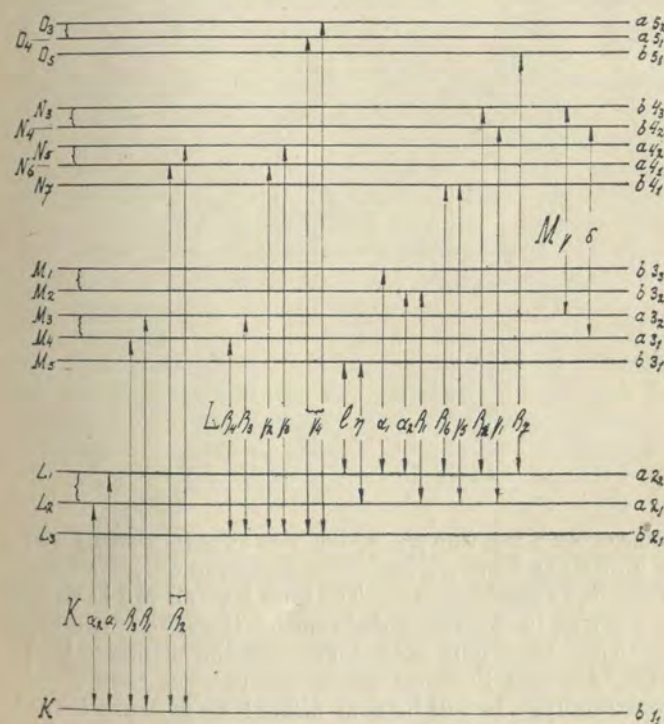
As regards this diagram, the following remarks may here be made. Only the lines belonging to the L-series have been systematically investigated for the elements in the neighbourhood of niton*. The complexity of the line L_4 which is suggested by analogy with the appearance of the pairs of lines $L\beta_3-L\beta_4$ and $L\gamma_3-L\gamma_2$ could not be proved experimentally, because of the small difference of energy between the levels O_3 and O_4 . The energy-difference between the levels O_1 and O_2 could not be obtained experimentally for the same reason. As yet there is no experimental evidence for the existence of the three P-levels inserted in the diagram. Perhaps the line 568.9 found by Dauvillier† in the spectrum of U represents a transition $P_1 \rightarrow L_3$. But since in general it is very dangerous to draw conclusions from the measurements of only one element, it seems better to postpone a discussion of the P-levels until a thorough investigation of the X-ray spectrum of the radioactive elements has been made. The K-spectrum of the elements in the region of high atomic number has been measured with sufficient accuracy for W only. But also different measurements of the K-series, made by several authors for elements of lower atomic number, support the arrangement of lines

* See D. Coster, *Zeitschrift f. Physik*, iv. p. 178 (1921) and I. and II. In I. and II. the arguments are given in favour of the arrangement of the lines in the diagram I.

† *Comptes Rendus*, clxxii. p. 1350 (1921).

given in the diagram. The line $K\beta_3$ has been detected by de Broglie* only for the elements tungsten and rhodium. The frequency-difference found by de Broglie for the lines $K\beta_1$ and $K\beta_3$ agrees very well with that for the lines $L\beta_3$ and $L\beta_4$. The complexity of the line $K\beta_2$ could not be observed but is suggested by analogy with the pairs of lines $K\beta_1-K\beta_3$, $L\beta_3-L\beta_4$, and $L\gamma_3-L\gamma_2$. In any case it is probable that most of the energy of this line is due to the transition $N_5 \rightarrow K$. The lines in the M-region have been measured by Stenström and Karcher for different elements. It is highly probable that there exist further transitions in this region, other than those detected by Stenström.

Diagram II.—XENON.

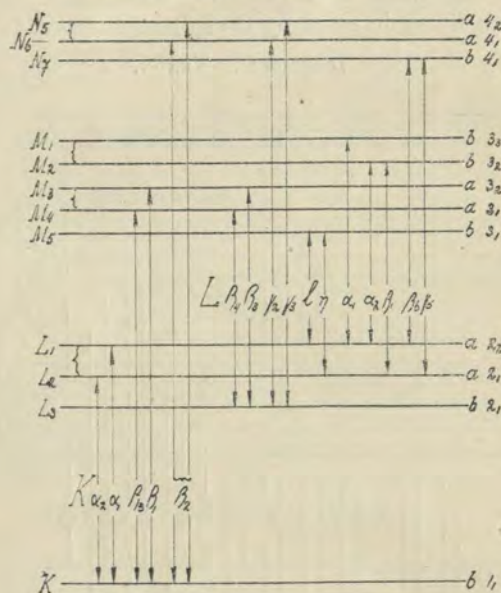


§ 2. The diagrams II. and III. for the inert gases, xenon and krypton, are derived from the experimental results given in Part II. of this paper. As for the L-series we see from the tables in Part II. that all the lines inserted in the

* *Comptes Rendus*, clxx. p. 1053 (1920) and clxx. p. 1245 (1920).

diagrams were actually measured for the elements with higher atomic numbers than xenon or krypton respectively. The single exception is the line $L\beta_7$. Though there are some indications that this line has been found for Ba and Cs, its identification is not quite certain. An investigation of the rare-earth metals, as yet unfinished, will possibly settle the question. The lines α_1 , α_2 , β_1 and β_2 of the K-series have been measured by several authors for different elements

Diagram III.—KRYPTON.



in this region; the line β_3 , which lies at a very small wave-length distance from β_1 , has been measured only for Rb, by de Broglie, as stated above. The lines $M\gamma$ and $M\delta$ have only been inserted in the xenon diagram for the sake of completeness. They have only been found for the elements U, Th, Bi, Pb, Au, and Pt* and they have not yet been studied systematically. It will be very difficult to measure them in this region, as even for Ba they should have wave-lengths of about 13000 and 12000 X.U. respectively. The largest wave-length hitherto measured with the aid of crystal reflexion is the line $L\alpha$ for copper (13309 X.U.).

* See Stenström, Dissertation, Lund, 1919; Karcher, Phys. Rev. II. xv. p. 285 (1920). These lines have been called $M\gamma_1$ and $M\gamma_2$ by Karcher.

On the other hand, we may see from a comparison of the diagrams I. and II. and the tables of Part II. that the lines, which according to the diagrams should fall out between niton and xenon (*i.e.* in the L-series β_5 and γ_6) were actually not found for the elements in the neighbourhood of xenon. In the same way we may see from the diagrams II. and III. compared with the tables of Part II. that the lines $L\gamma_1$, $L\beta_2$ and $L\gamma_1$, which according to the diagrams should fall out between xenon and krypton, were not observed for Rb and Sr.

§ 3. We will now proceed to a closer comparison of Bohr's theory of the development of groups of electrons in the atom with the experimental results as regards the first appearance of the lines in the X-ray spectra.

Starting from niton the lines which first disappear are β_5 and γ_6 . For the elements in the neighbourhood of niton both the lines β_5 and γ_6 are fairly strong; in the neighbourhood of the Pt metals their intensity decreases very appreciably; for W, and especially for Ta, which elements both gave very good plates, they belong to the faintest known lines in the X-ray spectra. In the rare-earth metals and for Ba and Cs not the slightest trace of these lines has as yet been found. On several plates, however, I found white lines on a dark background in the place where we should expect to find β_5 or γ_6 . As mentioned in II. § 9, these white lines are the characteristic absorption lines* L_1 and L_2 due to the absorption of the Cu radiation in the salts which were used upon the anticathode. Though even this is not an absolute proof† that the lines β_5 and γ_6 do not exist, it seems on the whole to be very probable that these lines disappear for the rare-earth metals. This is in agreement with the theory. According to this 5_3 orbits probably appear for the first time for $L\alpha$ (57)‡, but in the rare earths the electrons moving in these orbits are very loosely bound in the form of valency electrons, which are hardly present in the salts used in the experiments. It is only in Ta (73) and the following elements, that a 5_3 electron can first be expected to be present under the conditions of the experiments and to correspond to a binding sufficiently strong for the 5_3 level to be detected.

* On carefully exposed photographs of an absorption edge usually a white line may be seen. This white line implies that the electron "prefers" the absorption of a frequency which is just able to bring it outside the atom.

† In studying the L_1 and L_2 absorption edges of tungsten, Duane and Patterson have also made use of the absorption in the tungsten of the anticathode. (See Proc. Nat. Ac. Sci. Washington, Sept. 1920.)

‡ Compare N. Bohr, Zeitschr. f. Physik, ix. p. 1 (1922).

We should expect the line $M\epsilon$ to disappear at the same time as the lines $L\beta_5$ and $L\gamma_6$, as the existence of this line is also bound to a 5_3 subgroup of electrons. This line has as yet not been studied systematically. It has been measured by Stenström* for U and Th and by Karcher† for the elements Bi, Au, and Pt.

§ 4. The appearance of the lines $M\alpha_1$, $M\alpha_2$, and $M\beta$ is connected with the existence of 4_4 electrons in the N-shell. According to Bohr, these electrons occur for the first time in the rare earths. For the elements Dy (66) there must already be electrons present in 4_4 orbits, as the appearance of the lines $M\alpha$ (α_1 and α_2 could not be separated for the elements with lower atomic number than Tl) and $M\beta$ has been established by Stenström for this element. The wave-lengths of these lines are respectively 9509 and 9313 X.U. It would be of interest to try to find these lines also for elements with lower atomic number than Dy.

§ 5. The existence of the line $L\gamma_4$ depends on the presence of 5_2 electrons in the O-shell. As pointed out to me by Professor Bohr, it appears from comparison with the optical spectra of Cd and In, that 5_2 orbits appear for the first time in the neutral atom of the latter element. The experimental results seem to indicate that for the line γ_4 there are certain complications. The very striking changes in the intensities of the pairs of lines β_5 - γ_6 (see Part III, § 3) and β_2 - γ_1 (see Part III, § 6) cannot be questioned. But usually it is very difficult to make any definite assertions concerning changes of the relative intensity of the lines with different elements, as we are not certain that they have been exposed under the same conditions. However, there is evidently a considerable change in the intensity of the line $L\gamma_4$ between the elements Sb and Sn. Down to In (49), this line could be measured but here it had become very faint. For Cd, where we according to Bohr should expect γ_4 to disappear, no certain information about this line could be obtained from the experiments. Extrapolating according to Moseley's law we find for the wave-length of γ_4 for Cd about 3081 X.U., which is at the same time about twice the wave-length of the copper $K\alpha_2$ line. Using an X-ray tube of brass and working with a fairly high tension which appeared to be necessary in photographing the very weak lines, it is impossible to avoid wholly the characteristic Cu-radiation. Actually the copper

* Stenström, Dissertation, Lund, 1919.

† Karcher, Phys. Rev. II. xv. p. 285 (1920). The line $M\epsilon$ has been called $M\gamma_3$ by Karcher.

$K\alpha_1$ and $K\alpha_2$ lines though very faint were in second order observed on the plate. From a thorough examination of the plates, however, we are inclined to conclude that the line γ_4 does not exist for Cd or at any rate must be still weaker than in the case of In. For the next element (Ag) we are troubled by the increased absorption in the photographic plate (L_3 discontinuity), so that for this element nothing can be stated about the existence of γ_4 . A complication showed in the photographs of the Pd (46) and Rh (45) spectra. Besides a very faint line at 3450 X.U. for Pd and at 3651 X.U. for Rh, which might be considered to be γ_4 , another line of the same appearance was found for both elements. (For Pd $\lambda=3433$ and for Rh $\lambda=3631$.) These lines, however, have shorter wave-lengths than the extrapolated values of the respective L_3 discontinuities.

§ 6. The lines β_2 and γ_1 depend on the existence of the 4_3 electrons in the N-shell, which electrons according to Bohr are found for the first time in the neutral atom of Y (39). Relatively to the other lines of the L-spectrum β_2 and γ_1 have their ordinary intensity as far down as Mo. For Nb however they are considerably weaker compared with the other lines, for Zr they are both very faint. For Y, β_2 and γ_1 were not visible, but here the plates were not especially good. For Sr and Rb, for which the plates were quite good, γ_1 had wholly disappeared. If we extrapolate β_2 according to Moseley's law, this line almost coincides with β_4 in the case of Sr, while for Rb it should lie on the long-wave-length side of β_4 . A faint line was actually found in this place. On different plates, however (taken with different Rb salts), the relative intensity of this line seemed to show considerable variations. This could easily be understood if the line were due to some other element. Thus it seems to be most probable that β_2 disappears at the same time as γ_1 between Zr (40) and Sr (38). The lines $M\gamma$ and $M\delta$ should disappear at the same time as $L\beta_2$ and $L\gamma_1$. As these lines must have a wave-length of about 37 A.U. for Nb, they cannot be studied in this region in the present state of spectroscopy.

§ 7. As for the line $L\beta_7$ it was not possible to identify it in the region under consideration. This line is also for the heaviest elements a rather faint line. For Pt and the elements with higher atomic number it seems to be a double line. This is difficult to explain in the light of our present knowledge of the X-ray spectrum. As has also been observed by Dauvillier, it is a single line for W, and I was able to

observe the same thing for Ta. It will be very difficult to investigate β_7 in the region Ba-Rb, as it must coincide for several elements with β_{11} or β_{12} (see Part II, § 8). According to Bohr's theory we must expect that this line may perhaps occur as early as Rb, as for this element 5₁ electrons appear for the first time.

§ 8. It is a very important feature of Bohr's theory of atomic structure, that within the region of the rare-earth metals the N-shell is developed from a shell containing 3 subgroups of 6 electrons each with the quantum symbols 4₁, 4₂, 4₃, into a shell containing 4 subgroups of 8 electrons each with the quantum symbols 4₁, 4₂, 4₃, and 4₄ respectively. In favour of this view the following experimental facts may be considered. As is seen from the diagrams the energy difference between the N₃ level and the region outside the atom is given by the frequency difference of the $L\beta_2$ line and the L_1 discontinuity. This difference corresponds to a volt difference of 420 for Bi (83), 170 for W (74), 90 for Ba (56), and less than 10 for Ag (47). This means that in the region from Ba to W the binding of the 4₃ electrons increases much more slowly than in the regions from Ag to Ba and from W to Bi. This is just what we should expect from theoretical considerations. Within the region of the rare earths not only do the three subgroups of 4₁, 4₂, and 4₃ electrons increase by two electrons each, but also a new subgroup of eight 4₄ electrons is built up. As part of the orbits of the 4₃ electrons lies outside the orbits of the 4₄ electrons, and as a 4₃ electron during its revolution spends most of its time in this part where its velocity is smallest, the 4₄ electrons must be assumed to contribute appreciably to the total screening effect on the 4₃ electrons.

New measurements of the absorption discontinuities of the elements Ba-Sb which recently have been made by Mr. Lindsay in this laboratory give also a strong support to Bohr's theory. From the values of the L_2 -discontinuities of these elements which Mr. Lindsay has kindly put at my disposal and my values of the wave-lengths of the line $L\gamma_4$ for the same elements, we are able to calculate the energy difference between the C₃-level and the outside of the atom. This difference, the value of which most probably corresponds to 30-40 volts for W (74), is still 30-25 volts for Ba (56) and Cs (55), but decreases to less than 10 volts for Te (52) and less than 6 volts for Sb (51). From this it appears very clearly that the outmost shells of the atom (O- and P-shell) do not change very much for the elements from W

to Ba, but that these shells materially change for the elements with lower atomic number than Ba.

My researches in the L-series of the rare earths above quoted seem also to offer strong arguments in favour of Bohr's theory. The lines in the L-series, which are connected with N-levels, are: β_2 , γ_1 , γ_3 , γ_2 , β_6 and γ_5 . Now for some of these lines remarkable anomalies of a new type were found. For both the lines β_2 and γ_1 rather faint satellites were observed at some distance on the long wave-length side*. Though we cannot yet account for this phenomenon, we should according to the theory expect some irregularities just in this region, accompanying the gradual transformation of the N-shell during the completion of the electronic configuration of 4-quantum orbits. For the lines γ_2 and γ_3 an analogous phenomenon was observed. As these lines lie very near to one another, it is somewhat difficult to interpret the photographs. The lines β_6 and γ_5 however, which are not very strong, seem to show no irregularities at all. More experimental data will soon be published.

§ 9. It is a fact well known to every one who has worked some time in X-ray spectroscopy, that on nearly every photograph taken of the X-ray spectrum of a single element there are found some lines which cannot be classified. It is probable that in most cases these lines are due to some other element, and very often this may actually be proved. The lines in the K-series of elements of higher atomic number, however, have not yet systematically been measured. If these lines appear in higher order on the plate, the identification will be impossible.

On the other hand, we must reckon with the possibility that some of the "unknown" lines really belong to the investigated element in question. In this case we must assume that the appearance of these non-systematic lines depends on special conditions, which are only fulfilled for one or very few elements. It appears from these considerations that conclusions which are based upon measurements of only one element have no great value for other elements.

There are several lines which cannot be inserted in such simple diagrams as I, II, and III, but which are found for

* The other lines which cannot be inserted in a simple diagram lie always on the short wave-length side of a line with which they seem to be in some way connected.

several elements and can be classified according to Moseley's law. In the L-series these are the line β_8 , which has been found on the short wave-length side of β_2 for a great number of the elements Ta-U*, and the lines which are dealt with in Part II. §§ 7 and 8 of this paper. In the K-series of the lighter elements similar lines have been found by Hjalmar†. Most of these non-diagram lines seem to disappear again for elements with higher atomic number. Another characteristic feature of these lines is that they always lie on the short wave-length side of a very strong diagram line with which they seem to be connected in some way‡. Usually their frequency difference from this line is roughly proportional to the atomic number of the emitting element.

In order to explain the appearance of the non-diagram lines we might suppose that under certain conditions a subgroup of electrons from which one electron has been removed may give rise to more energy-levels than have been inserted in the diagrams. If this really is the case, these new levels must evidently play a different part from those which appear in the diagrams. As yet they have not been detected in the absorption spectra§: furthermore, they each seem to be connected with one line only and they usually disappear again for atoms of higher atomic number.

Again, part of these new levels might be attributed to a more complicated excitation of the atom. Suppose that when a high-speed β -particle collides with the atom, under certain conditions two electrons are removed at the same time. If then an electron were to fall back into the atom, this transition would give rise to a new line in the X-ray spectrum which would lie on the short wave-length side of a diagram line connected with the removal of only one electron. In this case we should expect to find a great difference between a characteristic X-ray spectrum excited by the impact of high-speed β -particles (primary radiation) and a spectrum excited by absorption of X-rays (secondary radiation). For the latter we should expect that no such non-diagram lines would appear. As some of these lines are quite strong,

* *Zeitschrift f. Physik*, II. p. 191.

† *Zeitschrift f. Physik*, i. p. 439 (1920).

‡ The new lines recently detected for the rare-earth metals (see Part III. § 8) are an exception to this rule.

§ In this connexion it may be of interest to state that the structure found by Hertz (*Zeitschr. f. Phys.* iii. p. 19 (1920)) for the L_1 - and L_2 -discontinuities seems to be not directly connected with that which I have found for the $L-\alpha$ and $L-\beta_1$ lines respectively.

we hope it may be possible to settle this question by experiment*.

It gives me great pleasure to express my best thanks to Prof. M. Siegbahn of Lund and Prof. N. Bohr of Copenhagen, for the great interest they have shown in my work. I am also much indebted to my friend Mr. H. A. Kramers for his valuable help in reading the manuscript.

* (Note added during the proof.)—In this connexion attention may be called to a very interesting paper recently published by Mr. Wentzel (*Annalen der Physik*, lxvi. p. 937 (1921)). In this paper Mr. Wentzel clearly showed that most of the non-diagram lines arise in an atom which has lost more than one electron. I intend to deal in particular with the non-diagram lines of the L-series in another paper.

FIG. 1.

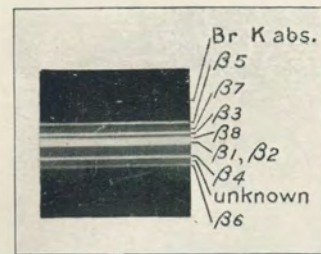
Pb L β (rocksalt crystal).

FIG. 3.

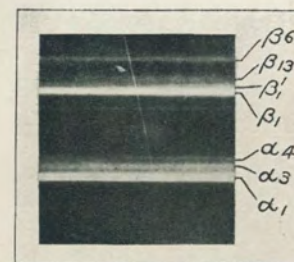
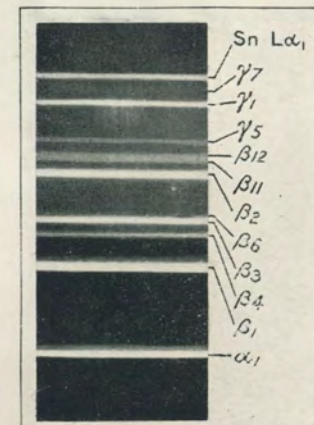
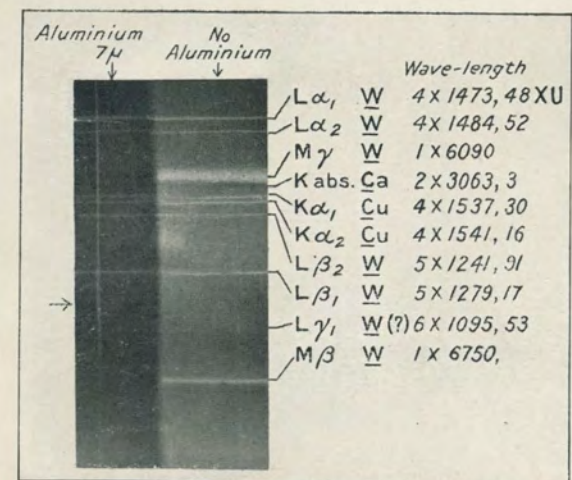
Rb L α_1 and L β_1 with their satellites (gypsum crystal).

FIG. 2.



Rh L-spectrum (gypsum crystal).

FIG. 4.



W L and M spectrum (gypsum crystal).

STELLINGEN.

I.

De overigens interessante beschouwingen van C. D. ELLIS (Proceedings Roy. Soc. A 99, p. 261, 1921 en 101, p. 1, 1922) en van LISE METTNER (Zeitschr. f. Physik 9, 131 en 145, 1922) over de karakteristieke β - en γ -spectra der radioactieve elementen zijn op enkele punten niet geheel in overeenstemming met wat men uitgaande van onze kennis der röntgenspectra zou moeten verwachten.

II.

De hypothese van LISE METTNER (l. c.) dat de γ -straling van een β -stralend radioactief element zou ontstaan, doordat de energie van een gedeelte der β -deeltjes bij het verlaten der kern geheel in γ -straalenergie zou worden omgezet, is niet zeer bevredigend en wordt daarenboven niet voldoende door de experimenteele gegevens gesteund.

III.

Het is verwarrend om te spreken — zooals MILLIKAN doet (Astroph. Journal 52, p. 47, 1920) — van $L\alpha$ -, $L\beta$ - en $L\gamma$ -lijnen in het spectrum van koolstof.

IV.

Het is zeer waarschijnlijk, dat het spectrum der harde γ -stralen van Ra B en Ra C eenige lijnen minder bevat, dan door RUTHERFORD en ANDRADE wordt opgegeven (Phil. Mag. 28, p. 263, 1914).

V.

De bewering van OVERN (Phys. Rev. 18, p. 350, 1921), dat het mogelijk is, tot een absolute schaal voor de golflengten der röntgenlijnen te komen door gebruik te maken van de witte lijnen, die hij in het met een klipzoutkristal opgenomen heterogeene röntgenspectrum vond, is — op zijn minst genomen — overdreven.

VI.

Het artikel van Miss DAVIES in de Proceedings Roy. Soc. A 100, p. 599, 1922 bewijst niet de door haar uitgesproken stelling, dat de heliumlijnen uit het z.g. parhelium- en orthoheliumspectrum eerst optreden, nadat het atoom geïoniseerd is.

VII.

Of er in de aardsehors nog andere dan de tot nog toe bekende elementen voorkomen en zoo ja, welke, is een probleem, dat in korten tijd met behulp van de röntgenspectroscopie zou kunnen worden opgelost.

VIII.

De opvatting die Prof. PH. KOHNSTAMM van het begrip „natuurwet” heeft (vergelijk KOHNSTAMM, Ontwikkeling en onttroning van het begrip „natuurwet”) is niet de algemeen gangbare opvatting in de natuurkunde.

IX.

Het artikel van C. BENEDICKS in Zeitschrift f. physik. Chemie 100, p. 42, 1922 over het principe van Le Chatelier-Braun gaat niet nader in op de principiële beteekenis van dit beginsel. Een grondige bespreking van de beteekenis en de draagwijdte van genoemd beginsel geeft P. EHRENFEST reeds in Zeitschrift f. physik. Chemie 77, p. 227, 1911.

X.

Een groote fout van het Nederlandsch onderwijssysteem is het gebrek aan verband en wisselwerking tusschen hooger, middelbaar en lager onderwijs.

XI.

De in de theorie der wisselstroommachines veel gebruikte diagrammen (zie bijv. ARNOLD, Wechselströmtechnik) kan men op eenvoudige wijze in verband brengen met de differentiaalvergelijkingen voor een systeem van twee elkaar induceerende stroomkringen (zie MAXWELL, Treatise II, p. 181 e. v.).

XII.

Bij de opstelling van een theorie der suprageleiding der metalen zou men zich kunnen laten leiden door de gedachte, dat er een zekere analogie bestaat tusschen genoemd verschijnsel en de zg. elastische botsing van electronen met gasmoleculen.

XIII.

Indien de met behulp van een of andere theorie berekende waarde van een physische grootheid met de experimenteel gevonden waarde overeenstemt, is dit op zichzelf volstrekt geen bewijs voor de juistheid van de gebruikte theorie.

XIV.

De beschouwingen van MILLIKAN (Phys. Rev. 18, p. 456, 1921) over meervoudige ionisatie tengevolge van botsing met α -deeltjes zijn gedeeltelijk in strijd met de resultaten van dit proefschrift.

XV.

Eenige eigenschappen der functies van Legendre kan men onmiddellijk uit de algemeene eigenschappen der hypergeometrische functies afleiden.
