

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XVIII**, 5.

UNTERSUCHUNGEN
ÜBER DIE SPEKTREN DES SILBERS

VON

EBBE RASMUSSEN



KØBENHAVN
EJNAR MUNKSGAARD

1940

INHALT

	Seite
1. Einleitung	3
2. Die Lichtquellen	4
3. Die Spektralapparate	8
4. Das Funkenspektrum	10
5. Das Bogenspektrum	24
6. Zusammenfassung	31

Tafel mit Spektralaufnahmen.

Einleitung.

Obwohl das Silber bereits seit den ersten Jahren der Spektroskopie Gegenstand spektroskopischer Untersuchungen gewesen ist, darf — vom Standpunkt des Atombaus aus betrachtet — weder das Bogenspektrum noch das erste Funkenspektrum als erschöpfend bekannt angesehen werden. In beiden Spektren finden sich viele Linien, deren Zuordnung zu den Energiezuständen des Atoms bzw. Ions völlig unbekannt ist; andererseits fordert die Atomtheorie für beide Spektren das Vorhandensein von Termen oder ganzen Termsystemen, die experimentell bisher nicht festgestellt worden sind. Dies ist insbesondere der Fall bei dem Bogenspektrum des Silbers, in dem man — analog den Bogenspektren des Kupfers und des Goldes — ausser dem bekannten alkaliähnlichen Dublettsystem ein zweites Termsystem erwarten muss, das unter Mitwirkung eines Elektrons der abgeschlossenen d-Schale zustandekommt. Während dieses zweite System für Kupfer und Gold schon lange bekannt ist, wurde es in Silber trotz wiederholter Untersuchungen bisher nicht gefunden.

Den Anlass zu der vorliegenden Arbeit gab eine zufällige Beobachtung, die während des Ausprobierens einer für Hyperfeinstruktur-Untersuchungen neu konstruierten Silber-Hohlkathode gemacht wurde. Mit Neon als Füllgas zeigte diese Lichtquelle eine Reihe neuer, sehr intensiver Linien unbekanntem Ursprungs, die durch Interferometeraufnah-

men als enge Dubletts aufgelöst werden konnten. Die dadurch veranlassten weiteren Untersuchungen über das Leuchten verschiedener Lichtquellen, die mit hochauflösenden Spektralapparaten vorgenommen wurden, ermöglichten neue Beiträge zur Termanalyse der beiden Silberspektren.

Die Lichtquellen.

Zur Erzeugung des Bogenspektrums und des ersten Funkenspektrums des Silbers wurden vor allem Hohlkathoden-Entladungen benutzt, die in einer Apparatur realisiert wurden, die der von PASCHEN und CAMPBELL¹⁾ beschriebenen ähnlich ist. Abb. 1 zeigt die Einrichtung, die seit längerer Zeit zur Erzeugung von Spektren für Aufnahmen mit dem Kopenhagener Konkavgitter in Gebrauch ist.

Die Elektroden sind in einem 2 Liter-Kolben K aus Pyrexglas angebracht und werden von 4 mm dicken Stahl-drähten getragen, die in enge Seitenrohre eingekittet sind. Die Kittstellen sind 25 cm von der Kugel entfernt, damit der Strom bis zur Gelbglut der Kathode gesteigert werden kann, ohne dass der Kitt weich wird. Die Kathode besteht aus reinem Silber in Form eines Zylinders von 60 mm Länge, 15 mm äusserem Durchmesser und 1,5 mm Wandstärke; die Anode ist eine Feinsilberplatte. Das Licht aus dem Innern der Kathode passiert ein aufgekittetes Quarzfenster Q und wird mit Glas- oder Quarz-Flusspat-Achromaten auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet. Das Füllgas (Helium oder Neon) wird nach vorangegangener Leerpumpen der Kugel vom Behälter G durch einen Prytz-Verschluss eingelassen, mittels einer dreistufigen Quecksilber-Diffusionspumpe P in ständiger Zirkulation gehalten und

¹ F. PASCHEN und J. S. CAMPBELL, Ann. d. Phys. **31**, 29, 1938.

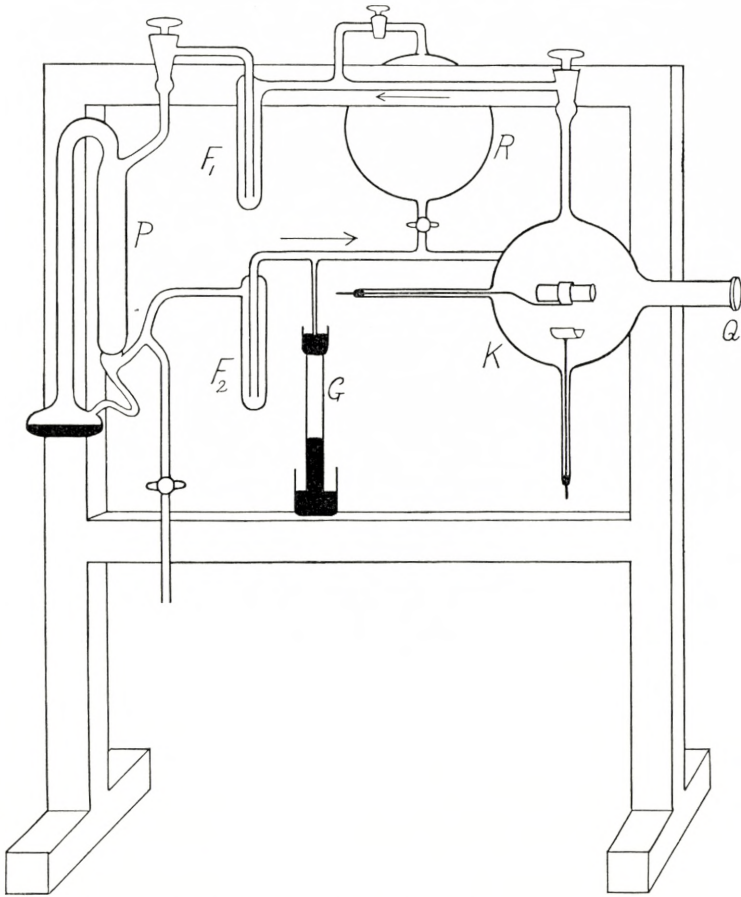


Abb. 1. Hohlkathodenlichtquelle mit Zirkulations- und Reinigungs-
vorrichtung.

gereinigt, während es die mit flüssiger Luft gekühlten Fallen F_1 und F_2 durchströmt. F_1 ist mit Kokosnussschale gefüllt; F_2 hält den Quecksilberdampf vom Entladungsraum zurück. Die Kugel R , die zwischen Vorvakuum und Hochvakuum eingeschaltet ist, dient zur Regulierung des Gasdruckes und zur Aufbewahrung des gereinigten Füllgases. Die ganze Appa-

ratur ist aus Pyrexglas hergestellt und auf ein leicht transportables Holzgestell montiert.

Als Spannungsquelle diente das städtische Gleichstromnetz (440 Volt) in Serie mit einer oder zwei Gleichstrommaschinen zu je 100 Volt Spannung. Der Strom wurde mittels eines regulierbaren Vorwiderstandes von 1000 Ohm reguliert. Die Klemmspannung betrug 250—350 Volt, und der Strom konnte bis auf etwa 300 mA gesteigert werden,

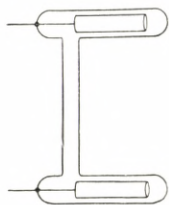


Abb. 2. Einfaches Neonleuchtrohr als Hohlkathode.

wodurch die Kathode fast zum Schmelzen kam. Um die Intensität der Silberlinien noch weiter zu steigern, wurden auch einige Aufnahmen mit einem Kohlezylinder als Kathode gemacht, in welchem metallisches Silber durch noch stärkere Ströme (600—800 mA) zum Schmelzen gebracht wurde.

Ein grosser Teil der neu gefundenen Silberlinien konnte mit einer viel einfacheren Lichtquelle ebenfalls beobachtet werden; diese ist in Abb. 2 dargestellt. Sie besteht aus einem einfachen Neon-Leuchtrohr mit Elektroden aus Silberblech, die so angebracht wurden, dass das Licht des Kathodeninnern beobachtet werden konnte. Zum Betrieb dieser Lichtquelle diente ein Transformator, der 8000 Volt und 70 mA liefert.

Während diese beiden Hohlkathoden in Verbindung mit dem Konkavgitter für Wellenlängenmessungen benutzt wurden, musste für die Interferometeraufnahmen eine mit flüssiger Luft gekühlte SCHÜLER-Kathode verwendet werden. In der hier benutzten Lichtquelle, die eigentlich für Hyperfeinstruktur-Untersuchungen anderer Elemente gebaut war, wurde als Material für die eigentliche Kathode ursprünglich Silber gewählt, und zwar teils wegen seiner relativen Linienarmheit, teils weil das grosse Wärmeleitvermögen des

Silbers eine möglichst gute Kühlung der leuchtenden Atome sichert. Wie Abb. 3 zeigt, wurde die Kathode (50 mm Länge, 15 mm äusserer Durchmesser, 1,5 mm Wandstärke) unten an ein Neusilberrohr (250 mm Länge, 50 mm Durchmesser und 1 mm Wandstärke) hartgelötet, in welches ein langes Pyrexglasrohr mit aufgesetzten Quarzfenstern eingekittet ist.

Zur Vermeidung von Brüchen dieser Kittstelle wurde ein Gummiring (ein Stück abgeschnittener Fahrradschlauch) zwischen Glasrohr und Neusilberrohr angebracht; ausserdem wurde die Kittung durch eine Kühlwasserkappe auf Zimmertemperatur gehalten. An dem Glasrohr befanden sich zwei Seitenrohre, von denen das eine zur Einführung der Anode (ein zylindrisch gebogenes Messingblech) und das andere zum Evakuieren diente.

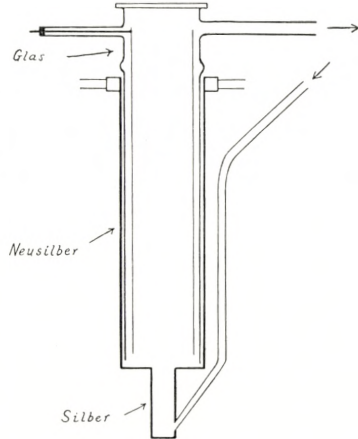


Abb. 3. SCHÜLER-Kathode für Hyperfeinstrukturuntersuchungen.

Die Gaszufuhr erfolgte durch ein enges Neusilberrohr, das unten an der Silberkathode angelötet und oben in ein Glasrohr eingekittet war. Es wurde für die erwähnten Rohre Neusilber gewählt, weil das geringe Wärmeleitvermögen dieses Materials den Verbrauch an flüssiger Luft herabsetzt. In der Tat hatte diese Lichtquelle einen Leerverbrauch (in stromlosem Zustand) von weniger als $\frac{1}{4}$ Liter flüssiger Luft pro Stunde, während eine früher benutzte Lichtquelle, deren Aussenrohre aus Messing waren, einen Leerverbrauch von etwa 1 Liter pro Stunde hatte. Wenn die

Lichtquelle in Betrieb war, wurde der Verbrauch natürlich entsprechend grösser. Das Entladungsrohr war genau wie die PASCHEN-Kathode an ein Pumpsystem mit Reinigungsvorrichtungen angeschlossen und auf einem transportablen Holzgerüst aufgebaut. Zum Betrieb der SCHÜLER-Kathode genügte 440 Volt Gleichspannung. Da die Klemmspannung nur 250—300 Volt betrug, musste ein Vorwiderstand von 3000—4000 Ohm eingeschaltet werden, der den Strom auf einen ausreichenden Wert von 40—60 mA begrenzt.

Die Spektralapparate.

Die grosse Lichtstärke der Silberlinien bei den benutzten Lichtquellen gestattete die Anwendung von hochauflösenden Spektralapparaten. Die Wellenlängenmessung erfolgte auf Aufnahmen, die mit der Konkavgitteraufstellung des Instituts gemacht wurden. Das Konkavgitter, das 1925 von Prof. R. W. WOOD auf der Rowlandschen Teilmaschine geritzt worden ist, hat eine geritzte Fläche von 5×14 cm mit 590 Strichen pro Millimeter (15.000 pro inch); der Krümmungsradius beträgt 6,40 m (21 feet). Das Gitter ist in der Montierung von RUNGE und PASCHEN in einem genügend temperaturkonstanten und erschütterungsfreien Raum aufgestellt. Die Kamera besteht aus einer 7 m langen Messingschiene, die in der Form des Rowland-Kreises gebogen ist; sie ist fest auf Schieferplatten montiert, die auf schweren Backsteinsäulen ruhen. In der ursprünglichen Aufstellung des Gitters bildete die Richtung zum Spalt mit der Gitternormalen einen Winkel von 45° , sodass die Wellenlänge in der Gitternormalen etwa 12.000 \AA war. Infolgedessen war das sichtbare und ultraviolette Spektrum erster Ordnung so weit von der Gitternormalen entfernt, dass die

Dispersion nicht genügend konstant war um genaue Messresultate zu sichern. Deshalb wurde ein zweiter Spalt etwa 30° zu der Gitternormalen angebracht, wodurch die Wellenlänge 8343 \AA in die Normale fiel und die Dispersion im Sichtbaren und Ultravioletten wesentlich konstanter wurde. Die Silberaufnahmen wurden immer mit diesem zweiten Spalt gemacht. Die Dispersion in der Normalen betrug 2.646 \AA/mm . Um ein möglichst grosses Auflösungsvermögen und grösstmögliche Messgenauigkeit zu erreichen, wurde die Spaltbreite der Wellenlänge angepasst nach der von EDLÉN und PASCHEN¹ angegebenen Formel; sie betrug im Ultravioletten $0,01\text{--}0,02 \text{ mm}$ und im Sichtbaren und Ultraroten $0,03\text{--}0,04 \text{ mm}$. Es wurde nur die erste Gitterordnung benutzt und ein Auflösungsvermögen von etwa 60.000 erreicht. (Die Strichzahl ist 82.600 .)

Ausser dem Konkavgitter wurden für Orientierungsaufnahmen noch die folgenden Spektralapparate benutzt: ein 3-Prismen-Glasspektrograph von Steinheil im Sichtbaren, ein Hilger E_1 Quarzspektrograph im Ultravioletten und ein lichtstarker Plangitterspektrograph in Autokollimation mit einer Brennweite von 1 m im Ultraroten.

Für die Hyperfeinstruktur-Aufnahmen wurde ein Fabry-Perot Interferometer mit versilberten Quarzplatten und Distanzringen aus Invarstahl benutzt. Die Quarzplatten (geliefert von Bernhard Halle) wurden nach dem Verfahren von RITSCHL² durch Aufdampfen von reinem Silber in Hochvakuum versilbert. Für einige Aufnahmen im Ultravioletten wurde nach derselben Methode Aluminium aufgedampft. Der 3-Prismen-Spektrograph diente als Vorzerleger, indem der Kollimator separat auf einer Zeiss-

¹ loc. cit.

² R. RITSCHL, Zs. f. Phys. **69**, 578, 1931.

Schiene aufgestellt wurde, damit das Interferometer im parallelen Strahlengang des Spektrographen angebracht werden konnte.

Für alle Aufnahmen wurden Agfa Platten verschiedener Emulsionen verwendet. Die Agfa Infrarotplatten wurden vor der Aufnahme übersensibilisiert. Zur Ausmessung der Konkavgitteraufnahmen wurde ein Vergleichsspektrum des Eisenbogens aufgenommen, und Eisennormale dienten zusammen mit Neon- oder Heliumlinien als Standardlinien. Die Einzelmessungen wurden in Tausendstel Ångström berechnet, und nach Mittelwertbildung von mehreren Aufnahmen wurde auf Hundertstel Ångström aufgerundet. Die Wellenlängen dürften danach in den meisten Fällen auf ein Hundertstel Ångström genau sein. Die Interferometeraufnahmen wurden in der üblichen Weise quadratisch interpoliert und die Linienaufspaltung in cm^{-1} aus der Etalondicke berechnet.

Das Funkenspektrum.¹

Die Hauptanalyse des Funkenspektrums des Silbers verdanken wir der Arbeit von SHENSTONE², der den grössten Teil der starken, ultravioletten Funkenlinien im Gebiet kürzer als 3000 Å in ein System von Termen eingeordnet hat, die den folgenden Elektronen-Konfigurationen entsprechen: $4d^95s$, $4d^96s$, $4d^95p$ und $4d^95d$. Wesentliche Erweiterungen wurden von GILBERT³ gefunden, der durch Untersuchungen mit einer Hohlkathode besonders im Schumann-Gebiet die zu den Konfigurationen $4d^97s$, $4d^98s$ und

¹ Ein Teil der in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnisse wurde in einem kurzen Bericht in Phys. Rev. **57**, 841, 1940 veröffentlicht.

² A. S. SHENSTONE. Phys. Rev. **31**, 317, 1928.

³ W. P. GILBERT, Phys. Rev. **47**, 847, 1935.

$4d^6p$ gehörenden höheren Terme entdeckte und dadurch eine Berechnung der Seriengrenze geben konnte.

Wie in der Einleitung kurz erwähnt, ergab die aus Silber konstruierte mit Neon betriebene SCHÜLER-Kathode eine Reihe neuer, sehr intensiver Linien, die sich auf den Interferometeraufnahmen als enge Dubletts mit zwei gleich starken Komponenten zeigten. Die stärksten dieser Linien im Sichtbaren hatten die Wellenlängen 5027, 4788, 4620, 4185 und 4085, und im Ultravioletten 3985, 3949, 3920, 3909, 3683, 3495, 3475, 3267 und 3180 Å. Die Intensitäten dieser Linien waren — besonders wenn die Entladung lange gebrannt hatte — von derselben Grössenordnung wie die stärksten Bogenlinien (Abb. 4. Tafel I). Die Linie 3267 war z. B. fast ebenso stark wie die Resonanzlinien des Silbers. Die Tatsache, dass die Hyperfeinstrukturen aller dieser Linien zwei gleich starke Komponenten zeigten, liess vermuten, dass es sich um eine Isotopieverschiebung entsprechend den beiden gleich häufig vorhandenen Silberisotopen handelte. Obwohl einige der betreffenden Linien früher als schwache Linien im Spektrum des Funkens beobachtet worden sind, wurde zunächst angenommen, dass man es mit AgI-Linien zu tun habe, und zwar als Kombinationen mit dem unbekanntem $4d^9s^2 \ ^2D$ -Term, für den man aufgrund der beiden s-Elektronen eine beträchtliche Isotopieverschiebung erwarten sollte. Deshalb wurden die Gitteraufnahmen mit der Paschen-Kathode vorgenommen und durch genaue Wellenlängenmessungen der neuen Linien Material zur Auffindung von konstanten Differenzen gesammelt.

Es zeigte sich bald, dass sich die betreffenden Linien in ein quadratisches Schema einordnen liessen, woraus folgte, dass es sich nicht um einen Dublett-Term, sondern um höhere Multiplizitäten handelt. Ausserdem wurde, wie unten

näher beschrieben werden soll, auf anderem Wege der tiefe 2D -Term des Ag I gefunden, der eine ganz andere Termaufspaltung besitzt.

Nachdem es dann wahrscheinlich wurde, dass die neuen Linien nicht dem Ag I-Spektrum zugehören, war ihre Einordnung in das Termsystem von Ag II naheliegend, zumal da einige bekannte Aufspaltungen der Termgruppe $4d^95p$ im Linienschema wiedergefunden wurden. Mit Hilfe neuer Aufnahmen mit Helium als Füllgas konnte das quadratische Schema um weitere Kombinationen vermehrt werden, und zwar besonders im roten Gebiete, wo das rote Neonspektrum sonst alle anderen Linien überstrahlte. Das Resultat dieser Analyse ist in Tabelle 1 dargestellt, aus der hervorgeht, dass ein neues Termsystem, bestehend aus 7 Einzeltermen, durch 36 Kombinationen mit den schon bekannten zwölf $5p$ -Termen festgelegt werden kann. Dies sind genügend Kombinationen, um nicht allein die Terme selbst, sondern auch ihre inneren Quantenzahlen mit Sicherheit bestimmen zu können.

Als Ursprung der neuen Terme muss eine besondere Elektronen-Konfiguration angenommen werden, da laut der Analyse von SHENSTONE und GILBERT alle jenen Terme, die durch Zulagerung von s -, p - und d -Elektronen an die $4d^9$ -Elektronen entstehen, bereits bekannt sind. Analog den Bogenspektren Ni I, Pd I, und Pt I darf man weiter Terme von der Konfiguration $4d^95s^2$ erwarten, und zwar die folgenden: $^3F_{234}$, $^3P_{012}$, 1G_4 , 1D_2 , 1S_0 , also insgesamt neun Einzeltermine. Diese Deutung der neuen Terme ist naheliegend, um so mehr als man damit auch eine ungezwungene Erklärung der beobachteten Hyperfeinstrukturbilder bekommt. Diese werden dann als eine Isotopieverschiebung der Silberisotope 107 und 109 gedeutet, die durch die Wirkung

der $5s^2$ -Elektronen entsteht, also durch genau dieselbe Konfiguration, die zuerst vermutet wurde, nur mit dem Unterschied, dass sie im Funkenspektrum auftritt. Da die gemessene Aufspaltung $0,05\text{--}0,06\text{ cm}^{-1}$ beträgt (die Werte sind in der Wellenlängen-Tabelle 3 angegeben), muss die Verschiebung bei der $4d^{85}s^2$ -Termgruppe gegenüber der $4d^95p$ -Gruppe einen Wert von etwa $0,06\text{ cm}^{-1}$ ausmachen, während die Abweichungen für die einzelnen Linien die Wirkung der übrigen Elektronen wiedergibt. In Abb. 5 Tafel I ist eine Aufnahme der Isotopieverschiebung für die Linie 5027 abgebildet. Etalonabstand 15 mm. Es handelt sich hier um ein ziemlich einzigartiges Beispiel einer Isotopieverschiebung, weil man es mit ungeraden Isotopen zu tun hat, bei denen sonst die magnetische Aufspaltung vorherrschend ist. Dass die Isotopieverschiebung hier so ungestört erscheint, hängt natürlich mit dem ungewöhnlich kleinen magnetischen Moment der Silberkerne zusammen.

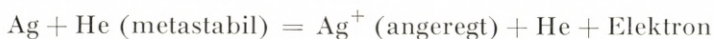
Durch die Festlegung der neuen Terme im Funkenspektrum wurde gleichzeitig eine Erklärung dafür gefunden, dass die betreffenden Linien besonders stark in einer Neonentladung angeregt werden. Rechnet man nämlich die neuen Termwerte vom Grundzustand des Atoms aus — addiert man also zu den gefundenen Termwerten die Ionisierungsenergie des Ag I $61106,5\text{ cm}^{-1}$ — so bekommt man Werte, die der Ionisierungsenergie des Neonatoms sehr nahe kommen. Es liegt demnach ein Fall von Verstärkung bei Resonanz durch Stösse zweiter Art vor. DUFFENDACK und THOMSON¹ haben bereits eine Reihe ähnlicher Fälle untersucht. Der in der Hohlkathode stattfindende Prozess ist also in diesem Fall: $\text{Ag} + \text{Ne}^+ = \text{Ag}^+ (\text{angeregt}) + \text{Ne}$, und dieser Prozess gewinnt an Wahrscheinlichkeit, je besser der

¹ O. S. DUFFENDACK und K. THOMSON, Phys. Rev. **43**, 106, 1933.

$4d^8 5s^2$ $4d^9 5p$	3F_3 97957.81	<i>1644.09</i>	3F_2 99601.90	<i>5656.28</i>	3P_2 105258.18	<i>367</i>
3P_2 80172.20	5620.97 17785.60				3985.17 25085.96	<i>367</i>
<i>1995.36</i>	<i>1995.34</i>					
3F_3 82167.56	6331.27 15790.26	<i>1644.08</i>	5734.22 17434.34			
<i>1453.80</i>			<i>1453.82</i>			
3P_1 83621.36			6255.89 15980.52	<i>5656.26</i>	4620.47 21636.78	<i>367</i>
<i>44.05</i>						
3F_4 83665.41						
<i>1531.20</i>						
3D_2 85196.61			6939.98 14405.30	<i>5656.26</i>	4983.27 20061.56	<i>367</i>
<i>939.41</i>						
3P_0 86136.02						
<i>320.52</i>						
3D_3 86456.54					5317.21 18801.64	
<i>427.41</i>					<i>427.42</i>	
3F_2 86883.95					5440.90 18374.22	<i>367</i>
<i>2246.69</i>						
1F_3 89130.64						
<i>760.76</i>						
1P_1 89891.40					6505.74 15366.80	
<i>439.34</i>					<i>439.34</i>	
3D_1 90330.74					6697.22 14927.46	<i>367</i>
<i>552.96</i>						
1D_2 90883.70						

P_1		1S_0		1D_2		1G_4
34.34	<i>189.25</i>	109123.59	<i>1645.82</i>	110769.41	<i>2828.71</i>	113598.12
75.80				3267.33		
62.15				30597.24		
				<i>1995.38</i>		
				3495.28		3180.70
				28601.86	<i>2828.70</i>	31430.56
				<i>1453.80</i>		
49.43		3920.12		3682.46		
12.97	<i>189.26</i>	25502.23	<i>1645.83</i>	27148.06		
						3339.87
						29932.71
11.52				3909.30		
37.73				25572.81		
<i>39.41</i>						
85.06						
98.32						
				4111.89		3683.34
				24312.88	<i>2828.70</i>	27141.58
				<i>427.41</i>		
33.80				4185.47		
50.39				23885.47		
				<i>2246.68</i>		
				4620.04		4085.91
				21638.79	<i>2828.68</i>	24467.47
				<i>760.81</i>		
		5198.17		4788.40		
		19232.20	<i>1645.78</i>	20877.98		
		<i>439.36</i>		<i>439.34</i>		
73.81		5319.70		4891.33		
03.61	<i>189.23</i>	18792.84	<i>1645.80</i>	20438.64		
<i>52.99</i>				<i>552.94</i>		
38.44				5027.34		
50.62				19885.70		

betreffende angeregte Ag^+ -Term mit der Ionisierungsenergie des Neonatoms übereinstimmt. Dieses Phänomen kommt sehr deutlich zum Vorschein, wenn man für die eingeordneten Linien die Intensitäten bei den Heliumaufnahmen mit denen bei den Neonaufnahmen vergleicht. Obwohl die Intensitätsangaben, die in der Wellenlängen-Tabelle (Tabelle 3) aufgeführt sind, nur auf rohen visuellen Schätzungen beruhen, kann man deutlich erkennen, dass besonders diejenigen Linien, die von den Termen $4d^85s^2\ ^1G_4$, 1D_2 und 1S_0 ausgehen, bei den Neonaufnahmen mit viel grösseren Intensitäten auftreten als bei den Heliumaufnahmen. Es sind dies gerade jene Terme, bei welchen die Energiediskrepanz gegenüber Ne^+ am geringsten ist. In der Termtabelle (Tabelle 4) sind diese Energiediskrepanzen für jeden Term angegeben. Für die Terme $4d^85s^2\ ^3P_1$, und besonders für 3P_2 , ist die Verstärkung bei Neon viel geringer, wogegen für die niedrigsten Terme, $4d^85s^2\ ^3F_2$ und 3F_3 , das Umgekehrte zu sehen ist: die He-Intensitäten sind etwas grösser als die Ne-Intensitäten, wenn gleiche Aufnahmebedingungen bestehen. Da diese beiden Termwerte — vom Grundzustand des Ag I aus gerechnet — sehr nahe mit der Anregungsenergie des metastabilen Heliumatoms übereinstimmen, kann man schliessen, dass folgender Prozess:



auch in der Hohlkathode stattfindet, wenn auch weniger häufig als der erste Prozess. Die Energiediskrepanzen für diesen Fall sind auch in der Term-Tabelle angegeben.

Die neuen Terme des Ag II konnten ferner durch eine Reihe weiterer Kombinationen besonders im Ultravioletten bestätigt werden, die nur auf den Heliumaufnahmen zu finden waren. Es sind dies die Kombinationen mit der von

GILBERT gefundenen, höheren ungeraden 6p-Termgruppe (Konfiguration $4d^96p$) und der benachbarten Termgruppe unbekanntem Ursprungs, die von GILBERT mit den Ziffern 1 bis 8 bezeichnet wurde. Diese Kombinationen, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind, zeigen bei den He-Aufnahmen Intensitäten derselben Größenordnung wie die bisher behandelten Ag II-Linien, obwohl sie doch eigentlich schwächer sein sollten. Wieder ist ein Resonanzphänomen die Ursache, und zwar Zusammenstöße zwischen neutralen Ag-Atomen und ionisierten Heliumatomen, die deshalb sehr wahrscheinlich sind, weil die oberen Terme (also $4d^96p$ und die nummerierten Terme, immer vom Grundzustand des Ag I aus gerechnet) mit der Ionisierungsenergie des Heliums übereinstimmen. Die Verstärkung dieser Terme durch Resonanz ist bereits früher beobachtet worden, da ja diese Terme gerade durch Heliumentladungen — zwar mit anderen Kombinationen — gefunden wurden (GILBERT, DUFFENDACK und THOMSON, loc. cit.).

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, konnten durch diese Kombinationen nicht allein die bisher gefundenen $4d^85s^2$ -Terme bestätigt, sondern es konnte dieser Termgruppe auch ein neues Glied, 3F_4 , hinzugefügt werden, das durch Kombinationen mit der 5p-Gruppe nicht zu finden war, weil die Linien zu weit im Ultraroten liegen. Von den theoretisch zu erwartenden neun Termen der Konfiguration $4d^85s^2$ sind somit acht Terme gefunden; es fehlt nur noch ein Term mit $j = 0$ (3P_0). Zu der Term-Tabelle sei übrigens noch bemerkt, dass das jedem Termwert zugeordnete Termsymbol nur in bezug auf die innere Quantenzahl als endgültig betrachtet werden darf; für die L-Werte kann dagegen eventuell durch weitere Untersuchungen eine teilweise Umtauschung der Symbole veranlasst werden.

Tabelle 2.

$4d^8 5s^2$ $4d^9 6p$	3F_4	3F_3	3F_2	3P_2	3P_1	1S_0	1D_2	1G_4
	93928.66	97957.81	99601.90	105258.18	108934.34	109123.59	110769.41	113598.1
3P_2 130721.01		3051.32 32763.20						
3F_3 132013.53	2624.94 38084.76	2935.51 34055.70		3736.51 26755.36			4705.87 21244.13	
3F_4 132425.50	2596.84 38496.84	2900.42 34467.69						
3P_1 132837.64			3007.93 33235.80			4215.73 23714.03	4530.14 22068.20	
3D_2 132916.29		2859.70 34958.46	3000.83 33314.43	3614.55 27658.10			4514.05 22146.87	
3D_3 133017.94	2557.48 39089.27	2851.41 35060.09		3601.31 27759.79			4493.42 22248.54	
1P_1 136828.51					3583.96 27894.17			
1F_3 137172.63								4240.68 23574.51
3D_1 137221.43			2657.40 37619.59	3127.69 31963.24	3534.18 28287.05			
1D_2 137464.13		2530.48 39506.32						
1_4 132684.46		2878.79 34726.65						
2_2 133137.81		2841.69 35180.00	2981.01 33535.92	3585.83 27879.62				
4_3 134339.04			2877.92 34737.15	3437.70 29080.91			4241.57 23569.57	
5_1 134795.04			2840.63 35193.14					
6_2 135411.22		2669.19 37453.43	2791.75 35809.30					

In Tabelle 3 sind sämtliche neu eingeordneten Linien des Ag II nach Wellenlängen zusammengestellt. Die mit

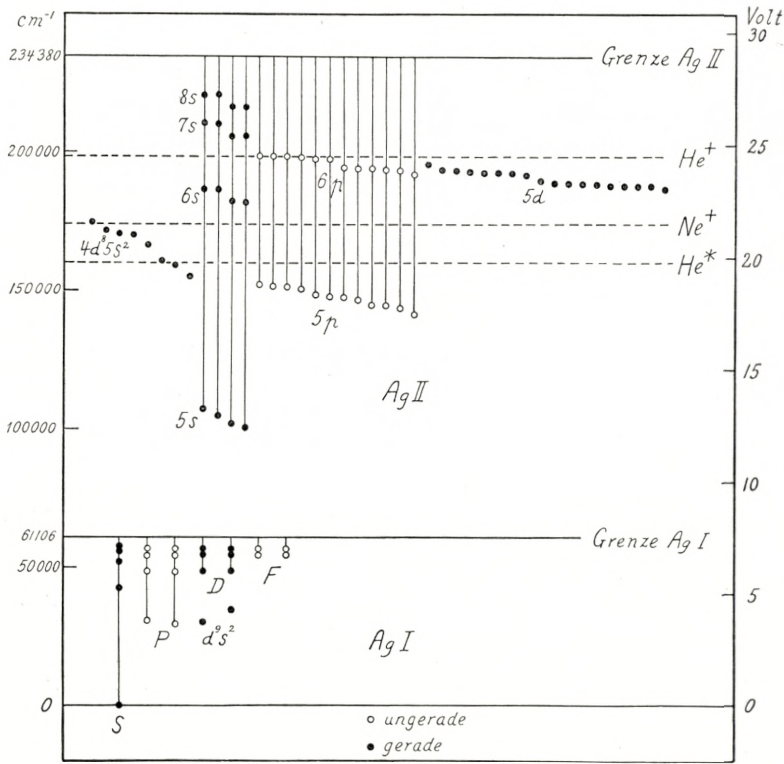


Abb. 6. Termdiagramme von Ag I und Ag II. Die neuen Terme des Ag II sind oben links zu finden (bezeichnet mit $4d^8 5s^2$). Die gestrichelten Linien entsprechen den Ionisierungs- bzw. Anregungsspannungen von Neon und Helium.

E.H. bezeichneten Linien sind besonders von EXNER und HASCHECK früher im Spektrum des Funkens beobachtet worden. Für einige Linien sind ausserdem die gemessenen Isotopieverschiebungen aufgeführt.

Tabelle 4 enthält die neuen Terme und die oben erwähnten Energiediskrepanzen gegenüber den Neonionen bzw. metastabilen Heliumatomen. Die neuen Terme sind auch in das kombinierte Termdiagramm von Ag I und Ag II (Abb. 6) eingetragen; die gestrichelten Linien zeigen

Tabelle 3.

I_{He}	I_{Ne}	λ	ν	Kombination	Bemerkung
10		6939.98	14405.30	$4d^9 5p^3 D_2 - 4d^8 5s^2 3F_2$	
10		6697.22	14927.46	$4d^9 5p^3 D_1 - 4d^8 5s^2 3P_2$	
10	10	6505.74	15366.80	$4d^9 5p^1 P_1 - 4d^8 5s^2 3P_2$	
20	5	6331.27	15790.26	$4d^9 5p^3 F_3 - 4d^8 5s^2 3F_3$	
10	5	6255.89	15980.52	$4d^9 5p^3 P_1 - 4d^8 5s^2 3F_2$	
15	10	5734.22	17434.34	$4d^9 5p^3 F_3 - 4d^8 5s^2 3F_2$	
20	10	5620.97	17785.60	$4d^9 5p^3 P_2 - 4d^8 5s^2 3F_3$	
3	20	5538.44	18050.62	$4d^9 5p^1 D_2 - 4d^8 5s^2 3P_1$	
10	25	5440.90	18374.22	$4d^9 5p^3 F_2 - 4d^8 5s^2 3P_2$	
5	20	5373.81	18603.61	$4d^9 5p^3 D_1 - 4d^8 5s^2 3P_1$	
	10	5319.70	18792.84	$4d^9 5p^3 D_1 - 4d^8 5s^2 1S_0$	
10	25	5317.21	18801.64	$4d^9 5p^3 D_3 - 4d^8 5s^2 3P_2$	
	10	5198.17	19232.20	$4d^9 5p^1 P_1 - 4d^8 5s^2 1S_0$	
8	80	5027.34	19885.70	$4d^9 5p^1 D_2 - 4d^8 5s^2 1D_2$	Isot.: 0,054
3	10	4983.27	20061.56	$4d^9 5p^3 D_2 - 4d^8 5s^2 3P_2$	
	5	4891.33	20438.64	$4d^9 5p^3 D_1 - 4d^8 5s^2 1D_2$	
10	100	4788.40	20877.98	$4d^9 5p^1 P_1 - 4d^8 5s^2 1D_2$	Isot.: 0,062
3		4705.87	21244.13	$4d^8 5s^2 1D_2 - 4d^9 6p^3 F_3$	
15	50	4620.47	21636.78	$4d^9 5p^3 P_1 - 4d^8 5s^2 3P_2$	E. H.
10	80	4620.04	21638.79	$4d^9 5p^1 F_3 - 4d^8 5s^2 1D_2$	E. H. Isot.: 0,058
	10	4533.80	22050.39	$4d^9 5p^3 F_2 - 4d^8 5s^2 3P_1$	
3		4530.14	22068.20	$4d^8 5s^2 1D_2 - 4d^9 6p^3 P_1$	
4		4514.05	22146.87	$4d^8 5s^2 1D_2 - 4d^9 6p^3 D_2$	
5		4493.42	22248.54	$4d^8 5s^2 1D_2 - 4d^9 6p^3 D_3$	
10	40	4385.06	22798.32	$4d^9 5p^3 P_0 - 4d^3 5s^2 3P_1$	E. H.
2		4241.57	23569.57	$4d^8 5s^2 1D_2 - 4_3$	
3		4240.68	23574.51	$4d^8 5s^2 1G_4 - 4d^9 6p^1 F_3$	
3		4215.73	23714.03	$4d^8 5s^2 1S_0 - 4d^9 6p^3 P_1$	
	20	4211.52	23737.73	$4d^9 5p^3 D_2 - 4d^8 5s^2 3P_1$	
10	100	4185.47	23885.47	$4d^9 5p^3 F_2 - 4d^8 5s^2 1D_2$	Isot.: 0,055
3	30	4111.89	24312.88	$4d^9 5p^3 D_3 - 4d^8 5s^2 1D_2$	
20	80	4085.91	24467.47	$4d^9 5p^1 F_3 - 4d^8 5s^2 1G_4$	E. H. Isot.: 0,054
30	70	3985.17	25085.96	$4d^9 5p^3 P_2 - 4d^8 5s^2 3P_2$	E. H.
15	60	3949.43	25312.97	$4d^9 5p^3 P_1 - 4d^8 5s^2 3P_1$	E. H.
10	70	3920.12	25502.23	$4d^9 5p^3 P_1 - 4d^8 5s^2 1S_0$	E. H.
10	60	3909.30	25572.81	$4d^9 5p^3 D_2 - 4d^8 5s^2 1D_2$	
2		3736.51	26755.36	$4d^8 5s^2 3P_2 - 4d^9 6p^3 F_3$	
10	80	3683.34	27141.58	$4d^9 5p^3 D_3 - 4d^8 5s^2 1G_4$	E. H.
20	75	3682.46	27148.06	$4d^9 5p^3 P_1 - 4d^8 5s^2 1D_2$	
8		3614.55	27658.10	$4d^8 5s^2 3P_2 - 4d^9 6p^3 D_2$	

Tabelle 3 (fortgesetzt).

I_{He}	I_{Ne}	λ	ν	Kombination	Bemerkung
8		3601.31	27759.79	$4d^8 5s^2 {}^3P_2 - 4d^9 6p {}^3D_3$	
2		3585.83	27879.62	$4d^8 5s^2 {}^3P_2 - 2_2$	
2		3583.96	27894.17	$4d^8 5s^2 {}^3P_1 - 4d^9 6p {}^1P_1$	
3		3534.18	28287.05	$4d^8 5s^2 {}^3P_1 - 4d^9 6p {}^3D_1$	
10	80	3495.28	28601.86	$4d^9 5p {}^3F_3 - 4d^8 5s^2 {}^1D_2$	E. H. Isot.: 0,05
15	70	3475.80	28762.15	$4d^9 5p {}^3P_2 - 4d^8 5s^2 {}^3P_1$	E. H.
3		3437.70	29080.91	$4d^8 5s^2 {}^3P_2 - 4_3$	
3	10	3339.87	29932.71	$4d^9 5p {}^3F_4 - 4d^8 5s^2 {}^1G_4$	
10	100	3267.33	30597.24	$4d^9 5p {}^3P_2 - 4d^8 5s^2 {}^1D_2$	E. H. Isot.: 0,05
15	90	3180.70	31430.56	$4d^9 5p {}^3F_3 - 4d^8 5s^2 {}^1G_4$	E. H.
5		3127.69	31963.24	$4d^8 5s^2 {}^3P_2 - 4d^9 6p {}^3D_1$	
6		3051.32	32763.20	$4d^8 5s^2 {}^3F_3 - 4d^9 6p {}^3P_2$	
10		3007.93	33235.80	$4d^8 5s^2 {}^3F_2 - 4d^9 6p {}^3P_1$	
10		3000.83	33314.43	$4d^8 5s^2 {}^3F_2 - 4d^9 6p {}^3D_2$	
6		2981.01	33535.92	$4d^8 5s^2 {}^3F_2 - 2_3$	
5		2935.51	34055.70	$4d^8 5s^2 {}^3F_3 - 4d^9 6p {}^3F_3$	
3		2900.42	34467.69	$4d^8 5s^2 {}^3F_3 - 4d^9 6p {}^3F_4$	
15		2878.79	34726.65	$4d^8 5s^2 {}^3F_3 - 1_4$	E. H.
10		2877.92	34737.15	$4d^8 5s^2 {}^3F_2 - 4_3$	E. H.
10		2859.70	34958.46	$4d^8 5s^2 {}^3F_3 - 4d^9 6p {}^3D_2$	
8		2851.41	35060.09	$4d^8 5s^2 {}^3F_3 - 4d^9 6p {}^3D_3$	
6		2841.69	35180.00	$4d^8 5s^2 {}^3F_3 - 2_2$	
5		2840.63	35193.14	$4d^8 5s^2 {}^3F_2 - 5_1$	
8		2791.75	35809.30	$4d^8 5s^2 {}^3F_2 - 6_2$	
8		2669.19	37453.43	$4d^8 5s^2 {}^3F_3 - 6_2$	
10		2657.40	37619.59	$4d^8 5s^2 {}^3F_2 - 4d^9 6p {}^3D_1$	E. H.
2		2624.94	38084.76	$4d^8 5s^2 {}^3F_4 - 4d^9 6p {}^3F_3$	
15		2596.84	38496.84	$4d^8 5s^2 {}^3F_4 - 4d^9 6p {}^3F_4$	
20		2557.48	39089.27	$4d^8 5s^2 {}^3F_4 - 4d^9 6p {}^3D_3$	E. H.
6		2530.48	39506.32	$4d^8 5s^2 {}^3F_3 - 4d^9 6p {}^1D_2$	E. H.

deutlich die Resonanzerscheinungen mit Helium- und Neonionen sowie mit metastabilen Heliumatomen.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, ist die Konstanz der kursiv gedruckten Wellenzahldifferenzen so gut, dass die Abweichungen vom Mittelwert durchschnittlich weniger als $0,05 \text{ cm}^{-1}$ betragen. Hieraus geht hervor, dass die ange-

Tabelle 4.

Symbol	Termwert ν	$\nu + 61106.50$	Energiediskrepanz in cm^{-1} und Volt
$4d^8 5s^2 {}^3F_4$	93928.66	155035.16	4808.16 (He^*) \approx 0.593 Volt
$4d^8 5s^2 {}^3F_3$	97957.81	159064.31	779.01 (He^*) \approx 0.096 Volt
$4d^8 5s^2 {}^3F_2$	99601.90	160708.40	-865.08 (He^*) \approx 0.106 Volt
$4d^8 5s^2 {}^3P_2$	105258.18	166364.68	7565.32 (Ne^+) \approx 0.933 Volt
$4d^8 5s^2 {}^3P_1$	108934.34	170040.84	3889.16 (Ne^+) \approx 0.480 Volt
$4d^8 5s^2 {}^1S_0$	109123.59	170230.09	3699.91 (Ne^+) \approx 0.456 Volt
$4d^8 5s^2 {}^1D_2$	110769.41	171875.91	2054.09 (Ne^+) \approx 0.253 Volt
$4d^8 5s^2 {}^1G_4$	113598.12	174704.62	-774.62 (Ne^+) \approx 0.095 Volt

$$\text{Ne}^+ = 173930.00$$

$$\text{He}^* = 159843.32$$

strebte Messgenauigkeit von 0.01 \AA erreicht wurde und dass nicht allein die neuen Termwerte genau festgelegt, sondern auch die bereits früher bekannten Terme relativ zueinander nunmehr mit wesentlich grösserer Genauigkeit angegeben werden konnten. Wie in Tabelle 1 die relativen Termwerte der $4d^9 5p$ -Gruppe aus den Kombinationen mit der $4d^8 5s^2$ -Gruppe neu berechnet worden sind, so konnten auch die Termwerte der $4d^9 6p$ -Gruppe aus den Kombinationen in Tabelle 2 neu berechnet werden. Endlich konnte auch eine Neuberechnung der $4d^9 6s$ -Termgruppe ausgeführt werden, und zwar aufgrund der von GILBERT (loc. cit.) gefundenen ultraroten $6s$ - $6p$ -Kombinationen, die wegen der Resonanz zwischen den $6p$ -Termen und den Heliumionen auf den Heliumaufnahmen so stark sind, dass sie mit dem Konkavgitter mit grosser Genauigkeit gemessen werden konnten. Die neuen Messungen dieser Kombinationen sind in Tabelle 5 aufgeführt; Tabelle 6 dagegen enthält sämtliche Neubestimmungen bereits früher bekannter Terme. Für die $6s$ -Gruppe liegen die Werte etwa 3 cm^{-1} höher als früher angenommen wurde, was darauf zurückzuführen ist, dass

Tabelle 5.

I	λ	ν	Kombination
10	9052.69	11043.43	$4d^9 6s \ ^3D_1 - 4d^9 6p \ ^3P_0?$
10	9001.34	11106.41	$4d^9 6s \ ^3D_2 - 4d^9 6p \ ^3F_3$
5	8995.15	11114.05	$4d^9 6s \ ^1D_2 - 4d^9 6p \ ^3F_2$
20	8775.30	11392.50	$4d^9 6s \ ^3D_1 - 4d^9 6p \ ^3F_2$
20	8748.30	11427.66	$4d^9 6s \ ^1D_2 - 4d^9 6p \ ^1P_1$
20	8705.38	11484.01	$4d^9 6s \ ^3D_3 - 4d^9 6p \ ^3F_3$
5	8540.17	11706.16	$4d^9 6s \ ^3D_1 - 4d^9 6p \ ^1P_1$
20	8492.63	11771.69	$4d^9 6s \ ^1D_2 - 4d^9 6p \ ^1F_3$
3	8457.53	11820.54	$4d^9 6s \ ^1D_2 - 4d^9 6p \ ^3D_1$
50	8403.82	11896.09	$4d^9 6s \ ^3D_3 - 4d^9 6p \ ^3F_4$
30	8379.58	11930.50	$4d^9 6s \ ^3D_2 - 4d^9 6p \ ^3P_1$
30	8324.70	12009.14	$4d^9 6s \ ^3D_2 - 4d^9 6p \ ^3D_2$
10	8287.27	12063.39	$4d^9 6s \ ^1D_2 - 4d^9 6p \ ^1D_2$
10	8262.87	12099.02	$4d^9 6s \ ^3D_1 - 4d^9 6p \ ^3D_1$
20	8254.76	12110.90	$4d^9 6s \ ^3D_2 - 4d^9 6p \ ^3D_3$
5	8224.75	12155.08	$4d^9 6s \ ^3D_3 - 1_4$
2	8100.24	12341.93	$4d^9 6s \ ^3D_1 - 4d^9 6p \ ^1D_2$
20	8005.19	12488.47	$4d^9 6s \ ^3D_3 - 4d^9 6p \ ^3D_3$
5	7239.37	13809.56	$4d^9 6s \ ^3D_3 - 4_3$
10	6279.15	15921.33	$4d^9 6s \ ^3D_2 - 4d^9 6p \ ^1P_1$

die alten Werte aufgrund der $5p$ - $5s$ -Kombinationen berechnet worden sind; diese Kombinationen aber sind, wie SHENSTONE (loc. cit.) erwähnt, im Spektrum des Funkens unscharf, und sie zeigen etwas längere Wellenlängen als die im Spektrum des Bogens oder der Hohlkathode gemessenen Linien. Kontrollmessungen der $5p$ - $5s$ -Kombinationen, die im Spektrum der Hohlkathode sehr scharf sind, bestätigten innerhalb der Messgenauigkeit die Richtigkeit der neu berechneten Terme.

Auf diese Weise ist ein grosser Teil der Ag II-Terme neu berechnet worden nach dem Princip, möglichst langwellige Kombinationen zu verwenden. Eine Neuberechnung der übrigen Termwerte würde erneute Messungen der längst

Tabelle 6.

Symbol	Termwert	Symbol	Termwert
$4d^9 5p \ ^3P_2$	80172.20	$4d^9 6p \ ^3P_2$	130721.01
$\ ^3F_3$	82167.56	$\ ^3F_3$	132013.53
$\ ^3P_1$	83621.36	$\ ^3F_4$	132425.50
$\ ^3F_4$	83665.41	$\ ^3P_1$	132837.64
$\ ^3D_2$	85196.61	$\ ^3D_2$	132916.29
$\ ^3P_0$	86136.02	$\ ^3D_3$	133017.94
$\ ^3D_3$	86456.54	$\ ^3P_0$	136165.82
$\ ^3F_2$	86883.95	$\ ^3F_2$	136514.91
$\ ^1F_3$	89130.64	$\ ^1P_1$	136828.51
$\ ^1P_1$	89891.40	$\ ^1F_3$	137172.63
$\ ^3D_1$	90330.74	$\ ^3D_1$	137221.43
$\ ^1D_2$	90883.70	$\ ^1D_2$	137464.20
$4d^9 6s \ ^3D_3$	120529.45	$\ 1_4$	132684.46
$\ ^3D_2$	120907.13	$\ 2_2$	133137.81
$\ ^3D_1$	125122.38	$\ 4_3$	134339.04
$\ ^1D_2$	125400.89	$\ 5_1$	134795.04
		$\ 6_2$	135411.22

bekanntes, starken ultravioletten Ag II-Linien erfordern, die übrigens nach den hier gewonnenen Erfahrungen mit solcher Schärfe und Intensität in der Hohlkathode erscheinen, dass sie — interferometrisch bestimmt — gut als Normale geeignet sein dürften.

Das Bogenspektrum.¹

Wie in der Einleitung kurz erwähnt, ist das Ag I-Spektrum eines der wenigen Spektren, die noch wesentliche

¹ Das Hauptergebnis dieses Abschnittes wurde in einem kurzen Bericht in Phys. Rev. **57**, 243, 1940 veröffentlicht. Während der Ausarbeitung dieser Abhandlung erschien eine Arbeit von SHENSTONE (Phys. Rev. **57**, 894, 1940), in welcher eine weitgehende Analyse des Ag I-Spektrums durchgeführt wird; diese enthält besonders die höheren Dublett- und Quartett-Terme des verschobenen Systems. Deshalb soll sich dieser Abschnitt, der ursprünglich umfassender geplant war, auf die Behandlung der Entdeckung und genauen Festlegung des tiefen $d^9s^2 \ ^2D$ -Terms beschränken.

Lücken in der Termanalyse enthalten. Seit den klassischen Untersuchungen von RYDBERG sowie von KAYSER und RUNGE, bei denen die wichtigsten Terme des alkaliähnlichen Dublettensystems gefunden wurden, sind dem Spektrum nur wenige kleinere Ergänzungen hinzugefügt worden. Das Hauptproblem bei dem Ag I-Spektrum war das fehlende, sogenannte verschobene Dublett-Quartett-System, dessen Terme dadurch entstehen sollen, dass ausser dem gewöhnlichen Valenzelektron noch ein Elektron aus der abgeschlossenen d-Schale angeregt wird. Trotz wiederholter Untersuchungen war dieses System jedoch völlig unbekannt geblieben; ja sogar der Grundterm dieses Systems, der tiefe $4d^95s^2 \ ^2D$ -Term, der im analogen Cu I-Spektrum eine wichtige Rolle spielt, war nicht gefunden worden. Der Grund hierfür lag nach Ansicht verschiedener Autoren (SHENSTONE, BLAIR) darin, dass der $4d^95s^2 \ ^2D$ -Term des Ag I ungefähr dieselbe Lage haben müsste wie der $5p^2P$ -Term des gewöhnlichen Systems, und dass daher die zu erwartenden Kombinationen zwischen diesen beiden Termen im fernen Ultrarot liegen müssten. Es ergibt sich nämlich aus der Lage der tiefen $4d^95s$ -Terme des Ag II, die die Grenze des verschobenen Systems des Ag I bilden, dass dieses System wesentlich höher liegen muss als im Cu I.

Gleichzeitig mit den Untersuchungen über das Ag II-Spektrum wurden auch noch systematische Untersuchungen über das Ag I-Spektrum gemacht, und zwar waren sie in erster Linie darauf gerichtet, den tiefen $4d^95s^2 \ ^2D$ -Term zu finden. Da dieser Term gerade sein muss, kann er wegen der azimutalen Auswahlregel unter den Termen des gewöhnlichen Dublettensystems des Ag I nur mit den ungeraden Termen 2P und 2F kombinieren (vergl. Fig. 6), und das sind eben die am wenigsten bekannten Termserien.

Die 2P -Serie enthält nur zwei Glieder, wovon das erste, $5p^2P$, wie eben erwähnt, wahrscheinlich keine zugänglichen Kombinationen mit dem $4d^9s^2 {}^2D$ -Term ergibt. Man hat also zunächst nur die Möglichkeit, nach Kombinationen mit dem $6p^2P$ -Term sowie mit den $4f^2F$ - und $5f^2F$ -Termen zu suchen. Da ein Versuch, die Differenzen dieser Terme im vorhandenen Linienmaterial wiederzufinden, zunächst scheiterte, wurden Untersuchungen im Ultraroten angestellt, um höhere Glieder der 2P -Termreihe durch Kombinationen mit dem $6s^2S$ -Term zu finden. Da das erste Glied dieser »zweiten Hauptserie« bereits von RANDALL im fernen Ultrarot nachgewiesen wurde, müssen die folgenden Glieder im photographisch erreichbaren Ultrarot erwartet werden.

Stark belichtete, teils mit dem 3-Prismen-Spektrographen teils mit dem 1 m-Plangitter-Spektrographen vorgenommene Aufnahmen im Ultrarot eines 3 Amp. Bogens zwischen Silberelektroden zeigten sofort die gesuchten Linien, wodurch zwei weitere Glieder der 2P -Reihe festgelegt werden konnten. Gleichzeitig wurden aber auch einige neue Linien im Roten und im Sichtbaren gefunden, für die die Differenzen der aufeinander folgenden Glieder der 2P -Terme nachgewiesen werden konnten. Damit war tatsächlich eine neue Serie gefunden, deren Glieder sich als zusammengesetzte Dubletts verkehrter Lage zeigten. Der doppelte Grenzterm dieser Serie muss dann mit dem gesuchten $d^9s^2 {}^2D$ -Term identisch sein, was überdies dadurch bestätigt wurde, dass auch Kombinationen mit den 2F -Termen gefunden wurden.

Obwohl an der Richtigkeit dieses Befundes nicht zu zweifeln ist, muss doch bemerkt werden, dass die meisten dieser neuen Kombinationen im Vergleich zu den gewöhnlichen Ag I-Linien sehr schwach waren und deshalb nur

mit Spektrographen geringer Dispersion gemessen werden konnten. Wegen der Wichtigkeit des tiefen 2D -Terms wurde deshalb versucht, die betreffenden Linien auch unter Anwendung der Hohlkathode zu photographieren; es konnten dadurch die Intensitäten der neuen Linien relativ zu den bekannten Ag I-Linien beträchtlich erhöht werden. Die meisten neuen Linien konnten dann auf stark belichteten

Tabelle 7.

Serie $6^2S_{1/2} - n^2P$. Grenze: $6^2S_{1/2} = 18550.35$.

n		6	7	8	9	10
$S_{1/2} P_{1/2}$	λ	17417.8 ¹⁾	8704.74	7108.10	6171.11	6141.53
	ν	5741.23	11484.84	14064.58	15449.04	16278.10
	n $P_{1/2}$	12809.12	7065.51	4485.77	3101.31	2272.25
n*		2.92696	3.94098	4.94604	5.94845	6.9494
$S_{1/2} P_{3/2}$	λ	16821.9 ¹⁾	8644.40	7087.99	6461.95	6135.66
	ν	5944.62	11565.01	14104.49	15470.94	16293.67
	n $P_{3/2}$	12605.73	6985.34	4445.86	3079.41	2256.68
n*		2.95041	3.96352	4.96819	5.96956	6.9733

¹⁾ λ_{vac} . berechnet.

Tabelle 8.

Serie $d^0s^2{}^2D - n^2P$. Grenzen: ${}^2D_{3/2} = 26392.34$

${}^2D_{5/2} = 30864.24$

n		6	7	8	9	10
$D_{3/2} P_{1/2}$	λ	7360.00	5172.72	4563.57	4292.29	
	ν	13583.22	19326.82	21906.55	23291.06	
	n $P_{1/2}$	12809.12	7065.52	4485.79	3101.28	
$D_{3/2} P_{3/2}$	λ	7251.42	5151.35	4555.30		
	ν	13786.61	19406.99	21946.32		
	n $P_{3/2}$	12605.73	6985.35	4446.02		
$D_{5/2} P_{3/2}$	λ	5475.38	4186.62	3784.18	3598.06	3494.58
	ν	18258.51	23878.91	26418.33	27784.86	28607.58
	n $P_{3/2}$	12605.73	6985.33	4445.91	3079.38	2256.66

Tabelle 9.

Serie $d^9s^2\ ^2D - n^2F$. Grenzen: $^2D_{3/2} = 26392.34$
 $^2D_{5/2} = 30864.24$

n		4	5	6
$D_{3/2} F$	λ	5129.26	4548.91	
	ν	19490.57	21977.15	
	n F	6901.77	4415.19	
$D_{5/2} F$	λ	4172.02	3779.76	3594.38
	ν	23962.47	26449.22	27813.30
	n F	6901.77	4415.02	3050.94
n*		3.9874	4.9855	5.9974

Aufnahmen (Kohlezylinder) mit dem Konkavgitter gemessen werden, und die Serien konnten ausserdem durch höhere Glieder verlängert werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt, von denen Tabelle 7 die »zweite Hauptserie« enthält, in welcher die 2P -Term-Reihe durch vier neue Glieder verlängert worden ist. Wie aus den effektiven Quantenzahlen hervorgeht, ist der Verlauf der 2P -Reihe durchaus normal, was auch in der regelmässigen Abnahme der Dublettaufspaltung zum Ausdruck kommt. Es liegen also in Ag I keine Störungen vor wie bei der entsprechenden Termreihe in Cu I. Die Tabellen 8 und 9 stellen die beiden Kombinationsserien dar, die den $4d^95s^2\ ^2D$ -Term als Grenzterm haben, während die 2P - bzw. 2F -Termreihe als Laufterme auftreten. Durch die in diesen Serien vorkommenden 17 Einzelkombinationen dürfte die Lage des 2D -Terms relativ zu dem gewöhnlichen Dublettsystem als sicher bezeichnet werden. Tabelle 10 schliesslich enthält alle neu eingeordnete Ag I-Linien und ihre geschätzten Intensitäten, nach Wellenlängen geordnet.

Tabelle 10.

I	λ	ν	Kombination
5	8704.74	11484.84	6s $^2S_{1/2}$ — 7p $^2P_{1/2}$
10	8644.40	11565.01	6s $^2S_{1/2}$ — 7p $^2P_{3/2}$
8	7360.00	13583.22	4d ⁹ 5s ² $^2D_{3/2}$ — 6p $^2P_{1/2}$
2	7251.42	13786.61	4d ⁹ 5s ² $^2D_{3/2}$ — 6p $^2P_{3/2}$
2	7108.10	14064.58	6s $^2S_{1/2}$ — 8p $^2P_{1/2}$
5	7087.99	14104.49	6s $^2S_{1/2}$ — 8p $^2P_{3/2}$
2	6471.11	15449.04	6s $^2S_{1/2}$ — 9p $^2P_{1/2}$
4	6461.95	15470.94	6s $^2S_{1/2}$ — 9p $^2P_{3/2}$
1	6141.53	16278.10	6s $^2S_{1/2}$ — 10p $^2P_{1/2}$
2	6135.66	16293.67	6s $^2S_{1/2}$ — 10p $^2P_{3/2}$
20	5475.38	18258.51	4d ⁹ 5s ² $^2D_{5/2}$ — 6p $^2P_{3/2}$
8	5172.72	19326.82	4d ⁹ 5s ² $^2D_{3/2}$ — 7p $^2P_{1/2}$
1	5151.35	19406.99	4d ⁹ 5s ² $^2D_{3/2}$ — 7p $^2P_{3/2}$
5	5129.26	19490.57	4d ⁹ 5s ² $^2D_{3/2}$ — 4f $^2F_{5/2}$
3	4563.57	21906.55	4d ⁹ 5s ² $^2D_{3/2}$ — 8p $^2P_{1/2}$
1	4555.30	21946.32	4d ⁹ 5s ² $^2D_{3/2}$ — 8p $^2P_{3/2}$
2	4548.91	21977.15	4d ⁹ 5s ² $^2D_{3/2}$ — 5f $^2F_{5/2}$
1	4292.29	23291.06	4d ⁹ 5s ² $^2D_{3/2}$ — 9p $^2P_{1/2}$
10	4186.62	23878.91	4d ⁹ 5s ² $^2D_{5/2}$ — 7p $^2P_{3/2}$
8	4172.02	23962.47	4d ⁹ 5s ² $^2D_{5/2}$ — 4f $^2F_{5/2} \ 7/2$
5	3784.18	26418.33	4d ⁹ 5s ² $^2D_{5/2}$ — 8p $^2P_{3/2}$
3	3779.76	26449.22	4d ⁹ 5s ² $^2D_{5/2}$ — 5f $^2F_{5/2} \ 7/2$
3	3598.06	27784.86	4d ⁹ 5s ² $^2D_{5/2}$ — 9p $^2P_{3/2}$
2	3594.38	27813.30	4d ⁹ 5s ² $^2D_{5/2}$ — 6f $^2F_{5/2} \ 7/2$
1	3494.58	28607.58	4d ⁹ 5s ² $^2D_{5/2}$ — 10p $^2P_{3/2}$

Ausser den neuen Linien zeigen die Hohlkathodenaufnahmen auch die schon bekannten Ag I-Linien mit solcher Schärfe und Intensität, dass die beiden Nebenserien bis zu $n = 12$ auf Konkavgitteraufnahmen verfolgt und dadurch eine verbesserte Grenze berechnet werden konnte. Da diese Messungen sowie die berechnete Grenze fast identisch mit

den von SHENSTONE (s. Fussnote S. 24) kürzlich veröffentlichten Werten sind, soll hier auf eine Wiedergabe der Resultate verzichtet werden. Die Termwerte der Tabellen 7—9 sind dem SHENSTONE'schen Grenzwert angeschlossen.

Wie bereits früher erwähnt, sollte man erwarten, dass die Elektronenkonfiguration $4d^9s^2$ zu einer Isotopieverschiebung Anlass gäbe, analog den bekannten Verschiebungen der entsprechenden Terme im Cu I, Hg II usw.; dieser Effekt dürfte aber wegen der relativ schwachen 2D -Kombinationen schwierig nachzuweisen sein. Es gelang jedoch, gute Interferenzaufnahmen der stärksten 2D -Kombination, der Linie $\lambda 5475$, zu erhalten, die zwei gleich starke Komponenten in einem Abstand von $0,032 \text{ cm}^{-1}$ zeigt; weiterhin konnte auf einer Aufnahme eine Aufspaltung von $0,03 \text{ cm}^{-1}$ für die Linie $\lambda 4186$ gemessen werden.

Diese Isotopieverschiebungen, die auch für die Richtigkeit des gefundenen tiefen 2D -Terms sprechen, sind deshalb interessant, weil sie von praktisch derselben Elektronenkonfiguration wie die im Funkenspektrum beobachtete Verschiebung verursacht werden. Wie die Messungen zeigen, ist die Verschiebung im Funkenspektrum rund doppelt so gross wie im Bogenspektrum, was auch qualitativ zu erwarten ist. Die Wechselwirkung der beiden s-Elektronen mit dem Atomkern findet zwar in der Kernnähe statt, wo sie sowohl im Atom wie im Ion der gleichen unabgeschirmten Kernladung ausgesetzt werden; aber während des grössten Teils ihres Verlaufs befinden sich die s-Elektronen ausserhalb des Atomrumpfes und sind demzufolge im Fall des Ions der Wirkung einer doppelt so grossen Ladung ausgesetzt als im Falle des Atoms, weshalb auch im ersteren Fall eine grössere Wechselwirkung mit dem Kern zu erwarten ist.

Als Hauptresultat dieses Abschnittes kann also der einwandfreie Nachweis des $4d^95s^2\ ^2D$ -Terms und seine genaue Festlegung relativ zum normalen Ag I-Spektrum betrachtet werden:

$$4d^95s^2\ ^2D_{3/2} = 30864,24\text{ cm}^{-1}$$

$$4d^95s^2\ ^2D_{5/2} = 26392,34\text{ cm}^{-1}.$$

Die Lage des tiefen 2D -Terms im Ag I-Spektrum bewirkt eine Eigentümlichkeit dieses Terms, nämlich seine partielle Metastabilität. Die Termkomponente $^2D_{3/2}$ liegt höher als $^2P_{1/2}$ aber etwas niedriger als $^2P_{3/2}$ und ist deshalb metastabil, während $^2D_{5/2}$ so hoch liegt, dass er instabil wird. Da $^2D_{3/2}$ nur $230\text{ cm}^{-1} =$ etwa 0,03 Volt niedriger als $^2P_{3/2}$ liegt, wird seine Metastabilität leicht durch Energiezufuhr aus Stößen oder Strahlung aufgehoben. Hieraus erklärt sich die geringe Intensität der 2D -Kombinationen in der hohen Temperatur einer Bogenentladung im Gegensatz zu den entsprechenden Kombinationen in CuI und AuI, die infolge der ungestörten Metastabilität des 2D -Terms zu den stärksten Linien dieser Spektren hören; in der Hohlkathode treten die Ag-Linien wegen der niedrigen Temperatur besser hervor.

Zusammenfassung.

Durch Spektral-Untersuchungen des Leuchtens eines Silberzylinders als Hohlkathode in Helium- und Neonentladungen wurden 75 neue Linien gefunden, die nach Einordnung in das Termsystem des Ag II zur Festlegung von 8 neuen Termen führten. Die Tatsache, dass einige der neuen Linien besonders stark in Neonentladungen, andere dagegen stärker in Heliumentladungen auftraten, erklärt sich durch das Zusammenfallen der betreffenden Term-

werte mit der Ionisierungs- bzw. Anregungsspannung des Neons oder Heliums, wodurch ein Energieaustausch durch Resonanz zustandekommt. Die stärksten der neuen Linien zeigten auf Interferometeraufnahmen zwei gleich starke Komponenten, was als eine Isotopieverschiebung gedeutet wurde, in Übereinstimmung damit, dass die neuen Terme von der Elektronenkonfiguration $4d^{85}s^2$ herrühren.

Im AgI-Spektrum wurden durch Aufnahmen teils von einem Bogen zwischen Silber-Elektroden, teils von der Hohlkathode 25 neue Linien eingeordnet, wodurch einige höhere P-Terme und insbesondere der tiefe $4d^{95}s^2$ 2D -Term einwandfrei nachgewiesen werden konnten. Eine Isotopieverschiebung dieses Terms konnte bei den stärksten Kombinationen beobachtet werden.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Institut für theoretische Physik der Universität Kopenhagen ausgeführt. Für sein dauerndes Interesse an dieser Arbeit möchte ich Herrn Professor Dr. NIELS BOHR herzlich danken.



Abb. 4. Ausschnitt aus einer Konkavgitteraufnahme des Silberspektrums
 oben: Hohlkathode in Neon.
 unten: Bogen zwischen Silberelektroden.



Abb. 5. Interferometeraufnahme mit 15 mm Etalon der Ag II-Linie
 λ 5027, die die beiden Silberisotopen getrennt zeigt. Die anderen Linien
 sind Neonlinien.

