

SPRAWOZDANIA I PRACE
POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO

TOM V

COMPTES RENDUS DES SÉANCES
DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE

VOLUME V

WARSZAWA 1930/31

W Y D A N E Z Z A S I Ł K U M I N I S T E R S T W A W. R. i O. P.

BIBLIOTEKA
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ
Warszawa, Pl Jedności Robotniczej 1

21808

f. 175

SPIS RZECZY TOMU V

TABLE DES MATIÈRES DU VOLUME V

	Strona Page
<i>Aleksander Cukierman.</i> Zjawiska elektrokinetyczne w ciekłym dwutlenku węgla. — Über elektrokinetische Erscheinungen in flüssiger Kohlensäure	1
<i>J. Blaton.</i> O nateżeniu linii multipolowych w serji B a i m e r a. — Über die Intensitäten der Multipollinien der Balmererie	17
<i>P. Swings.</i> Sur le spectre de résonance de la vapeur de soufre. — O widmie rezonansowem pary siarki	29
<i>Helena Młodzianowska.</i> O widmach ramanowskich kilku izomerów. — Spectres de R a m a n de quelques composés isomères	53
<i>Marja Moraczewska.</i> O widmie absorpcyjnym pary selenu. — Über Absorptionsspektrum des Selendampfes	65
<i>Antoni Przeborski.</i> O budowie pasm pochłaniania pary telluru. — Sur la structure des bandes d'absorption de la vapeur de tellure	81
<i>S. Szczeniowski.</i> Ruch elektronu w obustronnie ograniczonej warstwie pola elektrostatycznego. (Część I). — The motion of electrons in a homogeneous electrostatic field bounded on both sides (Part I)	91
<i>Barbara Szek.</i> Siły radjometryczne na walcach (teorja radjometru nitkowego). — Radiometerkräfte an Zylindern (Theorie des Fadenradimeters)	115
<i>S. Kalandyk.</i> Termjonowa emisja metali w parach jodu. — Die thermionische Emission der Metalle in Joddämpfen	141
<i>Mieczysław Wolfke.</i> Teorja asocjacji w ciekłych dielektrykach. — Une théorie de l'association dans les diélectriques liquides	157
<i>P. Pringsheim.</i> Über die Leuchtdauer von Lumineszenzprozessen. — O czasie trwania świecenia w zjawiskach luminescencji	169
<i>Józef Mazur.</i> Stała dielektryczna ciekłego i stałego eteru etylowego i nitrobenzolu. — Constante diélectrique de l'éther éthylique liquide et solide et du nitrobenzène	181
<i>Mieczysław Wolfke i Józef Mazur.</i> O dwóch różnych modyfikacjach ciekłego eteru etylowego. — Deux états liquides différents de l'éther éthylique	201
<i>Jadwiga Brzozowska.</i> O budowie pasma 2 482,07—2 476,06 Å w widmie rtęci. — Sur la structure de la bande 2 482,07—2 476,06 Å dans le spectre de mercure	207
<i>S. Szczeniowski.</i> Ruch elektronu w obustronnie ograniczonej warstwie pola elektrostatycznego. — The motion of electrons in a homogeneous electrostatic field bounded on both sides	215
<i>A. Przeborski.</i> O subtelnej budowie pasm pochłaniania selenu. — Sur la structure fine des bandes d'absorption de sélénium	251

<i>Marja Kaczyńska.</i> O selektywnem wzbudzaniu pasma <i>OH</i> w obszarze świecenia opóźnionego w powietrzu i o świeceniu opóźnionem dwutlenku węgla. — Über die selektive Anregung der <i>OH</i> -Bande beim Luftnachleuchten und über das Nachleuchten des Kohlendioxyds	261
<i>Czesław Ścisłowski.</i> Widma Ramanowskie niektórych izomerów. — Die Raman-spektren einiger Isomere	267
<i>S. Pieńkowski.</i> O uporządkowaniu krystalitów celulozy w drzewie. — Sur l'orientation des cristallites de la cellulose du bois	275
<i>Czesław Reczyński.</i> O łuku rtęciowym przy wysokiej prężności pary. — Über Quecksilberlichtbogen bei hohem Dampfdruck	287
<i>Stanisław Rafałowski.</i> Zmiany trwałe, zachodzące przy fluorescencji hematoporfiryny. — Über bleibende Veränderungen bei der Fluoreszenz des Hämato-porphyrins	299
<i>Zdzisław Zajac.</i> Fluorescencja wzbudzonych atomów rtęci. — Über die Fluoreszenz angeregter Quecksilberatome	311
<i>Ludwik Natanson.</i> Zmiany rozkładu natężenia w widmie rezonansowem. — Les variations des intensités relatives dans un spectre de résonance	327
<i>J. Fridrichson.</i> O fluorescencji pary manganu. — Über die Fluoreszenz des Mangan-dampfes	337
<i>Irena Manteuffel.</i> Rozwój asteryzmu w kryształach soli kuchennej. — Über die Entwicklung des Asterismus in Steinsalzkristallen	343
<i>Józef Mazur.</i> Zależność gęstości eteru etylowego od temperatury. — Sur la variation de la densité de l'éther éthylique avec la température	349
<i>Mieczysław Wolfke i Józef Mazur.</i> Polaryzacja i asocjacja eteru etylowego w zależności od temperatury. — La polarisation et l'association de l'éther éthylique en rapport avec la température	357
<i>Zofja Dębińska.</i> O budowie krystalicznej cienkich warstw metali. — Sur la structure cristalline de couches minces de métaux	365
<i>H. Dziewulski.</i> Sur la force contre-électromotrice de l'arc de mercure. — Badania nad siłą przeciwelektromotoryczną łuku rtęciowego	371
<i>M. Pożaryski i St. Wachowski.</i> Sur la conductibilité de la décharge annulaire. — O przewodności wyładowania pierścieniowego	381
<i>Marja Janina Ney.</i> O rozszerzeniu prążków, występujących w widmie R a m a n a bez zmiany długości fali. — Über die Verbreiterung der im Ramaneffekt ohne Frequenzänderung zerstreuten Spektrallinien	389
<i>Marja Janina Ney.</i> O wpływie temperatury na widmo R a m a n a dla kwarcu. — Über den Einfluss der Temperatur auf das Ramanspektrum des Quarzes	395
<i>W. Kapuściński.</i> O fluorescencji pary cynku. — Über die Fluoreszenz des Zinkdampfes	401
<i>W. Kessel.</i> Nowe serie rezonansowe par selenu. — Sur de nouvelles séries de résonance de la vapeur de sélénium	409
<i>W. Kessel.</i> Złożona budowa widm rezonansowych par selenu. — Sur la complexité du spectre de résonance de la vapeur de sélénium	413
<i>Jan Nikliborc.</i> O ciągłym przejściu od rozładowania jarzącego do łuku. — Über den stetigen Übergang von der Glimm- zu der Bogenentladung	425

Aleksander Cukierman.

Zjawiska elektrokinetyczne w ciekłym dwutlenku węgla.

Über elektrokinetische Erscheinungen in flüssiger Kohlensäure.

Zusammenfassung.

An der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und fester Wand entsteht eine elektrische Doppelschicht, die die Erscheinungen der Elektroosmose und der Strömungsströme hervorruft. Nach Coehn laden sich Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante positiv bei Berührung mit Stoffen von niedriger Dielektrizitätskonstante. Nach Perrin dagegen finden die elektroosmotischen Erscheinungen nur in Flüssigkeiten, welche elektrolytisches Jonisationsvermögen besitzen, statt. Es wurden in der vorliegenden Arbeit die Strömungsströme und Elektroosmose in flüssiger Kohlensäure, die eine kleine Dielektrizitätskonstante ($\kappa = 1,5$) besitzt, untersucht. Da die Strömungsströme von der spezifischen Leitfähigkeit der Flüssigkeit abhängen, wurde dieselbe für die flüssige Kohlensäure bestimmt, und der Wert $\lambda = 9 \cdot 10^{-13} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Ungeachtet der grossen Druckdifferenzen, die bei der Methode der Strömungsströme, wie auch grossen Potentialdifferenzen, die bei der Elektroosmose verwendet wurden, war kein merklicher Effekt zu beobachten. Nur bei den Drucken, die wahrscheinlich eine turbulente Flüssigkeitsbewegung hervorbrachten, wurden Strömungsströme festgestellt. Es wurde auch Toluol, der eine kleine Dielektrizitätskonstante ($\kappa = 2,31$) besitzt, untersucht. Im reinen Toluol fanden keine Strömungsströme statt, sie traten aber schon bei einem geringen Zusatz von Aethylalkohol auf. Diese Versuche wie auch die Untersuchungen anderer Beobachter sprechen dafür, dass die Ansicht Perrins als die richtigere zu betrachten ist.

Wilno, Physikalisches Institut der Universität.

Eingegangen am 8. Februar 1930.

I. Wstęp. W r. 1809 Reuss¹⁾ zauważył, że prąd elektryczny, przechodząc przez wodę w naczyniu, w którym umieszczona jest diafragma, przeciska wodę przez diafragmę w kierunku ku katodzie. Zjawisko to, nazwane elektroosmozą, było dokładniej zbadane przez Wiedemanna²⁾ i Quinckego³⁾. Quincke stosował, zamiast diafragm, szklane kapilary i mierzył ciśnienie hydrostatyczne, które kompensuje przepływ cieczy i utrzymuje ją w równowadze.

Zjawisko odwrotne, zwane prądem przepływowym, zostało odkryte przez Quinckego⁴⁾ w r. 1859. Zjawisko to polega na powstawaniu różnicy potencjałów podczas przepływu cieczy przez diafragmy, kapilary i t. d., wywołanego przez ciśnienie zewnętrzne. Prądy przepływowe w rurkach kapilarnych były stwierdzone przez Zöllnera⁵⁾ w r. 1872. Dorn⁶⁾ znalazł, że w przypadku, kiedy przepływ odbywa się podług prawa Poiseuille'a, różnica potencjałów jest proporcjonalna do różnicy ciśnień na końcach kapilary i nie zależy od jej przekroju i długości. Przy ruchu burzliwym natężenie prądu przepływowego jest, przy tej samej średniej prędkości przepływu, w przybliżeniu proporcjonalne do średnicy rurki. Edlund znalazł natomiast, że przy ruchu burzliwym natężenie prądu jest proporcjonalne do kwadratu średniej prędkości cieczy, nie zależy zaś od średnicy rurki⁷⁾.

2. Teoria Helmholtza. Ażeby objaśnić zjawiska elektroosmozy i prądów przepływowych, Quincke założył, że na granicy cieczy i ciała stałego powstaje elektryczna warstwa podwójna. W przypadku elektroosmozy warstwa graniczna cieczy, która zostaje wprowadzona w ruch wskutek działania pola elektrycznego, pociąga za sobą resztę cieczy. W przypadku prądów przepływowych przesuwanie się tej warstwy wytwarza prąd elektryczny.

Helmholtz⁸⁾ nadał ideom Quinckego formę matematyczną i wprowadził następujące wzory dla rurek kapilarnych

$$V = \frac{x(\varphi_1 - \varphi_2)I}{4\pi\eta\lambda} = \frac{x(\varphi_1 - \varphi_2)}{4\pi\eta} \cdot \frac{Er^2}{l}, \quad (1)$$

1) F. Reuss, *Mém. Soc. Naturalistes Moscou* 2, 327, 1809. Cyt. podług Smoluchowskiego, *Elektrische Endosmose und Strömungsströme* w *Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus* Graetz, II, str. 366, 1921. W rozprawie tej jest uwzględniona cała literatura, dotycząca zjawisk elektroosmotycznych do r. 1914.

2) G. Wiedemann, *Pogg. Ann.* 87, 321, 1852.

3) Quincke, *Pogg. Ann.* 113, 513, 1861.

4) Quincke, *Pogg. Ann.* 107, 1, 1859; 110, 38, 1860.

5) Zöllner, *Pogg. Ann.* 148, 640, 1873.

6) Dorn, *Wied. Ann.* 9, 513, 1880.

7) Smoluchowski, *loc. cit.* str. 403.

8) J. Helmholtz, *Wied. Ann.* 7, 337, 1879, *Ges. Abh.* I, 855, 1882.

gdzie

V jest to objętość cieczy, przepięniętej przez kapilarę w jednostce czasu,

I — natężenie prądu elektrycznego,

κ — stała dielektryczna cieczy,

$\varphi_1 - \varphi_2$ — różnica potencjałów warstwy podwójnej,

λ — przewodnictwo właściwe cieczy,

η — współczynnik lepkości,

E — różnica potencjałów na końcach kapilary,

r — promień kapilary,

l — długość kapilary.

W przypadku, kiedy przepływ cieczy jest powstrzymany przez odpowiednie ciśnienie hydrostatyczne P , otrzymujemy następujący wzór:

$$P = \frac{2 E \kappa (\varphi_1 - \varphi_2)}{\pi r^2}. \quad (2)$$

W przypadku prądów przepływowych różnica potencjałów, która powstaje przy przepływie cieczy, oblicza się ze wzoru

$$E = \frac{\kappa (\varphi_1 - \varphi_2) P}{4 \pi \eta \lambda}, \quad (3)$$

gdzie P oznacza ciśnienie na końcach kapilary¹⁾.

Wzory, wyprowadzone przez Helmholtza dla rurek kapilarnych, zostały uogólnione dla diafragm przez Smoluchowskiego²⁾.

Pomiary poprzednie, jak również późniejsze pomiary Saxena, Camerona i Oettingera³⁾, Riéty'ego⁴⁾ i innych potwierdziły teorię Helmholtza.

3. Przedmiotem niniejszej pracy było zbadanie zjawisk elektroosmotycznych w ciekłym dwutlenku węgla. W tym celu mierzyłem siłę elektromotoryczną, która powstaje przy przepływie ciekłego dwutlenku węgla przez rurki kapilarne oraz ciśnienie elektroosmotyczne, wytworzone przez różnicę potencjałów na elektrodach, umieszczonych na końcach kapilary.

¹⁾ Helmholtz nie uwzględnił wpływu stałej dielektrycznej cieczy. Por. prace Perrina, *Journal Chim. Phys.* 2, 607, 1904.

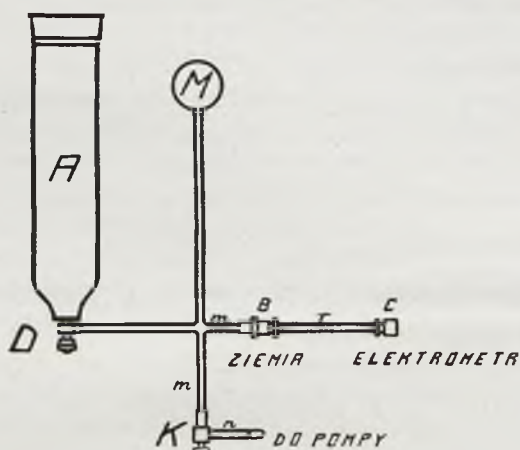
²⁾ M. Smoluchowski, *Rozprawy Wydz. mat.-przyr. Akad. Um. w Krakowie*, T. XLIII, Serja A, 110, 1903.

³⁾ Cameron u. Oettinger *Phil. Mag.* 18, 586, 1909, Oettinger, *Phys. ZS.* 13, 270, 1912.

⁴⁾ Riéty, *Recherches sur la force électromotrice produite par l'écoulement des solutions d'électrolytes dans des tubes capillaires*, thèse, Paris 1913.

4. Przewodnictwo właściwe ciekłego dwutlenku węgla. Zanim przystąpiłem do pomiarów siły elektromotorycznej, wytworzonej przez przepływ ciekłego dwutlenku węgla przez rurki kapilarne, zmierzyłem przewodnictwo właściwe ciekłego CO_2 , które wchodzi do wzorów (1) i (3). W tym celu posługiwałem się następującym urządzeniem.

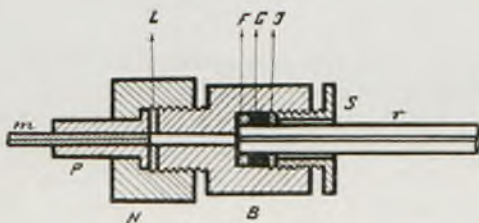
Butla A (rys. 1), napełniona ciekłym dwutlenkiem węgla, połączona jest z manometrem M , wentylem K i mosiężnym łącznikiem B . Łącznik B jest połączony za pomocą grubościennej rurki



Rys. 1.

kwarcowej r o długości $l = 25$ cm i średnicy wewnętrznej $d = 1,55$ mm z łącznikiem C , połączonym z elektrometrem kwadrantowym o czułości 40 mm/wolt przy odległości skali od lusterka elektrometru około 2 m. Łączniki B i C były umieszczone w uchwycie żelaznym. Dla izolacji C od uchwytu służyły 4 kawałki bursztynu. Łączniki B i C wraz z rurką kwarcową były zabezpieczone przez osłonę metaliczną od zewnętrznych wpływów elektrostatycznych.

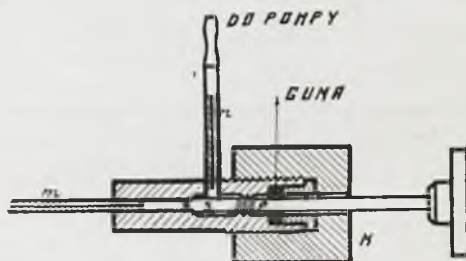
Sposób łączenia rurki kwarcowej z miedzianą za pomocą łącznika B widoczny jest z rys. 2.



Rys. 2.

I i J oznaczają dwa pierścienie fibrowe, G jest to korek gumowy, który zostaje ściśnięty przy wkręcaniu śruby S . Rurka miedziana m włutowana jest w wałek mosiężny P i za pomocą naśrubka N połączona z B . Do uszczelnienia służy krążek fibrowy L .

Wentyl K przedstawiony jest na rys. 3. Wylot rurki miedzianej m



Rys. 3.

zamknięty jest śrubą ϕ , zakończoną powierzchnią stożkową s . Odkręcając śrubę, łączyłem rurkę m wraz z całym układem, przedstawionym na rys. 1, z pompą powietrzną. Do uszczelnienia służył pakunek gumowy.

Ażeby zmierzyć opór ciekłego CO_2 , obserwowałem prędkość spadku potencjału, do którego był naładowany łącznik C wraz z elektrometrem, w przypadku, kiedy w rurce kwarcowej r znajdowało się powietrze, i porównywałem ją z prędkością spadku, kiedy rurka r wypełniona była ciekłym dwutlenkiem węgla.

Oznaczmy potencjał początkowy, do którego był naładowany elektrometr przez V_0 , potencjał po upływie czasu t przez V . Jeśli natężenie prądu oznaczmy przez I , pojemność układu przez C , wówczas $I = -C \frac{dV}{dt}$. Z drugiej strony $I = \frac{V}{R}$, gdzie R oznacza opór rurki kwarcowej i bursztynów. Stąd otrzymujemy

$$-C \frac{dV}{dt} = \frac{V}{R},$$

czyli

$$R = \frac{t}{C \lg \frac{V_0}{V}}$$

Ponieważ wychylenia elektrometru są proporcjonalne do potencjałów, możemy napisać

$$R = \frac{t}{C \lg \frac{d_0}{d}}$$

gdzie d_0 oznacza wychylenie początkowe, zaś d wychylenie po upływie czasu t .

Jeśli opór układu po napełnieniu rurki kwarcowej ciekłym dwutlenkiem węgla oznaczymy przez R' , wychylenie po upływie czasu t przez d' (przy tem samym wychyleniu początkowym), wówczas

$$R' = \frac{t}{C \lg \frac{d_0}{d}}$$

Oznaczając opór samego CO_2 przez r , otrzymamy $\frac{1}{r} = \frac{1}{R'} - \frac{1}{R}$,

czyli
$$r = \frac{t}{C \lg \frac{d}{d'}}$$
 (4)

lub
$$r = \frac{0,4343 t}{C \lg \frac{d}{d'}}$$
 (4a)

jeśli znak \lg oznacza logarytm dziesiętny.

Pomiary przeprowadzałem w następujący sposób. Mierzyłem prędkość spadku potencjału, kiedy rurka była napełniona powietrzem, następnie wypompowywałem przez kran K powietrze ze wszystkich łączników, rurek i manometrów do ciśnienia kilku mm i napełniałem rurkę r ciekłym dwutlenkiem węgla z butli A . Ażeby pozbyć się resztek powietrza, powtarzałem wypompowywanie kilkakrotnie. Następnie obserwowałem znowu prędkość spadku potencjału. Dla przykładu przytaczam kilka pomiarów.

Tablica I.

$T = 18,5^{\circ}C$.

t	d	d'	$\lg \frac{d_0}{d}$	$\lg \frac{d_0}{d'}$	$\lg \frac{d}{d'}$
0 ^m	77 mm	77 mm			
5	73,3	73	0,0214	0,0232	0,0018
10	69,9	69,3	0420	0458	0038
15	66,6	65,8	0630	0683	0053
20	63,5	62,4	0837	0913	0076
25	60,4	59,1	1055	1149	0094
30	57,6	56,1	1261	1375	0114
40	52,3	50,5	1680	1832	0152

Średnia wartość $\lg \frac{d}{d'}$ w ciągu 5 minut wynosi 0,0019.

$T = 20^{\circ}\text{C}$.

Tablica II.

t	d	d'	$\lg \frac{d_0}{d}$	$\lg \frac{d_0}{d'}$	$\lg \frac{d}{d'}$
0 ^m	151 mm	151 mm			
5	143,3	142,8	0,0218	0,0243	0,0015
10	136,2	135,2	0,0448	0,0480	0,0032
15	129,5	128,1	0,0667	0,0715	0,0048
20	123,1	121,4	0,0887	0,0948	0,0061
25	117,0	115,0	0,1108	0,1183	0,0075
30	111,3	109,0	0,1325	0,1416	0,0091
50	90,8	87,7	0,2209	0,2360	0,0151

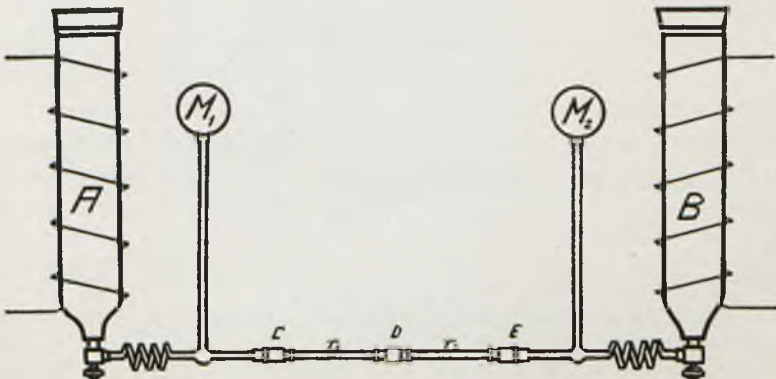
Średnia wartość przyrostu $\lg \frac{d}{d_0}$ w ciągu 5 minut wynosi 0,00151.

Z kilku pomiarów otrzymałem ostatecznie, że średnia wartość $\lg \frac{d}{d_0}$ równa się 0,001706.

Pojemność układu wynosiła 48 cm. Została ona wyznaczona przez połączenie elektrometru z kondensatorem o znanej pojemności (22 cm) i obserwację zmian potencjału.

Podstawiając otrzymane wartości do wzoru (4a) otrzymamy $r = 1591 \frac{\text{sek}}{\text{cm}} = 1,43 \cdot 10^{15} \Omega$. Uwzględniając długość i przekrój rurki kwarcowej, otrzymamy, że przewodnictwo właściwe ciekłego dwutlenku węgla $\lambda = 9 \cdot 10^{-13} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

5. Mierzenie siły elektromotorycznej, spowodowanej przepływem ciekłego dwutlenku węgla przez kapilary szklane. Pomiary początkowe przeprowadziłem w sposób następujący. Butle A i B (rys. 4), napełnione ciekłym dwutlenkiem



Rys. 4.

węgla, znajdującym się w równowadze z parą nasyconą, połączone są między sobą zapomocą grubościennej rurki szklanej r_1 o długości 25 cm i średnicy wewnętrznej 1,6 mm i szklanej kapilary r_2 o długości 27 cm i średnicy wewnętrznej 0,206 mm. Łącznik D , izolowany zapomocą bursztynów od uchwytu żelaznego, był połączony z jedną parą kwadrantów elektrometru. C i E były odprowadzone do ziemi. Przyrząd elektroosmotyczny CDE był zabezpieczony osłoną metalową od zewnętrznych wpływów elektrycznych.

Prawidłowość takiego połączenia nasuwała z początku pewne wątpliwości, ponieważ łącznik C miał jednakowy potencjał z E . Jednakże połączenie takie jest dozwolone ze względu na bardzo małe przewodnictwo badanej cieczy. Potencjał elektroosmotyczny, który powstaje przy przepływie cieczy przez r_1 też może być zaniedbany ze względu na znikomą różnicę ciśnień na końcach r_1 . Ażeby sprawdzić doświadczalnie prawidłowość takiego ustawienia, zbadalem ciecz o bardzo małym przewodnictwie. Taką cieczą jest np. toluol. Jednakże pomiary, przeprowadzone z czystym toluolem, wykazały, że toluol wogóle nie powoduje żadnej różnicy potencjałów podczas przepływu przez kapilarę. Wobec tego dodałem do toluolu około 3–4% alkoholu¹⁾. Opór mieszaniny tej zmierzyłem z prędkości spadku potencjału elektrometru. Dla oporu otrzymałem wartość $8 \cdot 10^{12} \Omega$, skąd, uwzględniając rozmiary rurki między elektrodami, otrzymałem $\lambda = 5 \cdot 10^{-11} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Przy przepływie mieszaniny tej przez kapilarę, zaopatrzoną w 3 elektrody, z których środkowa była połączona z elektrometrem, a jedna ze skrajnych z ziemią, powstawała różnica potencjałów, wynosząca 17 woltów na atmosferę. Odprowadzając trzecią elektrodę do ziemi, otrzymałem 15 woltów na atmosferę, co wskazuje na to, że połączenie takie jest dopuszczalne. Przyjmując, że współczynnik lepkości mieszaniny przeze mnie zbadanej równa się współczynnikowi lepkości czystego toluolu, mianowicie $\eta = 0,00586$, co jest dozwolone, jeśli przyjmiemy pod uwagę, że przy koncentracji alkoholu, wynoszącej około 10% $\eta = 0,00592^2)$, otrzy-

mamy, że $\times (\varphi_1 - \varphi_2) = 5,7 \cdot 10^{-5}$ woltów, zaś $\frac{\times (\varphi_1 - \varphi_2)}{\lambda} = 1,1 \cdot 10^6$, co dobrze

zgadza się z pomiarami Staszewskiego²⁾.

Ażeby spowodować przepływ dwutlenku węgla przez kapilarę z jednej butli do drugiej, ogrzewałem jedną butlę zapomocą piecyka elektrycznego i wytworzoną w ten sposób różnicę ciśnień mierzyłem zapomocą manometrów M_1 i M_2 (rys. 4).

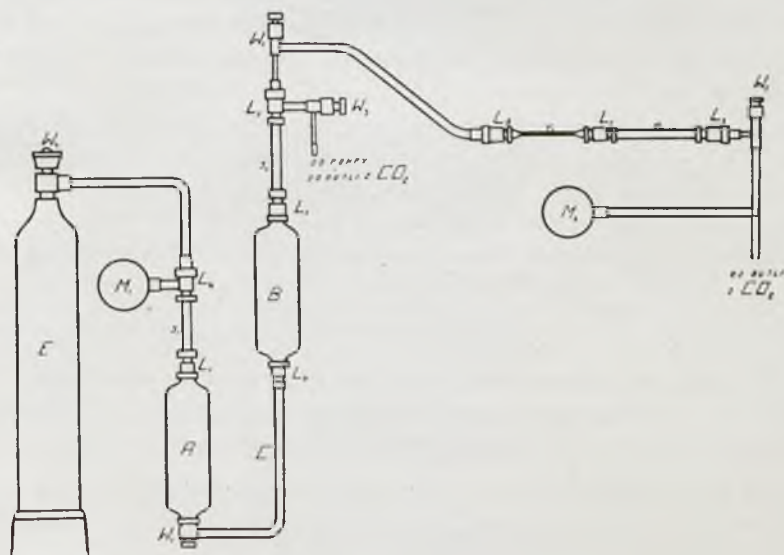
¹⁾ Por. pracę Staszewskiego, Messungen von elektroosmotischen Spannungen in schlecht leitenden Flüssigkeiten, Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie, Cl. Sc. Math. et Nat., Sér. A, 276, 1917.

²⁾ Staszewski, loc. cit. str. 277.

Doświadczenie wykazało, że przy małej różnicy ciśnień siła elektromotoryczna podczas przepływu nie powstaje. Elektrometr zaczynał łądować się dopiero, gdy różnica ciśnień przekraczała $6 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$.

Przy większej różnicy ciśnień potencjały bardzo prędko wzrastały. Przy $10 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ otrzymywałem potencjały, wynoszące kilkadziesiąt woltów. Pomiaru nie dawały wszakże stałych rezultatów. Ponieważ często drobne zanieczyszczenia silnie wpływają na przebieg zjawisk elektrokinetycznych, zmieniłem niektóre szczegóły pomiarów, ażeby móc je przeprowadzić z oczyszczonym dwutlenkiem węgla. Dla otrzymania czystego ciekłego dwutlenku węgla posługiwałem się urządzeniem, używanem przez Phillipsa, który mierzył lepkość CO_2 ¹⁾.

2 stalowe butle *A* i *B* były umieszczone w sposób widoczny z rys. 5. Pojemność butli *A* równała się 2500 cm^3 , *B* — 2200 cm^3 . *A* i *B* były połączone ze sobą rurką stalową *C*. Łączniki L_1 , L_2 i L_3 oraz wentyl W_1 zrobione były ze stali. Łącznik L_1 był połączony zapomocą grubościennej rurki szklanej s_1 z miedzianym łącznikiem L_1 , zaś L_2 zapomocą takiej samej rurki s_2 z L_3 .



Rys. 5.

Sposób łączenia rurek szklanych z miedzianymi pozostał ten sam, jak na rys. 2. W_2 i W_3 są to 2 wentyle tego samego rodzaju, jak na rys. 3.

¹⁾ P. Phillips, The Viscosity of Carbon Dioxide, Proc. Roy. Soc., 87, 48, 1912.

Łącznik L_4 był połączony z manometrem M_1 i z butlą stalową E , zawierającą powietrze pod ciśnieniem 150 atmosfer. Butla A napełniona była rtęcią. Wentyl W_2 połączony był z przyrządem elektroosmotycznym L_6 , L_7 , L_8 , opisanym wyżej. Łącznik L_3 połączony był jak przedtem z butlą, zawierającą ciekły dwutlenek węgla w równowadze z parą nasyconą. Między L_8 a butlą znajdował się wentyl W_3 i manometr M_2 .

Zamykałem wentyl W_1 i przez W_3 wypompowywałem zapomocą pompki wodnej powietrze z butli B i przyrządu elektroosmotycznego wraz z rurkami doprowadzającymi. Następnie napełniałem B dwutlenkiem węgla, doprowadzając go do ciśnienia 85 cm. Dwutlenek węgla otrzymywałem z butli stalowej, skąd gaz przez wentyl redukcyjny, płóeczki z wodą i nadmanganianem potasowym i suszkę z pięciotlenkiem fosforu dostawał się przez W_3 do B . Po napełnieniu B dwutlenkiem węgla łączyłem znowu W_3 z pompką wodną. Czynność tę powtarzałem od 5 do 8 razy i w ten sposób otrzymywałem w B czysty gaz. Zamykałem następnie wentyl W_3 i W_5 , otwierałem butlę z CO_2 połączoną z W_5 i, otwierając wentyl W_4 , wywierałem ciśnienie na rtęć w A . Po otworzeniu wentyla W_1 rtęć przechodziła pod ciśnieniem w B i ścisła dwutlenek węgla, który skraplał się. Zapomocą manometru M_1 mogłem odczytać ciśnienie z dokładnością do $0,2 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$.

Po skropleniu dwutlenku węgla otwierałem wentyl W_5 , dzięki czemu zaczynał się przepływ cieczy. Kapilarę szklaną wyciągałem w płomieniu gazowym, tak że jej średnica wewnętrzna wynosiła kilka setnych milimetra. Wobec tego przepływ cieczy mógł odbywać się przy niewielkiej różnicy ciśnień w przeciągu paru godzin, mimo to, że rozporządzałem bardzo niewielką ilością cieczy. Wentyl W_2 służył do tego, aby zatrzymać przepływ w chwili, kiedy rtęć ukazywała się w rurce s_2 .

Żadnego ładowania się L_7 podczas przepływu nie mogłem zaobserwować nawet przy różnicy ciśnień, przekraczającej $25 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$. Natomiast przy szerszych kapilarach powstawał potencjał, którego znak zależał od kierunku przepływu¹⁾ i wskazywał, że CO_2 ładuje się ujemnie. Prawdopodobne objaśnienie tego zjawiska znajduje się w ustępie następnym.

6. W z o r y H e l m h o l t z a zostały wyprowadzone w założeniu, iż ruch cieczy jest powolny, tak że do tego ruchu może być zastosowane prawo P o i s e u i l l e ' a.

Jest to dozwolone tylko, póki prędkość przepływu nie przekracza pewnej wartości krytycznej. Kiedy prędkość osiąga tę wartość, linje prądu przestają być równoległe do osi rurki i ruch staje się burzliwy. Wartość

¹⁾ Kierunek przepływu w kapilarze r , zmieniałem w ten sposób, że łączyłem L_8 z W_6 , zaś L_8 z W_7 .

prędkości krytycznej została określona przez Reynolds a zapomocą wzoru

$$V_k = A \frac{\eta}{\rho r},$$

gdzie V_k jest to prędkość krytyczna, η — współczynnik lepkości cieczy, ρ — jej gęstość, r — promień rurki. Dla stałej A Reynolds znalazł ze swoich pomiarów wartość 1000. Jednakże 1000 stanowi dolną granicę tej stałej. Jak wykazały pomiary późniejsze, może ona dochodzić do znacznie większej wartości, sięgającej 50 000¹⁾.

Nagle występowanie różnicy potencjałów podczas przepływu dwutlenku węgla przez kapilarę przy pewnym określonym ciśnieniu nasuwa myśl, że ma to pewien związek z turbulencją. Założenie to może być sprawdzone w następujący sposób. Objętość cieczy, która przepływa przez rurkę kapilarną przy prędkości krytycznej w ciągu jednostki czasu, równa się $\frac{A \rho \eta r}{\rho}$.

Z drugiej strony z prawa Poiseuille'a wiemy, że objętość ta równa się $\frac{\pi r^4 P}{8 \eta l}$, gdzie P oznacza różnicę ciśnień na końcach kapilary. Przyrównując te oba wyrażenia przy $P = P_k$, gdzie P_k oznacza ciśnienie, odpowiadające prędkości krytycznej, otrzymamy

$$A = \frac{P_k r^3 \rho}{8 \eta^2 l}. \quad (5)$$

Tabliczka niżej przytoczona podaje wartości dla A , obliczone ze wzoru (5)²⁾. P_k oznacza w tej tabliczce ciśnienie, przy którym zaczyna występować napięcie elektryczne.

T	r	ρ	η	l	P_k	A
21°C	0,0108 cm	0,763	0,000694	23 cm	6 $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	63800
20	0,00945	0,775	0,000712	27	10,8	633000
16	0,01242	0,827	0,000703	27	5,3	65500

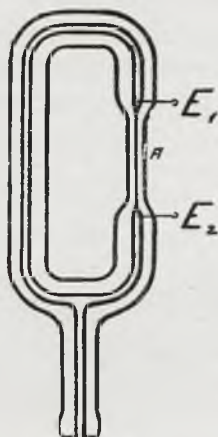
Więc dla A rzeczywiście otrzymujemy z dokładnością do kilku % stałą wartość. Wobec tego prawdopodobnym jest założenie, że napięcie elektroosmotyczne przy przepływie ciekłego dwutlenku węgla przez kapilarę powstaje z chwilą, kiedy zaczyna się ruch burzliwy.

7. Elektroosmoza w ciekłym dwutlenku węgla. Ażeby zbadać elektroosmozę w ciekłym dwutlenku węgla, połączyłem

1) Gehlhoff, Lehrbuch der technischen Physik, Bd 1, str. 129, 1924.

2) ρ i η , przytoczone w tabliczce, obliczone są z pomiarów P. Phillipsa, Proc. Roy. Soc. (Ser. A) 87, str. 56, 1912.

łącznik L_6 (rys. 5) z naczynkiem szklanym, przedstawionem na rys. 6. Kapilara A przylutowana była do grubościennej rurki szklanej. Z obu końców kapilary wtopione były 2 platynowe elektrody E_1 i E_2 . Naczynko to



Rys. 6.

napełniałem skroplonym dwutlenkiem węgla, tak że menisk ustalał się ponad elektrodą E_1 . Elektrody E_1 i E_2 łączyłem z baterją akumulatorów o napięciu 410 woltów i obserwowałem menisk zapomocą krótkoogniskowej lunety z okularzem mikrometrycznym. Śruba mikrometryczna była podzielona na 100 części. Przesunięcie o 1 mm odpowiadało 3,30 obrotom śruby. Przy zmianie kierunku menisk pozostawał nieruchomy. Natomiast menisk wodny w tem samym naczynku przy zmianie kierunku pola przesuwał się o 400 podziałek śruby mikrometrycznej, czyli o 1,21 mm.

Średnica kapilary A wynosiła 0,228 mm, długość około 2,5 cm.

Metoda elektroosmozy jest mniej czuła, niż metoda prądów przepływowych. Jeśli przyjmiemy pod uwagę, że nitkę w okularze mogłem nastawić na menisk z dokładnością do 5 podziałek, i że gęstość ciekłego dwutlenku węgla równa się w przybliżeniu 0,8 gęstości wody, znajdziemy, że zapomocą tej metody mógłbym wykryć efekt 100 razy mniejszy niż dla wody.

8. Zależność warstwy podwójnej od natury chemicznej ciał. Coehn¹⁾, opierając się na wielu doświadczeniach, zauważył, że naogół spełniona jest reguła następująca: ciała o większej stałej dielektrycznej ładują się dodatnio przy zetknięciu się z ciałami o mniejszej stałej dielektrycznej. Dla potwierdzenia swej reguły Coehn przytacza szereg jakościowych pomiarów. Woda, gliceryna, nitrobenzol, alkohol etylowy i metylowy, aceton i t. d., mające dużą stałą dielektryczną, ładują się dodatnio wobec szkła ($\kappa = 6$), natomiast takie ciecze, jak chloroform

¹⁾ Coehn, Wied. Ann. 64, 217, 1898.

($\kappa = 5,18$), eter ($\kappa = 4,35$), dwusiarcezek węgla ($\kappa = 2,64$), toluol ($\kappa = 2,31$), benzol ($\kappa = 2,28$), ładują się ujemnie.

W swej drugiej pracy, wykonanej wraz z R a y d t e m¹⁾, C o e h n ustala prawo ilościowe: ciała o większej stałej dielektrycznej ładują się dodatnio przy zetknięciu się z ciałami o mniejszej stałej dielektrycznej, przyczem różnica potencjałów proporcjonalna jest do różnicy stałych dielektrycznych. C o e h n i R a y d t sprawdzili to prawo, mierząc ciśnienie elektroosmotyczne dla 24 cieczy, z których 21 ładowały się dodatnio wobec szkła a 3 — chloroform, bromek etylenu i benzol — ujemnie.

Pomiary te zdawały się potwierdzać prawo C o e h n a. Ciśnienia elektroosmotyczne, które były mierzone wysokością słupka alkoholu metylowego, były proporcjonalne do różnic stałych dielektrycznych cieczy i szkła

$$\frac{h}{h_0} = \frac{\kappa - \kappa_s}{\kappa_0 - \kappa_s},$$

gdzie h i κ oznaczają wysokość podniesienia i stałą dielektryczną badanej cieczy, h_0 i κ_0 — te same wielkości dla acetonu, κ_s — stałą dielektryczną szkła.

C o e h n i R a y d t wywnioskowali stąd, że odpowiednie różnice potencjałów są proporcjonalne do różnic stałych dielektrycznych. S m o l u c h o w s k i²⁾ zwrócił uwagę na to, że C o e h n posługiwał się wzorem (2) w jego postaci początkowej, w której nie była uwzględniona poprawka na stałą dielektryczną. Jeżeli uwzględnimy tę poprawkę, wówczas otrzymamy, że

$$\frac{\kappa (q_1 - q_2)}{\kappa_0 (q_1^0 - q_2)} = \frac{\kappa - \kappa_s}{\kappa_0 - \kappa_s},$$

gdzie $q_1 - q_2$ i $q_1^0 - q_2$ oznaczają odpowiednio różnicę potencjałów warstwy podwójnej badanej cieczy i acetonu. Z tego wzoru widzimy, że dla cieczy o dużej stałej dielektrycznej różnica potencjałów warstwy podwójnej będzie tego samego rzędu, co i dla acetonu ($\kappa_0 = 26,5$).

Więc pomiary C o e h n a i R a y d t a potwierdzają tylko regułę jakościową o znaku różnicy potencjałów warstwy podwójnej.

P e r r i n³⁾, badając elektroosmozę w różnych cieczach, mógł wykryć ją tylko w wodzie, alkoholu etylowym, acetonie, acetonie acetylowym i nitrobenzolu, a więc w cieczach o dużej stałej dielektrycznej, nie stwierdził jej natomiast w chloroformie, eterze, nafcie, benzolu, terpentynie i dwusiarczku węgla. Stąd P e r r i n wywnioskował, że zjawiska elektroosmotyczne zachodzą tylko w cieczach, mających dużą stałą dielektryczną, t. zn. dużą zdolność jonizacyjną.

Dla porównania obu teoryj zestawmy wyniki pomiarów różnych badaczy w cieczach o małej stałej dielektrycznej.

¹⁾ C o e h n und R a y d t, Ann. d. Phys. 30, 777, 1909.

²⁾ M. S m o l u c h o w s k i, loc. cit. str. 403.

³⁾ P e r r i n, Journ. de Chim. Phys. 2, 601, 1904, 3, 50, 1905.

Znak + albo — w niżej podanej tablicy oznacza znak potencjału cieczy wobec szkła.

Ciecz	α	Znak	Metoda badania	Autor
Chloroform	5,2	—	Elektroosmoza	Coehn ¹⁾
„		Efekt nie stwierdzony	„	Perrin ²⁾
Eter	4,35	—	„	Coehn ¹⁾
„		+	Prądy kataforetyczne	Stock ³⁾
„		+	Prądy przepływowe	Staszewski ⁴⁾
„		Efekt nie stwierdzony	Elektroosmoza	Perrin ²⁾
„		„	„	Quincke ⁵⁾
Dwusiarczek węgla	2,64	—	„	Coehn ¹⁾
„		+	„	Quincke ⁵⁾
„		Efekt nie stwierdzony	„	Perrin ²⁾
Toluol	2,31	—	„	Coehn ¹⁾
„		+	Prądy kataforetyczne	Stock ⁶⁾
„		Efekt nie stwierdzony	Prądy przepływowe	Cukierman
Benzol	2,28	—	Elektroosmoza	Coehn ¹⁾ 7)
„		Efekt nie stwierdzony	„	Perrin ²⁾
Terpentyna	2,25	—	„	Coehn ¹⁾
„		—	„	Quincke ⁵⁾
„		Efekt nie stwierdzony	„	Perrin ²⁾
Nafta	2,14	„	„	Perrin ²⁾
Dwutlenek węgla (ciekły)	1,5	„	Prądy przepływowe	Cukierman
		„	Elektroosmoza	

1) M. Smoluchowski, loc. cit. str. 402.

2) M. Smoluchowski, loc. cit. str. 405.

3) Stock, Bull. de l'Ac. des Sciences de Cracovie, Cl. d. Sc. Math. et Nat. Sér. A, 100, 1914. Znak odnosi się do warstwy podwójnej cieczy-kwarc ($\alpha = 4,5$).

4) W. Staszewski, loc. cit. str. 277

5) Smoluchowski, loc. cit. 371.

6) Stock, loc. cit. str. 96. Znak, przytoczony w tablicy, odnosi się do cieczy, stykającej się z kwarcem ($\alpha = 4,5$).

7) Coehn u. Raydt, Ann. d. Phys. 30, 788, 1909. W tej pracy Coehn i Raydt nie zauważyli żadnego ruchu czystego benzolu w kapilarze. Ciecz zaczęła się poruszać dopiero po dodaniu do benzolu kwasu solnego. Z tego Coehn wywnioskował, że czysty benzol ładuje się wobec szkła ujemnie. Wniosek ten nie jest jednak dostatecznie uzasadniony. Por. też pracę Staszewskiego, loc. cit. str. 278.

Z zestawienia tego widzimy, że pomiary C o e h n a naogół nie są potwierdzone przez innych badaczy. Wobec tego twierdzenie C o e h n a, że ciecze o mniejszej stałej dielektrycznej ładują się wobec ścianki stałej ujemnie, wydaje się nieuzasadnionem. Wyniki pracy niniejszej też przemawiają raczej na korzyść hipotezy P e r r i n a, a mianowicie, że zdolność jonizacyjna cieczy jest miarodajna dla zjawisk elektroosmotycznych.

Praca niniejsza została wykonana w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie w latach 1925—26.

Kończąc, pozwalam sobie złożyć najserdeczniejsze podziękowanie Panu Prof. Dr. W. D z i e w u l s k i e m u zarówno za stałe kierownictwo, jak i za życzliwość, którą mi zawsze okazywał.

Zakład Fizyczny Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie.

Rękopis otrzymany d. 8 lutego 1930.

J. Blaton.

O natężeniu linii multipolowych w serji Balmera.

Über die Intensitäten der Multipollinien in der Balmerserie.

Zusammenfassung.

Die nach der Quantenmechanik „verbotenen“ Übergänge, zwischen zwei stationären Zuständen eines Atoms, geben im allgemeinen eine nicht-verschwindende Multipolstrahlung. Ausgehend vom Näherungswert des retardierten Vektorpotentials, im Falle eines zentralsymmetrischen Ein-elektronenproblems, werden Relationen für die Intensitäten der verbotenen Multipollinien angegeben. Die beiden Fälle, wo die stationären Zustände, der zu betrachtenden Übergänge verschiedene ($n \neq n'$) bzw. gleiche ($n = n'$) azimutale Quantenzahlen besitzen, werden getrennt betrachtet; für $n = n'$ ergibt sich eine Quadrupolstrahlung mit Ausnahme $n = n' = 0$, dieser Übergang ist, wie gezeigt wird, für jede Multipolstrahlung verboten.

Diese Resultate werden dann auf die Balmerserie des Wasserstoffs spezialisiert und die Intensitäten der in dieser Serie möglichen Übergänge $l_n - 2_0, l_n - 2_1, l_1 - 2_1$ (l Gesamtquantenzahl) berechnet. In einer Tabelle werden dann die Intensitäten der Dipol und Quadrupollinien (unter Fortlassung eines universellen konstanten Faktors) angegeben. Die stärksten Quadrupollinien sind ungefähr 10^5 mal schwächer als die entsprechenden Dipollinien.

Lemberg, Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule.

Eingegangen am 14. Februar 1930.

Przyjmując, że atom wysyła promieniowanie dipolowe, otrzymujemy znane reguły wyboru mechaniki kwantowej. Uwzględniając atoli w dalszem przybliżeniu potencjały opóźnione, otrzymujemy także dla przejść

„zakazanych“, a więc takich, które nie odpowiadają regułom wyboru, nieznikające promieniowanie multipolowe, jak to już wykazał W. Rubinowicz¹⁾.

Chcemy najpierw podać ogólne wyrażenie dla natężenia promieniowania multipolowego w przypadku zagadnienia jednoelektronowego, które to wyrażenie zastosujemy potem dla serii Balmera wodoru.

Energję, wypromieniowaną na jednostkę czasu, wyrażamy przez:

$$E = \frac{ck^2}{8\pi} r^2 \int_K \left[\bar{r} \mathfrak{A} \right] \left[\bar{r} \dot{\mathfrak{A}} \right] d\omega^2, \quad (1)$$

przyczem $k = \frac{2\pi\nu}{c}$ (ν = częstość drgań, c = szybkość światła), \mathfrak{A} jest opóźnionym potencjałem wektorowym ($\bar{}$ oznacza wartość zespolono-sprzężoną), \bar{r} wektorem jednostkowym w kierunku r , $d\omega^2$ elementem powierzchniowym na kuli jednostkowej K , po której całkujemy.

\mathfrak{A} jest oznaczone przez wektor gęstości prądu \mathfrak{J} , aż do czynnika czasowego $e^{2\pi i \nu t}$

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{c} \int \mathfrak{J} \frac{e^{-ikR}}{R} d\tau_1. \quad (2)$$

R oznacza tutaj odległość między punktem P , w którym wyznaczaemy \mathfrak{A} , a punktem P_1 , obszaru źródłowego. Całkować należy po całym obszarze źródłowym.

Schrödinger określa \mathfrak{J} przez:

$$\mathfrak{J} = \frac{e h}{4\pi i m_0} (\dot{u}_\sigma \text{grad}_1 u_\sigma - u_\sigma \text{grad}_1 \dot{u}_\sigma)^3, \quad (3)$$

przyczem $i = \sqrt{-1}$, e i m_0 oznaczają ładunek i masę elektronu, h stałą Plancka; u_σ i \dot{u}_σ wyrażają funkcje własne stanów stacjonarnych atomu: w wypadku zagadnienia jednoelektronowego przy kulistosymetrycznym polu sil, można je przedstawić przez:

$$u_\sigma = R_\sigma F_n, \quad \dot{u}_\sigma = R_\sigma' F_{n'}. \quad (4)$$

R_σ i R_σ' są jedynie funkcjami współrzędnej r_1 i zależą od azymutalnych liczb kwantowych n wzgl. n' i głównych liczb kwantowych l wzgl. l' ; zaś F_n i $F_{n'}$ są przestrzennymi funkcjami kulistymi stopnia n wzgl. n' i zależą

¹⁾ Rubinowicz, Phys. ZS. 29, 817, 1928 i ZS. f. Phys. 53, 267, 1929.

²⁾ Rubinowicz, ZS. f. Phys. l. c.

³⁾ Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) Bd. 81, p. 138, 1926.

jeszcze od magnetycznej liczby kwantowej u wzgl. μ' . W R_σ i R'_σ złączyliśmy czynnik normujący względem r_1 , a w F_n i $F_{n'}$ według \mathcal{Y}_1 i \mathcal{Y}'_1 . Przy wyliczeniu natężeń będziemy sumowali przez wszystkie μ i μ' .

Rozwijając za Heinem e^{-ikr} z (2), możemy według Rubinowicza podać za \mathfrak{H} następującą wartość przybliżoną¹⁾:

$$\mathfrak{H} = \frac{1}{c} \frac{e^{-ikr}}{r} \frac{(ik)^p}{1 \cdot 3 \dots (2p-1)} \int \Im r_1^p P_p(\cos\chi) d\Omega, \quad (5)$$

$\phi = |n - n'| - 1$, χ oznacza kąt między kierunkami r i r_1 .

Jeśli oznaczymy:

$$M = R'_\sigma \frac{dR_\sigma}{dr_1} - R_\sigma \frac{dR'_\sigma}{dr_1}$$

wówczas z (3) i (4) wynika

$$\mathfrak{S} = \frac{eh}{4\pi i m_0} \left\{ M r_1 F_n F_{n'} + (F_{n'} \text{grad}_1 F_n - F_n \text{grad}_1 F_{n'}) R_\sigma R'_\sigma \right\}. \quad (6)$$

Uwzględniając zaś zależności między przestrzennymi funkcjami kulistymi, otrzymamy:

$$\mathfrak{S} = \frac{eh}{4\pi i m_0} \left\{ \left(\frac{r_1}{2n+1} M + R_\sigma R'_\sigma \right) F_{n'} \text{grad}_1 F_n - M \frac{r_1^{2n+2}}{2n+1} F_{n'} \text{grad}_1 \frac{F_n}{r_1^{2n+1}} - R_\sigma R'_\sigma F_n \text{grad}_1 F_{n'} \right\}. \quad (6')$$

Przy $n > n'$ tylko czynnik z $F_{n'} \text{grad}_1 F_n$ z (6') wstawiony w (5) da nam całkę różną od zera²⁾. Założenie takie możemy zawsze uczynić, jeżeli wykluczmy $n = n'$, który to wypadek osobno omówimy.

Oznaczając

$$U = \int_0^\infty \left(\frac{M}{2n+1} r_1 + R_\sigma R'_\sigma \right) r_1^{2n} dr_1, \quad (7)$$

otrzymamy z (5) i (6') dla $n > n'$

$$\mathfrak{H} = \frac{eh}{4\pi i m_0 c} \frac{e^{-ikr}}{r} \frac{(ik)^p}{1 \cdot 3 \dots (2p-1)} U \int_K \frac{F_{n'} \text{grad}_1 F_n}{r_1^{n+n-1}} P_p(\cos\chi) d\Omega, \quad (8)$$

$$\phi = n - n' - 1.$$

Całkowanie po kuli jednostkowej K da się łatwo wykonać po rozwinięciu składowych wektora $F_{n'} \text{grad}_1 F_n$ według przestrzennych funkcji kulistych i po zważeniu, że jedynie człon o najniższym stopniu (mianowicie ϕ) tego rozwinięcia, wstawiony w (8), daje całkę różną od zera²⁾.

¹⁾ Rubinowicz, ZS. f. Phys. 1. c., relacja (14).

²⁾ Porównaj 1. c. odnośnik p. 270 jakoteż 1. c. relację 13.

Jeżeli przez u_1 oznaczymy jeden z trzech kierunków x_1, y_1 , albo z_1 , a przez $x = n + n' - 1$ stopień wielomianu $F_n \frac{\partial}{\partial u_1} F_n$ — to według Gaussa możemy ten wielomian w następujący sposób rozwinąć ¹⁾:

$$\varphi^x = F_n \frac{\partial}{\partial u_1} F_n = \Phi^x + r^2 \Phi^{x-2} + \dots + r^{2n'} \Phi^{n-n-1},$$

$$\Delta P q^x = 2(2x-1) \Phi^{x-2} + 4(2x-3) r^2 \Phi^{x-4} + \dots,$$

$$\Delta^{n'} q^x = 2^{n'} n'! (2n-1)(n-3) \dots (2p+3) \Phi^{n-n-1} {}^2).$$

Φ oznacza tu przestrzenną funkcję kulistą, a górny wskaźnik oznacza jej stopień.

Uwzględniając jeszcze, że:

$$\Delta^{n'} F_n \frac{\partial}{\partial u_1} F_n = \frac{\partial}{\partial u_1} \Delta^{n'} F_n F_n {}^3),$$

otrzymamy

$$\int_K \frac{F_n \operatorname{grad}_1 F_n}{r^{n+n'-1}} P_p(\cos \chi) d\omega_1 = \frac{4\pi}{2^{n'} n'! (2n-1)(2n-3) \dots (2p+1)} \frac{\operatorname{grad} \Delta^{n'} F_n F_n}{r^{n-n-1}}. \quad (9)$$

Uprościmy jeszcze całkę (7)

$$M = R_0' \frac{dR_\sigma}{dr_1} - R_0 \frac{dR_\sigma'}{dr_1} = \frac{d(R_\sigma R_\sigma')}{dr_1} - 2R_0 \frac{dR_\sigma'}{dr_1}.$$

Oznaczmy

$$I_1 = \int_0^\infty \frac{d(R_\sigma R_\sigma')}{dr_1} r_1^{2n+1} dr_1, \quad I_2 = \int_0^\infty R_\sigma \frac{dR_\sigma'}{dr_1} r_1^{2n+1} dr_1, \\ I_3 = \int_0^\infty R_\sigma R_0' r_1^{2n} dr_1, \quad (10)$$

¹⁾ E. Heine, Theorie d. Kugelfunktionen, Bd. I, p. 324, Berlin 1878.

²⁾ Operacja Δ kończy się po n' krotnem wykonaniu ponieważż

$$\Delta F_n \frac{\partial}{\partial u_1} F_n = 2(\operatorname{grad} F_n \cdot \operatorname{grad} \frac{\partial}{\partial u_1} F_n).$$

³⁾ Związek ten stanie się jasnym, jeśli zważymy, że $\Delta F_n \frac{\partial}{\partial u_1} F_n = 2(\operatorname{grad} F_n \cdot \operatorname{grad} \frac{\partial}{\partial u_1} F_n)$, a więc, po n' krotnym wykonaniu operacji Δ , F_n występuje w $\Delta F_n \frac{\partial}{\partial u_1} F_n$ tylko w pochodnych cząstkowych kształtu $\frac{\partial^{n'} F_n}{\partial x^\alpha \partial y^\beta \partial z^\sigma}$, te zaś są naturalnie stałe.

wówczas

$$U = \frac{1}{2n + 1} (I_1 - 2I_2) + I_3.$$

Całkując I_1 per partes i pamiętając, że $r_1^n R_\sigma$ znika na granicach obszaru całkowania, otrzymamy

$$I_1 = - (2n + 1) I_3 \text{ a więc } U = - \frac{2}{2n + 1} I_2. \quad (11)$$

Ponieważ $\Delta^n F_n F_n$ jest przestrzenną funkcją kulistą stopnia $q = n - n'$, nazwijmy ją dla skrótowania X_q , więc możemy napisać:

$$[\bar{r} \text{ grad } X_q] [\bar{r} \text{ grad } X_q] = \text{grad } X_q \cdot \text{grad } X_q - q^2 \frac{X_q \cdot X_q}{r^2}, \quad (12)$$

a ponieważ

$$\int_K \frac{\text{grad } X_q \cdot \text{grad } X_q}{r^{2n-2n'-2}} d\omega = q (2q + 1) \int_K \frac{X_q X_q}{r^{2n-2n'}} d\omega, \quad (13)$$

otrzymamy w końcu dla E z (1), (8), (9), (11), (12) i (13)

$$E = \frac{e^2 h^2 (2k)^{2q}}{2\pi cm_0^2} \left(\frac{n!}{(2n + 1)!} \right)^2 \frac{q (q + 1)}{(n')^2} I_2^2 \int_K \frac{\Delta^{n'} F_n F_{n'} \cdot \Delta^{n'} \widetilde{F_n F_n}}{r^{2n-2n'}} d\omega, \quad (14)$$

$q = n - n'$.

Rozważymy jeszcze wypadek $n = n'$. Z (5) wynika, że promieniowanie odpowiadające temu przejściu, jest kwadrupolem, ponieważ za p należy wstawić $p = 1$. Celem znalezienia \mathfrak{A} użyjemy na \mathfrak{S} przedstawienie (6).

Ponieważ dzięki ortogonalności naszych funkcji własnych dla $n = n'$ i $l \neq l'$

$$\int_0^\infty R_0 R_0' r_1^{2n+2} dr_1 = 0, \quad (15)$$

więc

$$\mathfrak{A} = \frac{eh}{4, i m_0 c} \frac{e^{-ikr}}{r} (ik) U_1 \int_K \frac{r_1 F_n F_{n'}}{r_1^{n+n}} \cos \varphi d\omega_1, \quad (16)$$

przyczem

$$U_1 = \int_0^\infty M r_1^{2n+3} dr_1.$$

1) Rubinowicz, Phys. ZS. 29, 821, 1928.

Przekształcamy U_1 podobnie, jak przedtem U , i uwzględniając (15), otrzymamy

$$U_1 = -2 \int_0^{\infty} R_{\sigma} \frac{dR_{\sigma'}}{dr_1} r_1^{2n+3} dr_1 \quad (17)$$

Całkę z funkcji kulistych rozwiążemy podobnie, jak wyżej, rozwijając $F_n F_{n'}$ według przestrzennych funkcji kulistych. Z członów tak rozwiniętych tylko oba najniższe o stopniu 2 i 0, wstawione w (16) dadzą całki nieznikające:

$$F_n F_{n'} = \Phi^{2n} + r_1^2 \Phi^{2n-2} + \dots + r_1^{2n-2} \Phi^2 + r_1^{2n} \Phi^0. \quad (18)$$

Ponieważ

$$\bar{r}_1 \Phi^2 = \frac{1}{5} (r_1 \text{grad}_1 \Phi^2 - r_1^5 \text{grad}_1 \frac{\Phi^2}{r_1^5}) \quad (19)$$

i $\text{grad}_1 \frac{\Phi^2}{r_1^5}$ zawiera funkcje kuliste 3 stopnia, więc drugi człon z (19) nie wpływa na (16). Jest więc:

$$\int_K \frac{r_1 F_n F_{n'}}{r_1^{n+n'}} \cos \chi d\omega_1 = \frac{4\pi \text{grad} \Phi^2}{3 \cdot 5 r} + \frac{4\pi}{3} \bar{r} \Phi^0. \quad (20)$$

Z (1), (16) i (20) otrzymamy na E

$$E = \frac{e^2 h^2 k^4}{8 \cdot 3 \cdot 5^2 \pi m_0^2 c} U_{1,K}^2 \int \frac{[\bar{r} \text{grad} \Phi^2] [\bar{r} \text{grad} \Phi^2]}{r} d\omega,$$

albo po uwzględnieniu (12) i (13)

$$E = \frac{e^2 h^2 k^4}{4 \cdot 3 \cdot 5^2 \pi m_0^2 c} U_{1,K}^2 \int \frac{\Phi^2 \dot{\Phi}^2}{r^3} d\sigma. \quad (21)$$

przyczem Φ^2 da się zapomocą operacji Δ wyznaczyć. Z (20) wynika bezpośrednio, że przejście $n=n'=0$ jest przejściem także multipolowo zakazanym, ponieważ \bar{r} ma wówczas kierunek r , czyli $E=0$.

Nasze rezultaty (14) i (21) chcemy obecnie zastosować do serii B a l m e r a wodoru. Są wówczas możliwe następujące przejścia multipolowe:

$$l_n - 2_0 \quad l_n - 2_1 \quad l_1 - 2_1.$$

Rozpatrzmy po kolei te poszczególne przejścia:

i. Przejście $l_n - 2_0$. Funkcja własna stanu 2_0 jest dana przez

$$u_{2_0} = R_{\sigma'} = \frac{1}{8 \sqrt{2} a_0^3} e^{-\frac{r_1}{2a_0}} \mathcal{L}_2 \left(\frac{r_1}{a_0} \right), \quad (22)$$

zaś R_{σ} jest według S c h r ö d i n g e r a :

$$R_{\sigma} = \frac{1}{N_{r_1}} \left(\frac{2}{a_0} \right)^n e^{-\frac{r_1}{a_0}} \mathcal{L}_{n+1} \left(\frac{r_1}{a_0} \right), \quad (22')$$

przyczem N_{r_1} oznacza czynnik normujący według zmiennej r_1

$$N_{r_1} = \sqrt{\left(\frac{2}{la_0}\right)^n \frac{1}{2l} \frac{(l-n-1)!}{[(l+n)!]^2}} \quad (22')$$

$a_0 = \frac{h^2}{4l^2 m_0 e^2}$ jest „promieniem“ atomu wodorowego w jego stanie normalnym. \int_{n+l}^{2n+1} oznacza $(2n+1)$ -szą pochodną $(n+l)$ -tego wielomianu Laguerrea.

Ponieważ $n'=0$, więc całka z funkcj kulistych w (14) da:

$$\int_K \frac{F_n F_n}{r^{2n}} d\omega = 1, \quad (23)$$

(funkcje nasze są unormowane). Wartość tę musimy jeszcze przez „wagę“ $(2n+1)$ pomnożyć, aby otrzymać nateżenia zesumowane po wszystkich μ .

Musimy jeszcze I_2 z (10) wyliczyć. Ponieważ

$$\frac{dRr'}{dr_1} = - \frac{1}{8a_0 \sqrt{2l} a_0^3} e^{-\frac{r_1}{2a_0}} \left(\frac{r_1}{a_0} - 4\right), \quad (24)$$

więc z (10), (22') i (24) wynika, że

$$I_2 = - \frac{1}{N_{r_1}} \left(\frac{2}{la_0}\right)^n \frac{1}{8a_0 \sqrt{2l} a_0^3} \left(\frac{1}{a_0} K_1 - 4 K_2\right), \quad (25)$$

przyczem

$$K_1 = \int_0^\infty e^{-\alpha r_1} \int_{n+l}^{2n+1} (\beta r_1) r_1^{2n+2} dr_1, K_2 = \int_0^\infty e^{-\alpha r_1} \int_{n+l}^{2n+1} (r_1^2 r_1) r_1^{2n+1} dr_1 \quad (25')$$

$$\alpha = \frac{1}{a_0} \left(\frac{1}{l} + \frac{1}{2}\right), \quad \beta = \frac{2}{la_0}$$

Całki K_1 i K_2 rozwiążemy zapomocą znanej metody funkcj tworzących¹⁾:

$$\sum_{l=n+1}^\infty \int_{n+l}^{2n+1} (\beta r_1) \frac{t^{l-n-1}}{(l+n)!} = - \frac{e^{-\beta t} t^{1-t}}{(1-t)^{2n+2}}$$

Pomnóżmy obie strony tego równania przez

$$e^{-\alpha r_1} r_1^0$$

¹⁾ Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) 80, 486, 1926

i scałkujemy obustronnie:

$$\int_0^{\infty} e^{-ar_1} \int_{n+1}^{2n+1} (\beta r_1) r_1^{\sigma} dr_1 \frac{t^{\varrho}}{(l+n)!} = -\sigma! \frac{1}{\alpha^{\sigma+1}} (1-l)^{\sigma-2n-1} \left(1 - \frac{\alpha-\beta}{\alpha}\right)^{-(\sigma+1)},$$

$$\varrho = l - n - 1. \quad (26)$$

Otrzymamy wówczas przez porównywanie współczynników

$$K_1 = - (l+n)! (2n+2)! \frac{1}{\alpha^{2n+3}}$$

$$\left[(-1)^{\varrho} \binom{-(2n+3)}{\varrho} \left(\frac{\alpha-\beta}{\alpha}\right)^{\varrho} - (-1)^{\varrho-1} \binom{-(2n+3)}{\varrho-1} \left(\frac{\alpha-\beta}{\alpha}\right)^{\varrho-1} \right], \quad (27)$$

jeżeli przyjmiemy $\sigma=2n+2$, zaś

$$K_2 = - (l+n)! (2n+1)! \frac{1}{\alpha^{2n+2}} (-1)^{\varrho} \binom{-(2n+2)}{\varrho} \left(\frac{\alpha-\beta}{\alpha}\right)^{\varrho}, \quad (27')$$

jeżeli przyjmiemy $\sigma=2n+1$.

Uwzględniając, że $\frac{\alpha-\beta}{\alpha} = \frac{l-2}{l+2}$ i $\binom{-m}{x} = (-1)^x \binom{m+x-1}{x}$,

otrzymamy z (25), (27), (27') i (22''):

$$I_2^2 = \frac{1}{\pi} 2^{6n+3} a_0^{2n-4} l^{2n} \frac{(l+n)! (l-2)^{2l-2n-4}}{(l-n-1)! (l+2)^{2l+2n+4}} [l^2(n-2)+4]^2. \quad (28)$$

Ponieważ dla serii Balmera

$$k = \frac{\pi N (l-2) (l+2)}{2 l^2}, \quad (28')$$

przyczem $N = \frac{R}{c}$ (R stała Rydberga), więc otrzymamy ostatecznie:

$$E = \frac{2^4 e^4}{m_0 c a_0^3} (8\pi N a_0)^{2n} \left(\frac{n!}{(2n+1)!} \right)^2 n(n+1) (2n+1) \frac{(l+n)! (l-2)^{2l-4}}{(l-n-1)! (l+2)^{2l+4} l^{2n}}$$

$$[l^2(n-2)+4]^2 \quad (29)$$

Natężenie linii ze wzrastającym n maleje, podobnie jak w serii Lymana, bardzo szybko¹⁾.

Dla $n=1$ otrzymujemy znane natężenia linii dipolowych

$$E = \frac{2^9 \pi^2 e^4 N^2}{3 m_0 c a_0} \frac{1}{l} \frac{(l-2)^{2l-2}}{(l+2)^{2l+2}} (l^2-1)^2. \quad (30)$$

¹⁾ Por. Rubinowicz, Phys. ZS. l. c. rel. 27.

²⁾ Por. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Wellenmech. Ergbd., Braunschweig 1929, p. 97.

2. Przejście $l_n - 2_1$,

$$u_{\sigma} = I_n \cdot R_{\sigma}'. \quad (31)$$

Do stanu 2_1 należą 3 funkcje własne (złączone w \bar{u}_{σ}), wyrażają się one aż do wspólnego im czynnika R_{σ} przez

$$x_1 = r_1 \sin \vartheta_1 \cos \varphi_1, \quad y_1 = r_1 \sin \vartheta_1 \sin \varphi_1, \quad z_1 = r_1 \cos \vartheta_1. \quad (31')$$

Te 3 funkcje musimy jeszcze pomnożyć przez odwrotność czynnika normującego

$$\frac{1}{N_{\vartheta_1 \varphi_1}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}. \quad (31'')$$

Całka z funkcyj kulistych w (14) da się teraz łatwo wyliczyć, ponieważ

$$\Delta F_n F_n = 2(\text{grad } F_n \cdot \text{grad } F_n) = 2\left(\frac{\partial F_n}{\partial x} \cdot \frac{\partial F_n}{\partial x} + \frac{\partial F_n}{\partial y} \cdot \frac{\partial F_n}{\partial y} + \frac{\partial F_n}{\partial z} \cdot \frac{\partial F_n}{\partial z}\right).$$

Odpowiednio do (14) i (31') mamy więc następujące całki obliczyć:

$$\int_K \frac{\partial F_n}{\partial x} \frac{\partial F_n}{\partial x} r^{2n-2} d\omega, \quad \int_K \frac{\partial F_n}{\partial y} \frac{\partial F_n}{\partial y} r^{2n-2} d\omega, \quad \int_K \frac{\partial F_n}{\partial z} \frac{\partial F_n}{\partial z} r^{2n-2} d\omega.$$

Składowe u' naszych nateżeń nie interesują nas. Sumujemy więc te 3 powyższe całki; dają one:

$$\int_K \frac{\text{grad } F_n \cdot \text{grad } F_n}{r^{2n-2}} d\omega = n(2n+1) \int_K \frac{F_n F_n}{r^{2n}} d\omega,$$

czyli po uwzględnieniu czynnika normującego (31'') całka

$$\int \frac{\Delta F_n F_n}{r^{2n-2n'}} = \frac{3n(2n+1)}{\pi} \quad \text{dla } n' = 1. \quad (32)$$

Wartość tak otrzymaną musimy jeszcze przez $(2n+1)$ pomnożyć, ponieważ pozostało nam jeszcze do wykonania sumowanie ponad wszystkie μ .

Obliczymy teraz I_2 .

$$R_{\sigma}' = \frac{1}{12 a_0 \sqrt{6 a_0^3}} \angle_3 \left(\frac{r_1}{a_0} \right) = - \frac{1}{2 a_0 \sqrt{6 a_0^3}} e^{-\frac{r_1}{2a_0}}, \quad (33)$$

$$\frac{dR_{\sigma}'}{dr_1} = \frac{1}{4 a_0^2 \sqrt{6 a_0^3}} e^{-\frac{r_1}{2a_0}}. \quad (33')$$

Z (10), (22') i (33') wynika:

$$I_2 = \frac{1}{N_{r_1}} \left(\frac{2}{l a_0} \right)^n \frac{1}{4 a_0^2 \sqrt{6 a_0^3}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{r_1}{a_0} \left(l + \frac{1}{2} \right)} \angle_{n+1} \left(\frac{r_1}{l a_0} \right) r_1^{2n+1} dr_1. \quad (34)$$

Występująca tu całka jest identyczna z K_2 , któreśmy w (27') wyliczyli. Jest więc:

$$I_2^2 = \frac{2^{6n+3}}{3} a_0^{2n-6} l^{2n} \frac{(l+n)!}{(l-n-1)!} \frac{(l-2)^{2l-2n-2}}{(l+2)^{2l+2n+2}}. \quad (34')$$

A dla natężenia linii otrzymamy z (14), (28') i (32):

$$E = \frac{2^8 e^4}{m_0 c a_0^3} (8\pi N a_0)^{2n-2} \left(\frac{n!}{(2n)!} \right)^2 (n-1)n^2 \frac{1}{l^{2n-4}} \frac{(l+n)!}{(l-n-1)!} \frac{(l-2)^{2l-4}}{(l+2)^{2l+4}}. \quad (35)$$

Dla $n=2$ otrzymamy natężenia linii dipolowych:

$$E = \frac{2^{12} e^4 l^2 N^2}{9 m_0 c a_0} \frac{l(l-2)^{2l-3}}{(l+2)^{2l+3}} (l^2-1)^4. \quad (36)$$

3. Pozostaje jeszcze do omówienia przejście $l_1 \rightarrow 2_1$. Występujące w (21) Φ^2 da się łatwo w naszym wypadku $n=n'=1$ dla poszczególnych przejść $\mu \rightarrow \mu'$ wyznaczyć. Przytem będziemy liczyli przejście tylko z jednego (dowolnego) μ do wszystkich μ' . Zesumowane po wszystkich μ' natężenia są niezależne od μ^2 .

Obierzemy F_n np.:

$$F_n = \frac{\sqrt{3}}{2l+1} r \cos \vartheta \quad (F_n \text{ jest już unormowane}).$$

Wówczas otrzymamy:

$$F_n F_{n'} = r^2 \frac{3}{4l} \begin{cases} \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi \\ \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi \\ \cos^2 \vartheta \end{cases}, \text{ a więc } \Phi^2 = \frac{r^2}{4\pi} \begin{cases} P_2^1(\cos \vartheta) \cos \varphi \\ P_2^1(\cos \vartheta) \sin \varphi \\ 2 P_2^0(\cos \vartheta) \end{cases}.$$

Po wykonaniu całkowania i zesumowaniu przez składowe μ' otrzymujemy bezpośrednio:

$$\int_K \frac{\Phi^2}{r^4} d\omega = \frac{1}{2\pi}. \quad (37)$$

Sumowanie po składowych μ daje $\frac{3}{2l}$.

Wyznamy teraz U_1 ; R_0 jest dane przez (33). Z (17), (22') i (33') wynika:

$$U_1 = \frac{1}{2a_0^3} \frac{2}{6a_0^4} \frac{1}{la_0} \frac{1}{Nr_1} \int_0^\infty \int \int \frac{1}{r^{l+1}} \left(r_1 \frac{2}{la_0} \right) e^{-\frac{r_1}{a_0} \left(l + \frac{1}{2} \right)} r_1^3 dr_1; \quad (38)$$

1) Por. A. Sommerfeld, l. c.

2) P. prof. Rubinowicz był łaskaw mnie poinformować, że dla promieniowania kwadrupolowego istnieje analogicznie jak dla promieniowania dipolowego twierdzenie sumowe, z którego bezpośrednio wyżej wymieniona zależność wynika.

podstawiając $r_1 \frac{2}{l a_0} = x, u = \frac{l+2}{4}$ otrzymamy:

$$U_1 = -\frac{1}{2a_0^2} \sqrt{6a_0^3} N_{r_1} \left(\frac{la_0}{2}\right)^5 S, \quad (38')$$

przyczem

$$S = \int_0^\infty \int_{l+1}^3 (x) e^{-\alpha x} x^5 dx. \quad (38'')$$

Całkę S rozwiążemy według Sommerfelda¹⁾

$$S = -\frac{d^5}{d\alpha^5} S_1; S_1 = \int_0^\infty \int_{l+1}^3 (x) e^{-x} dx = (l+1)! \frac{(\alpha-1)^{l+1}}{\alpha^{l-1}}.$$

Czwarta pochodna z S_1 względem α występuje u Sommerfelda; po wykonaniu jeszcze jednego różniczkowania otrzymamy

$$S = \frac{[(l+1)!]^2}{(l-2)!} \cdot \frac{(\alpha-1)^{l-4}}{\alpha^{l+4}} \left\{ (l+2-4\alpha)(l+3-6\alpha) - 4\alpha^2 + 4\alpha \right\},$$

czyli, po wstawieniu wartości za α ,

$$S = \frac{[(l+1)!]^2}{(l-2)!} \cdot 2^{14} \frac{(l-2)^{l-3}}{(l+2)^{l+3}}. \quad (39)$$

Z (38'), (39) przy uwzględnieniu (22'') wynika:

$$U_1^2 = \frac{2^{17}}{3} (l^2-1) \frac{l^7 (l-2)^{2l-6}}{(l+2)^{2l+6}}. \quad (40)$$

Otrzymamy więc wkońcu z (21), (28'), (37) i (40)

$$E = \frac{e^4}{m_0 c a_0^5} \frac{1}{75} (8\pi N a_0)^4 \frac{1}{l} \frac{(l-2)^{2l-2}}{(l+2)^{2l+2}} (l^2-1). \quad (41)$$

Do porównania natężeń między linjami dipolowymi a kwadrupolowymi, niechaj posłużą poniższa tabliczka. Natężenia linij są podane przy pominięciu uniwersalnego czynnika $\frac{2^6 \pi^2 e^4 N^2}{m_0 c a_0}$.

¹⁾ A. Sommerfeld, l. c. p. 94.

	Przejścia l	3	4	5
<i>L.</i> kwadrupolowe	$l_2 - 2_0$	$176 \cdot 10^{-13}$	$24 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-13}$
	$l_3 - 2_1$	/	$1615 \cdot 10^{-13}$	$1209 \cdot 10^{-13}$
	$l_1 - 2_1$	$198 \cdot 10^{-13}$	$115 \cdot 10^{-13}$	$66 \cdot 10^{-13}$
<i>L.</i> dipolowe	$l_1 - 2_0$	$182 \cdot 10^{-7}$	$105 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$
	$l_2 - 2_1$	$874 \cdot 10^{-7}$	$376 \cdot 10^{-7}$	$193 \cdot 10^{-7}$

Pracę powyższą wykonano w Zakładzie Fizyki Teoretycznej przy Politechnice Lwowskiej. Pragnąłbym równocześnie złożyć P. Prof. Rubinowiczowi serdeczne podziękowanie za udzielenie mi cennych wskazówek przy niniejszej pracy.

We Lwowie, styczeń 1930 r.

Rękopis otrzymany dnia 14 lutego 1930.

P. Swings.

Sur le spectre de résonance de la vapeur de soufre.

O widmie rezonansowem pary siarki.

Streszczenie.

Widmo rezonansowe pary siarki, wzbudzone promieniowaniem lampy rtęciowej, badał Rosen¹⁾, który zmierzył serję, wzbudzoną przez prążek 3 132 Hg, nie był jednak w stanie rozszczepić dokładnie subtelnej budowy wyrazów. Stwierdził on również, że prążki 3 126, 3 022 i 2 968 Hg wzbudzały rezonans pary siarki. Cechą charakterystyczną tych serj jest złożona budowa ich wyrazów; wskutek małego natężenia świecenia rezonansowego nie można było użyć do ich zbadania przyrządów o wielkiej dyspersji. Z drugiej strony, nie znano dotychczas w widmie rezonansowem pary siarki serj dwójek rotacyjnych.

Przy zastosowaniu bardzo silnego wzbudzenia pary (lampa rtęciowa nowego typu, otaczająca naczynko; rys. I tekstu francuskiego) zbadalem dokładniej widmo rezonansowe cząsteczek S₂. Okazało się, że serje rezonansowe (serje multipletów) wzbudzają nietylko prążki 3 132, 3 126, 3 022 i 2 968 Hg, lecz również prążek 2 894 Hg; serje te zbadano przy użyciu wielkiej dyspersji²⁾. Pozatem udało mi się wykryć 4 serje dwójek rotacyjnych³⁾, wzbudzonych odpowiednio przez 3 132, 3 126, 2 968 i 3 655 Hg. W trzech pierwszych serjach, wzbudzanych przez 3 132, 3 126 i 2 968 Hg, średni odstęp pomiędzy składowymi jest $\Delta\nu = 16 \text{ cm}^{-1}$.

Opierając się na wartości momentu bezwładności cząsteczki S₂, znalezionej przez Tevesa, otrzymujemy natychmiast, że serje

¹⁾ Rosen, ZS. f. Phys. 43, 106, 1927.

²⁾ Wyniki otrzymane przy użyciu mniejszej dyspersji zostały ogłoszone częściowo w ZS. f. Phys. (luty 1930); w pracy niniejszej zebrano całość wyników.

³⁾ Ob. Bull. Acad. Pol. des Sc. et des L., A, grudzień 1929.

o $\Delta = 16 \text{ cm}^{-1}$ odpowiadają liczbie kwantowej rotacyjnej $m = 2$ w cząsteczce wzbudzonej. W przypadku czwartej serji, wzbudzonej przez $3\ 655 \text{ Hg}$, średni odstęp pomiędzy składowymi wynosi $\Delta = 33 \text{ cm}^{-1}$, co odpowiada liczbie kwantowej rotacyjnej $m = 4$ dla cząsteczki wzbudzonej.

Zastosowanie wielkiej dyspersji okazuje w serji multipletów bardzo złożoną budowę jej wyrazów; tak np. 18 wyraz stokesowski serji, wzbudzonej przez $3\ 132 \text{ Hg}$, okazuje przy dyspersji 1 \AA/mm 31 prążków (ob. tablice i mikrofotogramy w tekście francuskim). Jednakże przy użyciu wielkiej dyspersji udało się ugrupować te zespoły prążków w dwójki rotacyjne; można więc wyjaśnić w sposób zadowalniający złożoną budowę wyrazów widma rezonansowego, nie uciekając się do przypuszczeń o wzbudzeniu wtórnym lub o bardziej skomplikowanej budowie cząsteczek siarki¹⁾.

Z drugiej strony, zaobserwowano bardzo wyraźne zmiany względnego natężenia składowych dwójek rotacyjnych, zależne od gęstości pary i od temperatury²⁾. Zmiany te są szczególnie wydatne w serjach dwójek, wzbudzonych przez prążki $3\ 132$ i $3\ 126 \text{ Hg}$. W tekście francuskim podano mikrofotogramy, wykazujące jasno różnicę, zachodzącą pomiędzy stosunkami względnych natężeń składowych, dla ciśnień pary 1 i 10 mm . W dwójkach serji, należącej do $3\ 126 \text{ Hg}$, składowa C_1 o dłuższej fali jest przy ciśnieniu $p = 1 \text{ mm}$ słabsza, niż składowa C_2 o krótszej fali; naodwrot, stała się ona silniejszą przy $p = 10 \text{ mm}$. W dwójkach serji, wzbudzonej przez $3\ 132 \text{ Hg}$, stosunek natężeń C_1 i C_2 wzrasta wraz z ciśnieniem.

Zmiany te nie są skutkiem reabsorpcji; istotnie, umieściwszy przed natężeniem rezonansowym o ciśnieniu niskim (1 mm), rurę absorpcyjną z parą o ciśnieniu wyższym (10 mm), nie można zauważyć żadnej zmiany stosunku natężeń C_1 i C_2 .

Można stąd wyprowadzić wniosek, że prawdopodobieństwa przejścia cząsteczki wzbudzonej z liczby kwantowej rotacyjnej m do $m - 1$ oraz $m + 1$ nie są jednakowe i że stosunek tych prawdopodobieństw zależy od gęstości i temperatury pary.

Kończąc, pragnę złożyć P. Prof. Dr. S. P i e ń k o w s k i e m u gorące podziękowania za serdeczne przyjęcie, jakiego doznałem w jego Zakładzie, oraz za nieustanną pomoc i liczne rady, których mi udzielał.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 18 lutego 1930.

¹⁾ C. R., 190, luty 1930; ZS. f. Phys., luty 1930.

²⁾ Bull. Acad. Pol., Série A, grudzień 1929; C. R., 190, luty 1930.

Le spectre de résonance de la vapeur diatomique de soufre, excitée par les raies de l'arc au mercure, a été examiné par Rosen¹⁾ qui n'a mesuré qu'une série excitée par la raie 3 132 *Hg*, sans d'ailleurs pouvoir nettement dissocier les groupes. Le même physicien a constaté que les raies 3 126, 3 022 et 2 968 *Hg* étaient capables d'exciter des séries de résonance, dont les termes avaient une structure complexe. La faible luminosité de la lumière de résonance rendait impossible l'emploi d'une dispersion suffisante pour distinguer nettement les diverses séries et pour atteindre la structure intime des groupes de résonance. Dans une note récente, Kessel²⁾ avait signalé pour les termes de résonance de la vapeur de tellure, une grande complexité dont l'explication eût été du plus haut intérêt. D'autre part, on ne connaissait pas jusqu'ici pour le soufre, de série de doublets de rotation, du type classique observé par Wood dans l'iode.

Suivant le conseil de M. le Prof. Dr. S. Piéńkowski, nous avons élaboré une méthode d'excitation très intense de la vapeur, ce qui nous a permis d'étudier d'une manière plus approfondie le spectre de résonance des molécules S_2 . Nous avons pu ainsi exciter des séries de multiplets de résonance, non seulement au moyen des raies 3 132, 3 126, 3 022 et 2 968 *Hg*, mais encore au moyen de la raie 2 894 *Hg*. Toutes ces séries ont pu être mesurées et examinées à des dispersions diverses. De plus, nous avons mis en évidence quatre séries de doublets de rotation, excitées respectivement par les raies 3 655, 3 132, 3 126 et 2 968 *Hg*. Pour chacune de ces séries, nous avons déterminé les nombres quantiques de rotation des molécules excitées. D'autre part, l'examen à grande dispersion (1 Å par mm) nous a permis de donner l'explication probable de la grande complexité des termes de résonance du soufre. Enfin, en étudiant les variations des doublets lorsque la densité et la température varient, nous avons pu montrer que le rapport des probabilités d'émission des composantes de ces doublets est fonction de la densité et de la température.

Appareil. — Le tube en silice transparente *R*, contenant le soufre avait la forme d'un cylindre, à fenêtres plan-parallèles; la longueur et le diamètre du tube étaient respectivement de 6 et 3 centimètres. Le récipient *R* présentait un appendice d'environ 20 centimètres, contourné comme l'indique la fig. 1. Le tube *R* était placé dans un premier four électrique (four de température), tandis que l'appendice se trouvait dans un second four (four de pression). On pouvait ainsi faire varier indépendamment la température et la pression de la vapeur. De plus, la forme particulière de l'appendice permettait l'emploi de diaphragmes, diminuant le rayonnement thermique du premier four vers le second.

¹⁾ Rosen, ZS. f. Phys., 43, 106, 1927.

²⁾ Kessel, C.R. 189, 94, 1929 et C.R. de la Soc. Rol. de Phys., 11, 183, 1929.

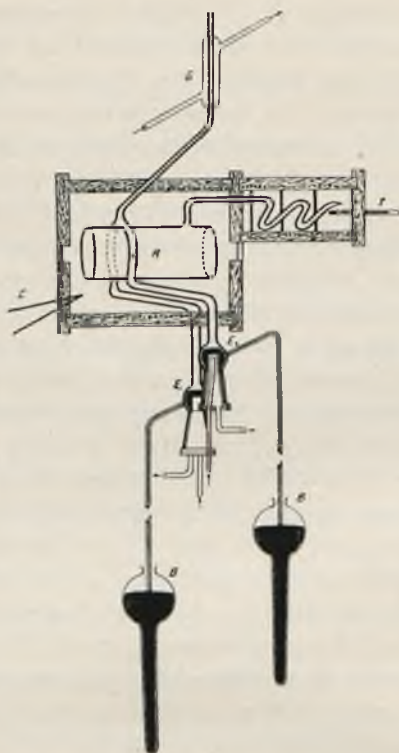


Fig. 1.

La préparation du tube avait fait l'objet de précautions tout-à-fait spéciales; les gaz adsorbés avaient été éliminés par chauffage prolongé (dans un four électrique à 800° C) dans le vide ultra-roentgénien. Le soufre avait été distillé lentement plusieurs fois, dans le vide et introduit dans *R* après plusieurs nouvelles distillations dans le vide ultra-roentgénien; un piège à air liquide se trouvait constamment entre le tube et la pompe, pendant les distillations.

Quant à l'arc au mercure en silice transparente, il avait la forme d'un anneau *L* indiquée par la figure 1; il entourait complètement le tube de résonance et se trouvait donc à l'intérieur du 1-er four; l'allumage se faisait en soulevant les deux baromètres *B*, ce qui amenait le mercure des deux électrodes au contact à la partie supérieure de la lampe. On réglait la hauteur des baromètres, de façon que le mercure recouvre légèrement les électrodes en fer E_1 et E_2 , qui étaient, de leur côté, refroidies constamment par un courant d'eau. Le refroidissement intense des électrodes assurait une densité relativement faible à la vapeur de mercure dans l'arc. La lampe était reliée à la pompe à diffusion; un manchon *G* à circulation d'eau faisait

retomber dans l'arc, le mercure distillé. Cette lampe était d'une régularité et d'une commodité très grandes; il suffisait de pomper chaque jour, pendant quelques minutes. On y faisait passer un courant de 5 à 15 ampères; la puissance pouvait atteindre environ 1 kilowatt.

La lampe éclairait la vapeur, d'une manière extrêmement intense, suivant l'anneau circulaire et suivant les deux tubes allant aux électrodes. Dans ces conditions, le rayonnement de résonance était si intense dans la région visible qu'on pouvait suivre visuellement les modifications de chaque groupe de raies, en fonction de la température et de la pression. La lumière de résonance était projetée sur la fente du spectrographe au moyen d'une lentille en quartz.

Dans la région visible, nous avons utilisé habituellement un spectrographe donnant une dispersion d'environ 12 Å/mm vers $\lambda = 4\ 200$. Dans l'ultra-violet, nous avons employé communément un spectrographe dont la dispersion était de 17 Å/mm vers $\lambda = 3\ 200$. Avec ces appareils, les durées d'exposition étaient de quelques minutes. A plus faible dispersion, pour le spectre visible (env. 25 Å/mm vers $\lambda = 4\ 200$), des expositions de 10 secondes suffisaient avec un arc de 8 ampères et des plaques Imperial Ortho 1 200 *H. D.*

D'autre part, la forte intensité de la résonance a permis d'utiliser un appareil de grande dispersion; nous avons employé un spectrographe, type G o u y , de J o b i n et Y v o n , à équipages en verre et en quartz et dont la dispersion était de l'ordre de 1 Å/mm dans les régions examinées. Les durées d'exposition étaient alors de 1 à 10 heures.

* * *

§ 1. E x a m e n d ' e n s e m b l e .

Dans son ensemble, le spectre de résonance du soufre est d'une complexité très grande. Cela provient de ce que neuf séries (cinq séries de multiplets et 4 de doublets) sont excitées simultanément par des raies assez voisines du mercure et de ce que la plupart des termes de chacune de ces séries sont eux-mêmes constitués par des ensembles complexes de raies.

La fluorescence du soufre, pour une pression de l'ordre de 1 mm, commence vers 250° C, va en croissant jusque 400° C, reste sensiblement constante jusque 600°, puis commence à décroître¹⁾.

Pour l'intensité générale de la fluorescence visible, une estimation approchée, d'après une longue série de clichés nous permet de donner les

¹⁾ R o s e n , ZS. f. Phys., 43, 116, 1927.

exemples suivants, l'échelle d'intensité allant de 1 à 8 (1 extrêmement faible, 8 très intense).

Tableau I.

T	Pres- sion	Inten- sité	T	p	I
250° C	6 mm	1	580° C	1 mm	8
350	3	2	625	2,5	5
380	2,5	2—3	685	2,5	3—4
400	1	8	750	3	3
450	1	8	860	4	2—3
500	1	8	950	7	2
550	1	8			

Si l'on opère alors à température constante ($400^{\circ} \leq T \leq 600^{\circ}$), on remarque que la fluorescence visible existe déjà pour la pression de $3 \cdot 10^{-3}$ mm et on peut donner les exemples suivants.

Tableau II.

p	I	p	I
0.003 mm	1	5 mm	8
0.05	3	10	8
0.1	4—5	27	5
0.4	6—7	50	4
0.6	8	100	3
0,8	8	300	2
1	8	500	1
2	8		

* * *

§ 2. Séries de doublets¹⁾.

Dans les tableaux suivants, nous donnons les valeurs mesurées, relatives aux séries de doublets excitées par les raies 3132, 3126, 2968 et 3655 Hg. Pour la série excitée par la raie 3132, les mesures sont seulement in-

¹⁾ Les résultats relatifs aux séries de doublets ont été publiés en partie, dans les Bulletins de l'Académie polonaise des Sciences et des Lettres, Classe des Sciences, Série A, 1929.

diquées à partir du 4-e terme positif, les 3 premiers termes positifs et les 3 antistokesiens tombant à l'intérieur des multiplets émis aussi par 3 132 et ne pouvant, avec une dispersion moyenne, y être retrouvés avec certitude. Pour les séries excitées par 3 126 et 2 968 Hg, on commence respectivement au 6-e et au 11-e termes positifs.

Tableau III.

A. Série de doublets excitée par $\lambda = 3\ 132\ \text{Hg}$.

ν	λ	$\Delta\nu$	Différences de fréquences moyennes	Intensités ¹⁾
29 854—29 873	3 349,7—3 347,5	19	679	5
29 175—29 195	3 425,2—3 427,6	20		4
non mesuré			Moyenne = 682	
très faible, non mesuré				
27 130—27 150	3 685,9—3 683	20	666	3
26 464—26 484	3 778,7—3 775,8	20		Moy. =
très faible, non mesuré			648	
25 167—25 187	3 973,5—3 970,3	20		649
non mesuré ²⁾		env. 18	640	?
23 879—23 897,6	4 187,8—4 184,5	18,6		Moy. =
faible, non mesuré			629,5	
22 620,9—22 637,8	4 420,7—4 417,4	16,9		626
21 994,5—22 012,5	4 546,6—4 542,8	18	610	5
21 385,5—21 401,5	4 676,1—4 672,6	16		610
Quatre termes faibles, non mesurés				
		Moyenne: 18 ³⁾		

D'après les valeurs mesurées et en calculant la position de la 2-de composante du doublet qui correspondrait à la raie excitatrice, il semble bien que la partie de la raie 3 132 Hg qui excite cette série appartienne à une branche R du spectre d'absorption; autrement dit, lors de l'absorption, le nombre quantique de rotation passerait de m à $m-1$.

¹⁾ Estimées visuellement.

²⁾ La 1-e composante étant superposée à 4 078 Hg, une mesure précise était difficile.

³⁾ On doit accorder un poids beaucoup plus grand aux mesures relatives aux termes du spectre visible.

Tableau IV.

B. Série de doublets, excitée par $\lambda = 3126$ Hg.

28 492—28 512	3 509,7—3 507,3	20	Moyenne = 649	3
très faible, non mesuré				—
27 212,4— ? ¹⁾			Moy. =	1
26 545,8—26 565,6	3 767,1—3 764,3	19,8		650
très faible, non mesuré			648,5	2
25 246,9—25 263	3 960,9—3 958,35	16,1		641
24 598 —24 615	4 065,3—4 062,55	17	Moy. =	1
23 957 —23 973,5	4 174,15—4 171,3	16,5		629
très faible, non mesuré			629	1
22 699,1—22 714,7	4 405,4—4 402,5	15,6		608,5
22 070,1—22 085,9	4 531,4—4 527,8	15,8	Moyenne = 16	2
21 461,8—21 477,2	4 659,5—4 656,1	15,4		
4 termes faibles, non mesurés				

L'examen à grande dispersion a montré que la seconde composante se trouve vers les ondes courtes; la partie de la raie 3 126 qui excite cette série, appartient donc à une branche *R* du spectre d'absorption.

Tableau V.

C. Série de doublets excitée par $\lambda = 2968$ Hg.

très faible, vers 26 765	vers 3 736		env. 665	0,5
très faible, vers 26 100	vers 3 831		env. 365	0,5
25 439,5—25 454,4	3 930,9—3 928,6	14,9	Moy. =	4
24 786,9—24 801,6	4 034,4—4 032	14,7		653
très faible, non mesuré			646	2
23 494,1—23 508,9	4 256,4—4 253,7	14,8		631,6
22 861,9—22 877,9	4 374,1—4 371	16	628,5	3
22 233,6—22 249,2	4 497,7—4 494,5	15,7		627
21 603 —21 623 ²⁾	4 629 —4 624,4	20		
			Moyenne = environ 16	

1) Recouverte par la raie 3 663 Hg.

2) Mesure peu précise.

Tableau VI.

D. Série de doublets excitée par $\lambda = 3655$ ou 3650 Hg

Termes antistokesiens

28 748—28 782	3 478,5—3 474,4	34	702	1
28 046—28 080	3 565,6—3 561,3	34		2

Termes positifs

26 675—26 707	3 748,9—3 744,4	32	679	3
25 995—26 030	3 846,9—3 841,7	35		675
25 320—25 353	3 949,4—3 944,3	33	700	6
24 621—24 654	4 061,6—4 056,1	33	664	2
23 957—23 989	4 174,1—4 168,5	32	625	5
23 332—23 365	4 285,9—4 279,9	33		2
		Moyenne		
		= 33		

On n'a pu décider si la raie excitatrice est 3655 (dans ce cas, la raie d'absorption 3655 appartiendrait à une branche R) ou 3650 (qui appartiendrait à une branche P).

Conditions d'apparition. Les séries A et B déjà observables pour $p = 0,05$ mm sont très intenses pour $0,5 < p < 20$ mm et sont présentes jusque $p = 500$ mm. La série C, plus intense que les 2 autres, aux basses pressions ($p < 1$ mm) diminue rapidement d'intensité pour $p > 1$ mm. Quant à la série D, elle paraît la plus intense pour des températures comprises entre 600 et 800° C et des pressions de l'ordre de 15 à 20 mm, elle est très faible pour une pression de 1 mm, alors que toutes les autres séries sont déjà à leur maximum d'intensité.

Détermination des nombres quantiques de rotation des molécules excitées.

Les différences des fréquences des composantes des doublets des séries citées sont respectivement:

- 1) séries excitées par 3 132, 3 126 et 2 968: $\Delta\nu \approx 16 \text{ cm}^{-1}$,
- 2) série excitée par 3 655 : $\Delta\nu \approx 33 \text{ cm}^{-1}$.

Pour décider si ces doublets ne sont pas dus à des séries de résonance voisines, nous les avons étudiés à grande dispersion (1 Å par mm); les deux composantes des doublets se sont montrées simples; les doublets observés sont donc bien des doublets de rotation.

D'autre part, l'étude du spectre d'absorption de la vapeur S_2 a conduit T e v e s à la valeur approximative

$$J = 13,8. 10^{-40} \quad \text{c. g. s.}$$

du moment d'inertie de la molécule excitée S_2 .

On sait que la distance $\Delta \nu$ d'un doublet de rotation est

$$\Delta \nu = \frac{m'h}{2\pi^2 J},$$

h étant la constante de P l a n c k et m' le nombre quantique de la rotation de la molécule excitée. Dans le cas de S_2 , on a donc

$$\Delta \nu = 8,1 m' \text{ cm}^{-1}$$

On en déduit que les séries A , B et C correspondent au nombre quantique 2, la série D au nombre quantique 4 pour la rotation de la molécule excitée.

* * *

§ 3. Séries de multiplets.

Outre ces séries de doublets, dont la structure s'est montrée relativement simple et qui correspondent à deux types différents d'excitation, les clichés mettent en évidence des groupes de raies beaucoup plus complexes, mais qui forment néanmoins manifestement des séries à termes multiples. L'analyse à forte dispersion de ces termes montre leur très grande complexité; un groupe mesuré a, par exemple, montré 31 raies¹⁾. Par l'excitation puissante que nous utilisons, on a pu étudier cinq de ces séries excitées par les raies 3 132, 3 126, 3 022, 2 968 et 2 894 Hg . Nous donnons ci-dessous les caractéristiques générales de ces séries.

A. Série de multiplets, excitée par la raie 3 132 Hg ²⁾. — Cette série qui est la plus intense, s'étend très loin dans le spectre visible. On a observé 3 groupes antistokesiens (le 3-e groupe étant extrêmement faible) et 20 groupes positifs.

¹⁾ Bulletins de l'Académie polonaise des Sciences et des Lettres, Cl. des Sciences, Série A, (décembre 1929).

²⁾ Cette raie est plutôt un doublet, dont les composantes d'égale intensité sont distantes de $\Delta \nu = 2,9 \text{ cm}^{-1}$; voir plus loin, l'étude à grande dispersion.

Tableau VII.

No	Aspect à dispersion moyenne	Fréquences	Intensités des composantes	Intensités d'ensemble
Groupes antistokesiens.				
1	6 raies	de 32 620 à 32 690	irrégulières	7
2	4 raies fines	de 33 355 à 33 413	id.	7
3	4 raies très faibles	environ de 34 040	égales	1
Groupes positifs.				
0	voir plus loin, grande dispersion			8
1	id.	de 31 188 à 31 250		7
2	4 raies fortes et nombreuses faibles	de 30 495 à 30 550	égales	3
3	6 raies fortes et plusieurs faibles	de 29 790 à 29 853	irrégulières	5
4	4 raies fortes et plusieurs faibles	de 29 102 à 29 162	égales	6
5	6 raies fortes et plusieurs faibles	28 404, 28 432, 28 449, 28 464, 28 477, 28 495	3, 1, 1, 1, 1, 2	5
6	4 raies	de 27 732 à 27 805	irrégulières	3
7	4 raies	de 27 083 à 27 153	"	3
8	4 raies	de 26 400 à 26 465	égales	5
9	5 raies	de 25 721 à 25 783	irrégulières	4
10	3 raies faibles, encadrant 3 984 Hg	de 25 075 à 25 112	"	1
11	4 raies	de 24 447 à 24 479	"	2
12	6 raies + nombreuses r. faibles	23 781, 23 787, 23 803, 23 812, 23 816, 23 829	sensiblement égales	6
13	5 raies + nombreuses r. faibles ¹⁾	23 129, 23 147, 23 162, 23 177, 23 192	4, 3, 5, 4, 4	7
14	6 raies	22 510, 22 514, 22 525, 22 535, 22 540 et 22 555	1,5—2—1—0,5— 1—2	3
15	très faible, non mesuré			1
16	4 raies fortes et une faible	21 241, 21 255, 21 269, 21 283, 21 298	1—1,5—0,5—3—3	4
17	4 raies	20 639, 20 652, 20 671, 20 685	1,5—1—2—2	3
18	4 raies	vers 20 070		3
19	} faibles, 4 raies	non mesuré	id. 17 et 18	2—3
20				2

¹⁾ Bulletins de l'Académie polonaise des Sciences et des Lettres, Cl. des Sciences, 1929.

A grande dispersion, on a examiné le 1-er groupe antistokesien et les termes positifs n^{os} 0, 1, 2, 3, 4, 5, 12, 13; tous ont montré outre les raies indiquées dans le tableau, de nombreuses autres raies plus faibles.

B. — Série excitée par la raie 3 126 Hg.

Pour cette série, on a observé 3 groupes antistokesiens (le 3-e étant à peine perceptible) et 13 groupes positifs. A partie de ce 13-e groupe, les intensités deviennent trop faibles pour permettre les mesures.

Tableau VIII.

No	Aspect à dispersion moyenne	Frequences	Intensités des composantes	Intensités d'en semble
Groupes antistokesiens.				
1	2 raies fortes et une faible	32 704—32 729—32 760	4—4—1	4
2	2 raies fortes et une faible	33 414—33 437—?	4—4—1	4
3	large et extrêmement faible	vers 34 100		0,5
Groupes positifs.				
0	voir grande dispersion			
1	voir grande dispersion	de 31 278 à 31 367		4
2	2 raies fortes et plusieurs faibles	30 586—30 614	3—3	3
3	2 raies	voisinage de 3 342 Hg	1—1	1
4	2 raies fortes et 1 faible	29 194—29 226—29 251	3—3—2	4
5	4 raies	28 527—28 550—28 572 —28 598	6—2—2—3	3
6	4 raies	de 27 830 à 27 900	égales	2
7	2 raies fortes et 1 plus faible	27 212—27 235; 3-e raie voisine de 3 663 Hg	3—3—2	4
8	2 raies	26 464—26 486	1—1	1
9	} très faibles	non mesurés		0
10				
11	4 raies	24 533 à 24 564	égales	2
12	4 raies	23 900 à 23 937		1
13	très faible	non mesuré		0,5

G. — Série excitée par la raie 3 022 Hg.

On a observé 3 groupes antistokesiens et 8 positifs. A partie de ce groupe, les mesures devenaient impossibles.

Tableau IX.

Groupes antistokesiens.				
1	5 ou 6 raies	de 33 782 à 33 875	égales	3
2	4 raies	34 510—34 530—34 579 —34 605		3
3	{ 3 raies ¹⁾ ou 2 raies	{ 35 304—35 319—35 343 ou 35 180—35 238	{ 2—1—2 ou 1—2	{ 2 ou 2

¹⁾ A cause de la superposition de la série excitée par 2 894 Hg, il y a incertitude sur ce groupe.

No	Aspect à dispersion moyenne	Fréquences	Intensités des composantes	Intensités d'ensemble
----	-----------------------------	------------	----------------------------	-----------------------

Groupes positifs.

1	7 raies ¹⁾	32 375, 32 397, 32 441, 32 467, 32 501, 32 530, 32 551	1—3—2—2—1,5 —1—2,5	3
2	6 raies ²⁾	de 31 659 à 31 632	irrégulières	3
3	6 raies	30 954, 30 985, 31 003, 31 021, 31 031, 31 061	3—3—1—0,5—3 —3	3
4	4 raies	de 30 250 à 30 320	0,5—0,5—1—1	1
5	6 raies	29 617—29 635; 29 655 —29 676; 29 699—29 721	3—3; 2—1; 3—3	3
6	faible	non mesuré		0,5
7	4 raies	non mesuré		0,5
8	3 raies	vers 27 550		0,5

D. — Série excitée par 2968 Hg.

On a observé un groupe antistokesien et 9 positifs.

Tableau X.

Groupe antistokesien.

1	3 raies	34 331—34 381—34 429	4—4—2	4
---	---------	----------------------	-------	---

Groupes positifs.

1	5 raies	de 33 059 à 32 934	irrégulières	6
2	6 raies fortes + raies faibles	32 219—32 244—32 268 32 290—32 318—32 352	— —	5
3	voir grande dispersion		—	4
4	5 raies	de 30 842 à 30 940	2—2—2—1—3	3
5	6 raies	de 30 155 à 30 230	irrégulières	4
6	4 raies	29 495—29 536—29 560 —29 570	2—2—5—5	5
7	groupe compact	de 28 652 à 28 710	—	4
8	3 raies	27 932—27 958—27 987	égales	3
9	?	proche de 3 655 Hg	—	—

E. — Série excitée par 2894 Hg.

Pour le groupe antistokesien, il y a la même indétermination que pour le 3-e groupe antistokesien de la série C. On a observé 8 groupes positifs.

¹⁾ Il est malaisé de déterminer où finit le 1-er terme positif de la série C et où commence le 2^d terme positif de la série D.

²⁾ Voir la fig. 3 (enregistrement microphotométrique).

Tableau XI.

No	Aspect à dispersion moyenne	Frequences	Intensités des composantes	Intensités d'ensemble
----	-----------------------------	------------	----------------------------	-----------------------

Groupes positifs.

1	incertain ¹⁾	—	—	—
2	4 raies	33 143—33 169—33 203 —33 244	2—3—2—1	3
3	groupe compact	non mesuré		2
4	4 raies	position moyenne 31 830	égales	1
5	4 raies	31 090 à 31 160	égales	0,5
6	4 raies	30 360 à 30 480	irrégulières	0,5
7	2 raies	29 744—29 766	1—0,5	0,5
8	2 raies	vers 29 050	1—0,5	0,5

* * *

§ 4. Structure des groupes de résonance. Etude à grande dispersion.

Nous avons déjà signalé²⁾ la grande complexité trouvée dans les groupes de résonance de S_2 par l'examen à grande dispersion. Dans la note citée, nous donnions le tableau des 31 raies constituant le 13-e groupe complexe positif de la série *A*, excitée par 3 132 *Hg*. Nous donnons ci-dessous un microphotogramme de ce groupe (fig. 2). Cette complexité était semblable

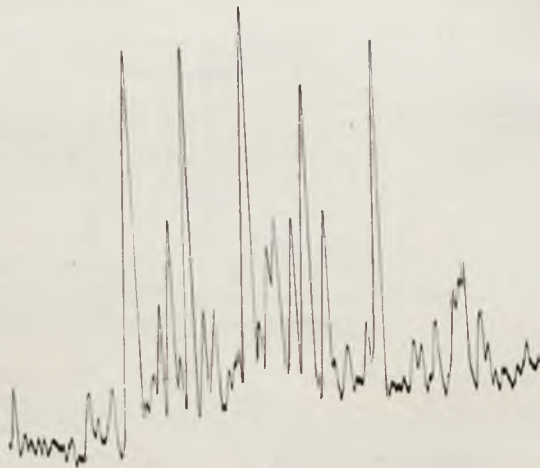


Fig. 2

¹⁾ A cause du 1-er groupe antistokesien de la série *C*.

²⁾ Bulletins de l'Académie polonaise des Sciences et des Lettres, Classe des Sciences, série *A*, 1929.

(quoiqu'encore accentuée) à celle qu'avait constatée Kessel¹⁾ pour le tellure.

La complexité considérable des termes de ces séries ferait penser à une structure plus complexe des molécules résonantes (peut-être à plusieurs moments d'inertie) ou à des excitations secondaires.

Afin de trouver l'origine de ces multiplets de résonance, nous avons étudié à grande dispersion, quelques groupes et en particulier le voisinage des raies 3 I32 et 3 I26 (qui donnent les séries les plus intenses), ainsi que les groupes positifs nos 1 de la série A, 1 de la série B et 3 de la série D.

1. — Voisinage des raies 3 I32 et 3 I26.

Au lieu de reproduire le cliché, dont la finesse des raies ne se prête pas à l'impression, nous donnons ci-dessous (fig. 3) le microphotogramme relatif à la région comprise entre la raie 3 I26 et le 1-er groupe positif excité par 3 I32. Ce microphotogramme montre bien la structure complexe du spectre de résonance.

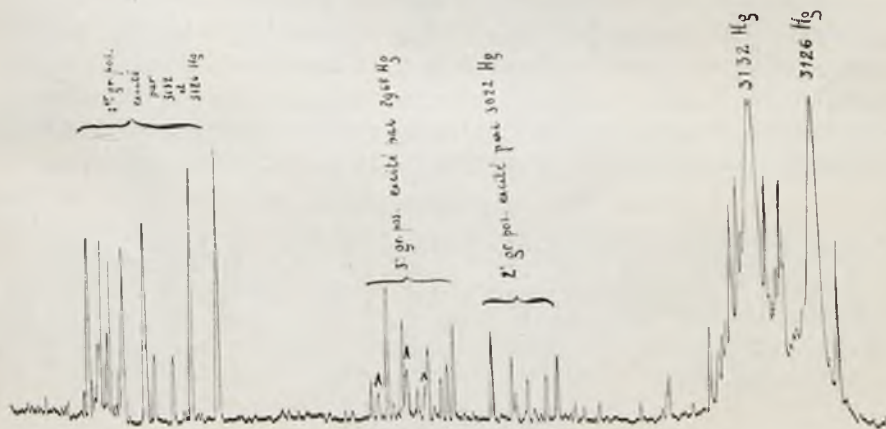


Fig. 3.

La raie 3 I32 est un doublet dont les 2 composantes E_1 et E_2 diffèrent de $2,9 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu = 31\,929$ et $31\,931,9$]. Appelons E_3 la raie 3 I26 ($\nu = 31\,992$) et soient $\Delta \nu$ les différences entre les fréquences des raies observées dans le spectre de résonance et la fréquence de la composante E_1 de plus grande longueur d'onde dans 3 I32 Hg. Les diverses raies sont inscrites dans le tableau suivant.

¹⁾ Kessel, C. R., 189, 94, 1929 et Spr. i Pr. P. T. F., IV, 183, 1929.

Tableau XII.

Numéro d'ordre	$\Delta\nu$	Intensités	Numéro d'ordre	$\Delta\nu$	Intensités
1	81,8	1	Hg E_2	— 2,9	20
2	80	2	15	— 9,4	2
3	41,5	3	16	— 11,1	2
4	32,6	1	17	— 15,6	5
5	28,6	1	18	— 19,3	2
6	24,6	1	19	— 22,5	2
7	20,2	5	20	— 25,6	3
8	18,8	1	21	— 28,3	2
9	17,1	1	22	— 30,6	5
10	13,2	6	23	— 32,4	2
11	11,8	1	24	— 34,1	2
12	9,9	1	Hg E_3	— 63	20
13	8	3	25	— 79	1
14	5,5	1	26	— 86	5
Hg E_1	0	20	27	— 87,5	2

D'autre part, nous savons que les écartements des composantes des doublets de rotation dans le spectre de résonance de S_2 sont donnés par

$$\Delta\nu = 8,1 m \text{ cm}^{-1}, \quad (1)$$

m étant le nombre quantique de la rotation de la molécule excitée.

Comme le montre le tableau XIII, il est possible d'attribuer les 27 raies observées au voisinage de 3 132 et 3 126 — sauf les raies marquées A dans le tableau XII — soit à E_1 soit à E_2 soit à E_3 , de manière à vérifier la formule (1).

Tableau XIII.

Nr. d'ordre	m	$\frac{\Delta\nu}{m}$	Raie excitatrice
1	10	8,2	E_1
2	10	8,3	E_2
3	5	8,2	E_1
4	4	8,1	E_1
5	4	7,9	E_2
6	3	8,2	E_1
7	3	7,7	E_2

Nr. d'ordre	m	$\frac{\Delta\nu}{m}$	Raie excitatrice
10	2	8,05	E_2
13	1	8	E_1
14	1	8,4	E_2
17	2	7,8	E_1
18	2	8,2	E_2
19	5	8,1	E_3
20	3	8,5	E_1
21	3	8,4	E_2
22	4	8,1	E_3
25	2	8	E_3
26	3	7,7	E_3
27	—	—	E_1 ou E_2

La valeur moyenne trouvée pour $\frac{\Delta\nu}{m}$ est 8,07.

Remarquons que les raies marquées A constituent des doublets d'écartement $1,7 \text{ cm}^{-1}$ et dont les composantes sont d'égale intensité. Il est impossible de faire rentrer certains de ces doublets dans les groupements. On les retrouve dans de nombreux autres groupes de résonance, l'écartement restant toujours¹⁾ environ $1,7 \text{ cm}^{-1}$. Comme l'indique la fig. 3, ils sont particulièrement nets dans le 3-e terme positif de la série excitée par 2 968 Hg. Nous n'en avons jusqu'ici aucune explication satisfaisante.

Les doublets A ne peuvent être dus à l'excitation simultanée de E_1 et E_2 , car l'espacement $E_1 E_2$ est $2,9 \text{ cm}^{-1}$. D'autre part, aucune raie excitatrice n'est un doublet dont l'écartement soit voisin de $1,7 \text{ cm}^{-1}$; les doublets les plus serrés sont 3 132 ($\Delta\nu = 2,9 \text{ cm}^{-1}$) et 2 968 ($\Delta\nu = 3,4 \text{ cm}^{-1}$). Les isotopes ne semblent pas non plus, pouvoir expliquer ces doublets²⁾.

II. — Premier groupe positif des séries excitées par 3 132 et 3 126 Hg.

Désignons par $\Delta\nu$ les différences de fréquences mesurées, entre les diverses raies et l'une quelconque d'entre elles, d'intensité assez forte. Nous avons le tableau suivant.

¹⁾ Les mesures de différents doublets A ont donné pour les écartements: 1.7 — 1.9 — 1.7 — 1.7 — 1.6 — 1.7 — 1.75 — 1.5 — 1.5.

²⁾ Si ces doublets A étaient des doublets de rotation, le moment d'inertie correspondant serait $J_1 = 63.10^{-12} \text{ m}^2$; pour $m' = 1$, J_1 est plus de 4 fois plus grand que le moment d'inertie de la molécule S_2 .

Tableau XIV.

Numéro d'ordre	$\Delta\nu$	Intensité	Numéro d'ordre	$\Delta\nu$	Intensité
1	41,9	1	13	- 7,6	2 d
2	25,9	1-2	14	- 9,5	0-1
3	21,5	5	15	-11,1	5
4	20,6	2	16	-12	2
5	17,8	1	17	-13,5	2
6	16,1	0-1	18	-33,2	6
7	11,8	2 d	19	-35,3	2
8	10,3	2 s	20	-41,8	2-3
9	9,4	5	21	-58,2	2
10	3,3	3	22	-74,9	7
11	0	5	23	-98,5	7
12	- 2,75	0-1			

L'arrangement en doublets de rotation ne peut être basé sur l'intensité des raies; en effet, celles-ci sont sujettes à réabsorption et il y a d'autre part le phénomène de variation avec la pression (voir plus loin). Les combinaisons en doublets doivent vérifier les conditions suivantes:

$$1^0) \frac{\Delta\nu}{m} \text{ doit être voisin de } 8,1;$$

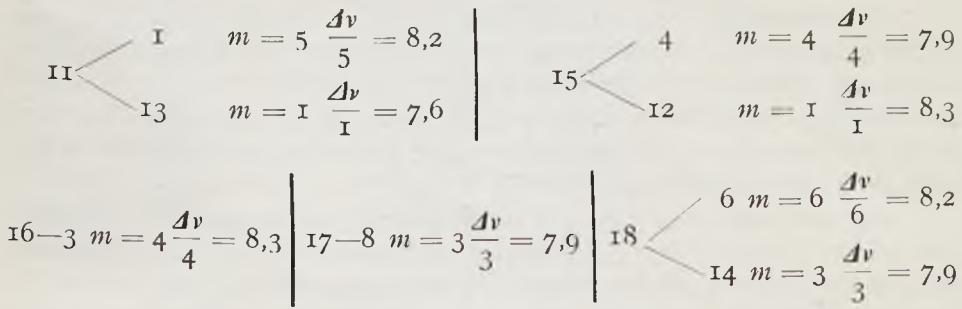
2⁰) On ne peut avoir plus de 6 doublets de nombre quantique déterminé [vu qu'il y a 3 raies excitatrices E_1 , E_2 et E_3].

La raie E_3 semble être remplacée par la raie n⁰ 22 et on a le groupement

$$\begin{array}{rcl}
 & & 19 \quad m = 5 \quad \frac{\Delta\nu}{5} = 7,9 \\
 & \swarrow & \\
 22 & & 20 \quad m = 4 \quad \frac{\Delta\nu}{4} = 8,25 \\
 & \searrow & \\
 & & 21 \quad m = 2 \quad \frac{\Delta\nu}{2} = 8,3 \\
 & \searrow & \\
 & & 23 \quad m = 3 \quad \frac{\Delta\nu}{3} = 7,9
 \end{array}$$

Les autres raies peuvent alors se combiner comme suit

$$\begin{array}{rcl}
 & & 2 \quad m = 2 \quad \frac{\Delta\nu}{2} = 8,2 \\
 & \swarrow & \\
 9 & & \\
 & \searrow & \\
 & & 5 \quad m = 1 \quad \frac{\Delta\nu}{1} = 8,4
 \end{array}
 \quad \left| \quad
 \begin{array}{rcl}
 10-7 & & m = 1 \quad \frac{\Delta\nu}{1} = 8,5
 \end{array}$$



Cette combinaison n'est d'ailleurs pas la seule possible et certaines raies pourraient évidemment se grouper en d'autres doublets.

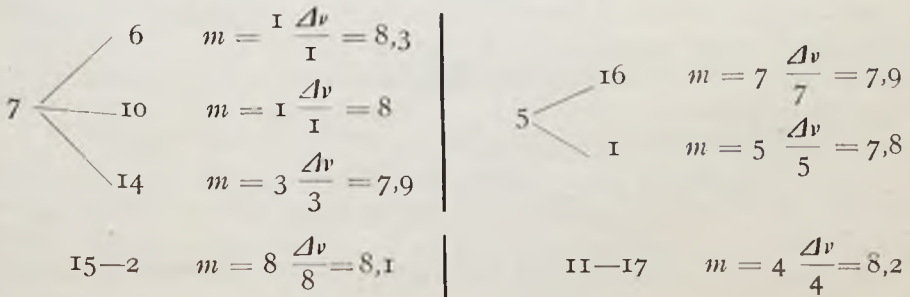
III. — Troisième groupe positif de la série excitée par 2968 Hg.

Pour ce groupe, nous avons le tableau suivant.

Tableau XV.

Numéro d'ordre	$\Delta\nu$	Intensité	Numéro d'ordre	$\Delta\nu$	Intensité
1	39	0—1	10	-21,9	0
2	14,9	1—2	11	-28	2
3	9,1	1 } A	12	-34,4	2 } A
4	7,6	1 } A	13	-35,9	2 } A
5	0	6	14	-37,65	3
6	-5,6	1	15	-49,6	2
7	-13,95	4	16	-55,2	2—3
8	-16,7	2 } A	17	-60,9	4
9	-18,2	2 } A			

Les 3 doublets A sont bien nets sur l'enregistrement microphotométrique. Si on les exclut, on peut donner la combinaison suivante.



Les groupements ci-dessus semblent indiquer que, à part les doublets A , la complexité des groupes de résonance du soufre soit due à la superposition de plusieurs termes de rotation, de nombres quantiques différents. L'explication la plus plausible de cette multiplicité des termes de rotation est que la raie excitatrice recouvre plusieurs raies d'absorption correspondant à des états de rotation différents.

Pour certaines raies faibles, il serait peut-être aussi permis de chercher leur origine dans les chocs, le principe de sélection n'étant pas applicable dans ce cas. On sait en effet, depuis les travaux de Wood et Loomis, que les niveaux de rotation peuvent être facilement modifiés par chocs.

L'analyse précédente semble donc montrer qu'il n'est pas nécessaire de recourir à des mécanismes complexes ou à des structures particulières, pour rendre compte d'une façon satisfaisante, de la structure compliquée des termes de résonance.

* * *

§ 5. Variations observées dans le spectre de résonance, en fonction de la température et de la pression.

Nous avons déjà signalé précédemment que les différentes séries de doublets ont leur maximum d'intensité à des conditions différentes. La différence entre les séries de doublets A , B et C est illustrée par les enregistrements microphotométriques 4 et 4 bis ci-dessous. Pour $p = 1$ mm, la série C est nettement plus intense que les séries A et B ; au contraire, pour $p = 10$ mm, elle est la plus faible.

L'influence de la température est également nette, quoique beaucoup moins importante que celle de la pression. A pression constante, une augmentation de température (à partir de $400^{\circ}C$) provoque une diminution de la série C relativement aux séries A et B . Pour $p \approx 1$ mm et $T = 400^{\circ}C$, la série C est plus intense que A et B ; pour $p \approx 1$ mm et $T = 580^{\circ}C$, les 3 séries sont sensiblement d'égale intensité.

Mais la variation la plus intéressante est celle qui se produit dans les intensités relatives des composantes des doublets de rotation. Nous avons déjà signalé cette variation il y a quelques mois¹⁾ mais nous en avons fait depuis une étude systématique. Cette variation a lieu parallèlement pour tous les termes de la même série; nous ne l'avons d'ailleurs pas observée pour toutes les séries.

Les exemples les plus typiques sont fournis par les séries de doublets excitées par 3 132 Hg (série A) et 3 126 Hg (série B). En particulier, nous

¹⁾ Bulletins de l'Ac. pol. des Sc. et des Lettres, Cl. des Sc., série A , décembre 1929.

avons suivi les variations des doublets 4 546—43 (doublets *A*) et 4 531—28 (doublets *B*). A fin de nous placer dans les meilleures conditions sensitométriques, nous avons photographié les doublets *A* et *B*, sur une même plaque et toutes les autres conditions restant constantes, en utilisant une dispersion d'environ 1 Å/mm et pour les pressions $p = 1$ mm et $p = 10$ mm. Nous avons alors tracé les microphotogrammes au microphotomètre M o l l (fig. 4 et 4 bis).

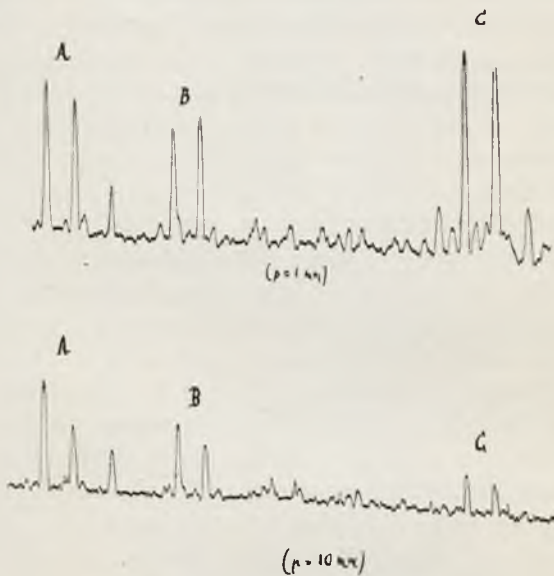


Fig. 4 et 4 bis.

Ceux-ci montrent que, dans le doublet *A*, la composante C_1 de plus grande longueur d'onde augmente par rapport à la composante C_2 de plus courte longueur d'onde, lorsque la pression croît. Bien plus, dans le doublet *B*, on voit que la composante C_1 devient plus forte que C_2 lorsque la pression croît, alors que, à basse pression, elle est plus faible que C_2 .

L'examen d'une série de clichés nous permet de faire pour la série *A*, les remarques suivantes:

1^o) pour $p < 0,4$ mm, les composantes C_1 et C_2 sont sensiblement d'égale intensité;

2^o) lorsque p augmente, C_1 devient de plus en plus intense par rapport à C_2 ;

3^o) pour $p > 50$ mm, la composante C_1 est devenue beaucoup plus forte que C_2 .

Des variations analogues se produisent pour la série *B*.

Ces variations ne pourraient-elles pas être dues à une réabsorption par la vapeur de soufre? Cette explication est très peu vraisemblable; en effet, la variation d'intensité relative se fait dans le même sens pour tous les doublets d'une même série et elle ne correspond pas au spectre d'absorption connu de la vapeur de soufre. Néanmoins, afin d'examiner l'influence de la réabsorption, nous avons fait l'expérience suivante: entre le tube de résonance T_1 et le spectrographe, à l'intérieur du 1-er four, nous avons placé un second tube cylindrique T_2 à bases plan-parallèles, contenant du soufre et présentant également un appendice (placé dans un 3^e four électrique) permettant de régler la densité. Au moyen de diaphragmes convenablement placés, nous rendions impossible l'excitation de la vapeur du tube T_2 par l'arc au mercure; de cette façon, T_2 servait uniquement de tube d'absorption. Dans le récipient T_1 , la vapeur S_2 était à la pression de 1 mm; dans T_2 , la pression a varié de 5 à 20 mm. L'interposition de T_2 n'a produit aucune variation dans l'intensité relative des composantes C_1 et C_2 .

Ce résultat indique que le rapport des probabilités d'émission des composantes des doublets de rotation est fonction de la pression. Autrement dit, les probabilités pour que la molécule excitée passe du nombre quantique de rotation m aux nombres quantiques $m-1$ et $m+1$ ne sont pas égales et le rapport de ces deux probabilités dépend de la densité.

Une augmentation de la température de la vapeur, à densité constante, produit un effet analogue à l'augmentation de pression, quoique beaucoup plus faible. Si nous comparons les spectres de résonance pris pour 400° C et 580° C — toutes les autres conditions restant les mêmes — on remarque que la composante de plus grande longueur d'onde augmente par rapport à la composante de plus courte longueur d'onde.

Une augmentation analogue quoique beaucoup plus faible également se produit à l'intérieur des multiplets, lorsque la pression varie. Ainsi dans le sextuplet de 4 205,5 à 4 196,6 (12-e terme positif de la série excitée par 3 132 Hg), au fur et à mesure que la pression augmente, la différence d'intensité entre les raies extrêmes et les raies centrales s'accroît. Mais on ne peut en tirer de conclusion nette, comme pour les doublets A et B ; car comme nous l'avons montré, les multiplets semblent être dus à la superposition de plusieurs séries de doublets et ces séries différentes peuvent varier en intensité relative lorsque la pression varie.

Au fur et à mesure que la pression augmente et à cause de la réabsorption, la partie violette extrême disparaît beaucoup plus vite que la partie de plus grande longueur d'onde. Nous avons mis en évidence cette réabsorption par l'expérience décrite précédemment (interposition du tube T_2). Ainsi pour $p \sim 1$ mm, les 12-e et 13-e groupes positifs excités par 3 132 Hg sont d'intensité tout à fait comparable; pour $p > 10$ mm, le 12-e groupe disparaît beaucoup plus vite que le 13-e. C'est ce qui a fait croire à M a c

Lennan, Walerstein et Smith¹⁾ que la région d'activation des molécules de soufre se trouve vers $\lambda = 4\ 050$, ces auteurs travaillant avec des vapeurs saturées de soufre, c'est à dire donc à des pressions supérieures à 20 mm.

C'est pour moi, un bien agréable devoir de pouvoir exprimer ici, à Monsieur le Professeur Dr. S. Pięńkowski, l'expression de ma vive reconnaissance pour l'accueil cordial qu'il a bien voulu m'accorder dans son Institut et pour les conseils éclairés, dont il n'a cessé de me faire profiter chaque jour.

Institut de physique expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 18 février 1930.

¹⁾ Phil. Mag., 3, pp. 390 et suiv. 1927.

Helena Młodzianowska.

O widmach ramanowskich kilku izomerów.

Spectres de Raman de quelques composés isomères.

Sommaire.

Les travaux de M-elle Czapka¹⁾ et de MM. Dadiou et Kohlrusch²⁾ sur les spectres de Raman des xylènes ont mis en évidence l'influence exercée par la position des groupes CH_3 sur les fréquences propres de ces combinaisons isomères.

Dans le présent travail nous avons étudié le même phénomène pour d'autres combinaisons isomères, notamment pour les dichlorobenzènes (position variable des deux atomes Cl), les nitrotoluènes (groupes CH_3 et NO_2) et les toluidines (groupes CH_3 et NH_2). Nous avons employé la même méthode d'excitation que celle décrite dans le travail mentionné de M-elle Czapka.

Les fig. 2, 3 et 4 du texte polonais montrent schématiquement, dans l'échelle des fréquences, les spectres obtenus.

On remarque des fréquences propres communes soit aux trois variantes d'une combinaison isomérique, soit seulement à deux d'entre elles, soit enfin des fréquences caractéristiques pour chaque variante.

Ces résultats sont une généralisation de ceux obtenus pour les xylènes par les auteurs précités.

Nous tenons à remercier M. le Prof. S. Pieńkowski, sous la direction duquel ce travail a été exécuté, pour les précieux conseils qu'il nous a prodigués.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 7 mars 1930.

¹⁾ W. Czapka, C. R. Soc. Pol. Phys., IV, 193, 1929.

²⁾ A. Dadiou et K. W. F. Kohlrusch, Die Naturwissenschaften, 17, 366, 1929.

1. Cel pracy. Prace W. Czapskiej¹⁾ oraz A. Dadiou i K. W. F. Kohlrusch²⁾ nad widmami ramanowskimi para-, meta- i orto-xylołu wykazały, że zmiana położenia grup atomów w cząsteczce xylołu wywiera wpływ na drgania własne tejsze cząsteczki.

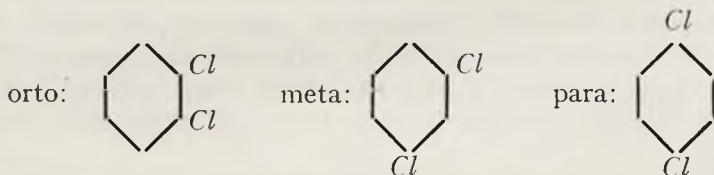
Postawiliśmy sobie za zadanie uogólnienie tych wyników dla innych związków izomerycznych. Chodziło również o zbadanie, czy podobne własności posiadają widma takich izomerów, w których zmieniają położenie różne grupy, a nie jak w xylolach dwie jednakie CH_3 .

W tym celu należało zbadać widma ramanowskie innych związków tego typu.

Wybór izomerów nastęrczał pewne trudności. Chodziło o to, aby mieć wszystkie trzy odmiany para, meta i orto, aby substancje były przezroczyste i aby nie rozkładały się zbyt szybko pod wpływem promieni nadfioletowych. Wiele takich związków nawet pod wpływem światła dziennego ulega rozkładowi; substancje stają się mętne i zmieniają barwę.

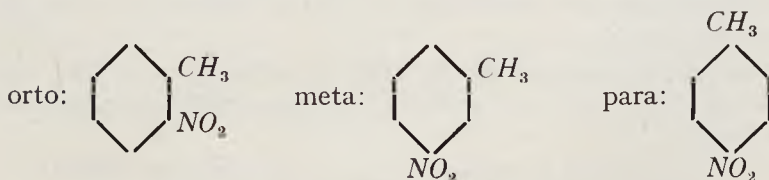
Ze związków izomerycznych, które odpowiadały tym warunkom były mi dostępne:

1. Dichlorobenzole ($C_6H_4Cl_2$) o następujących wzorach strukturalnych:



różniące się zatem rozmieszczeniem atomów chloru w pierścieniu benzenowym. Odmiany meta i orto są cieczami, para-dichlorobenzol jest substancją krystaliczną w temperaturze pokojowej (punkt topliwości $53^{\circ}C$).

2. Nitrotoluole ($CH_3C_6H_4NO_2$), których wzory strukturalne

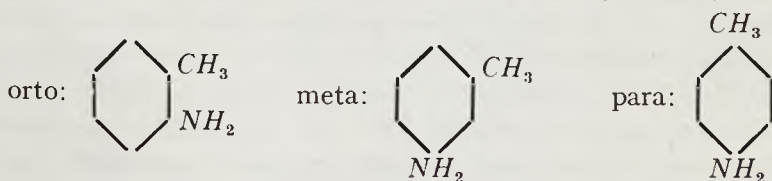


wykazują różnice położenia grup CH_3 i NO_2 . Są to substancje lekko zabarwione na żółto, przyczem para-nitrotoluol w temperaturze pokojowej jest ciałem stałym (punkt topliwości $54^{\circ}C$).

1) W. Czapska, Spr. i Pr. P. T. F., IV, 193, 1929.

2) A. Dadiou i K. W. F. Kohlrusch., Die Naturwissenschaften, 17, 36 6, 1929.

3. Toluidyny ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$). Podobnie jak wyżej, mają wzory:



Odmiana para jest również stała (punkt topliwości 45°C).

2. Metoda doświadczalna. Metoda doświadczalna, jaką się posługiwałam, aby otrzymać widma światła rozproszonego wyżej wymienionych związków, została dokładnie opisana w cytowanej pracy W. C z a p s k i e j.

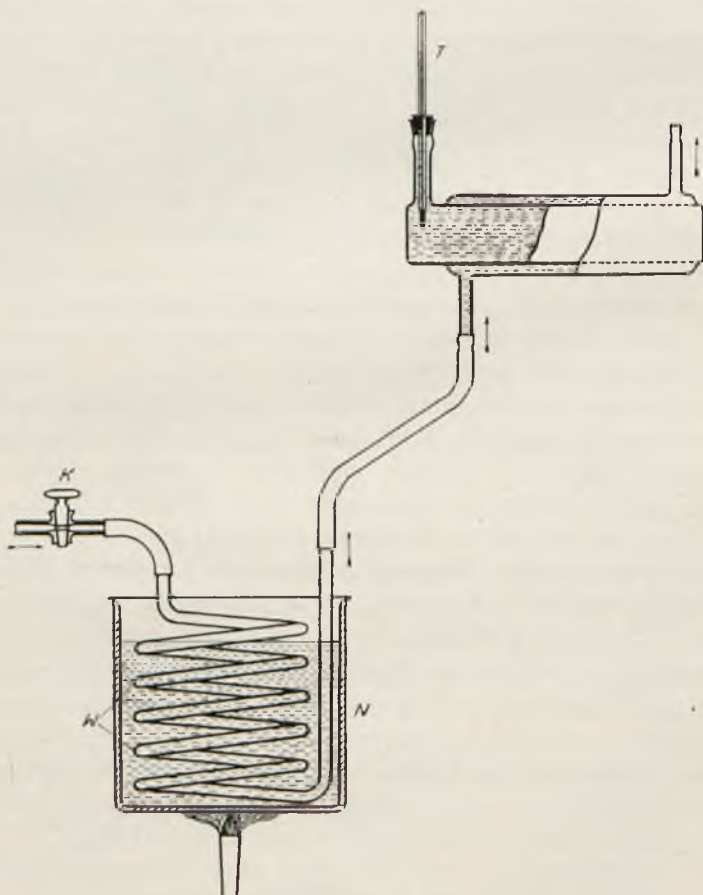
Równoległe do poziomej lampy rtęciowej ustawiałam naczynie W o o d a, napełnione badaną cieczą. W odległości około 1 m umieszczałam spektrograf, zapomocą soczewki rzucałam na wąską szczelinę spektrografu ostry obraz wiązki promieni rozproszonych przez ciecz. Przesłonka o średnicy 5 mm, która przylegała do okienka naczynia, nie dopuszczała promieniowania rozproszonego na ściankach naczynia.

Naczynie, wykonane z siboru, miało długość 25 cm, uzależnioną od ilości cieczy badanej. Z obu stron posiadało płasko-równoległe okienka o średnicy 3 cm. Brzegi okienka od strony spektrografu były wyczernione lakierem. Całe okienko przeciwległe było zaczernione, z pozostawieniem w środku otworu o średnicy 3 mm; było to bardzo dogodnie przy osiowym ustawianiu naczynia, soczewki zbierającej i spektrografu, a uniemożliwiało odbicie światła lampy od ścianek naczynia. Naczynie miało podwójne ścianki tak, że był możliwy stały przepływ wody zimnej lub gorącej w celu utrzymania cieczy badanej w dowolnej temperaturze. Czasy naświetlań, przy użyciu spektrografu o dyspersji około 14 \AA na mm w badanej dziedzinie widma i względnie dużej świetlności, wynosiły od 12 do 24 godz. (stosowałam klisze SSS antihalo).

Dichlorobenzole podczas tak długiego naświetlania nadfioletem mętniały i żółkły, mimo chłodzenia strumieniem wody. Dawały one skutkiem tego dużo rozprożeń i na kliszy występowało tak silne tło ciągłe, że słabsze prążki ramanowskie zupełnie ginęły. Aby uniemożliwić tak silne działanie nadfioletu na ciecz, zawieszałam między lampą a naczyniem płytę szklaną o grubości od 5 do 9 mm. Oczywiście wprowadzenie takiego filtru zmuszało do oddalenia naświetlanej cieczy od lampy, przytem użyta płytka szklana osłabiała natężenie światła łuku, wobec czego promieniowanie rozproszone było słabsze i czasy naświetlań musiały być przedłużone do kilkudziesięciu godzin. Jeżeli mimo to ciecz ulegała rozkładowi przed końcem doświadczenia, usuwałam delikatnie taką ciecz z naczynia i po przedestyłowaniu powtórnie wlewałam, nic nie poruszając, ani nie zmieniając ustawienia przyrządów. Zmiana barwy, oraz mętnienie substancji, czyli zesmolenie,

a częściowo polimeryzacja są spowodowane tlenem powietrza. Przez destylację otrzymuje się bezbarwny i czysty produkt o właściwej temperaturze wrzenia; części zesmolone, wyżej wrzące zostają w kolbce destylacyjnej.

Inne trudności przedstawiały trzy odmiany para, które są substancjami stałymi w temperaturze pokojowej. W tym przypadku zastosowałam specjalne urządzenie ogrzewające, któreby utrzymało substancję w naczyniu *W o o d a* podczas naświetlania w temperaturze trochę wyższej ponad punkt topliwości.

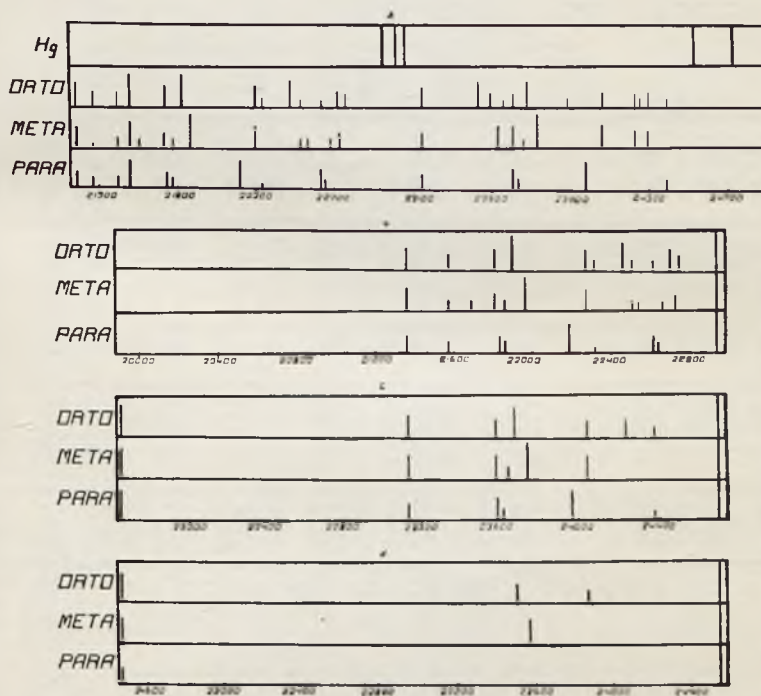


Rys. 1.

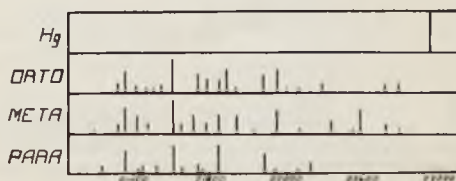
Z obwodu chłodzenia pomp i lampy doprowadzałam (rys. 1) przez kranik *K* strumień wody, bardzo wolno płynącej, do metalowej węzownicy *W*; węzownica ta była umieszczona w naczyniu *N* z wodą, ogrzewaną

palnikami gazowymi. Regulując przepływ wody i wielkość płomienia grzejącego, z łatwością można było utrzymać odpowiednią temperaturę wody. Gorąca woda, wypływająca z węzownicy, utrzymywała ciecz w naczyniu w żądanej temperaturze, którą kontrolowano zapomocą termometru T .

3. Wyniki. W ten sposób otrzymałam szereg fotografii widm ramanowskich, które są schematycznie przedstawione na rys. 2, 3, 4. Tablice I, II, III dają wartości liczbowe, uzyskane z odczytania tych klisz.



Rys. 2.



Rys. 3.

TABLICA II.

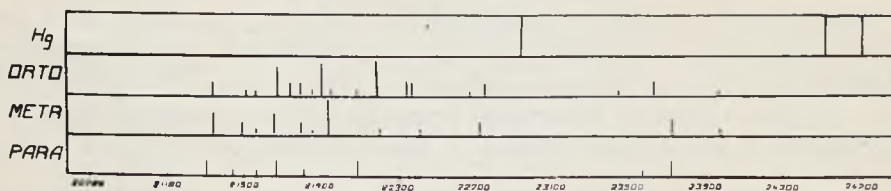
Orto-nitrotoluol				Meta-nitrotoluol				Para-nitrotoluol							
λ_R	ν_R	I	$\Delta\nu$	λ_R	ν_R	I	$\Delta\nu$	λ_R	ν_R	I	$\Delta\nu$	λ_R	ν_R	I	$\Delta\nu$
			ν_{H_2O}				ν_{H_2O}				ν_{H_2O}				ν
4691	21 317	2	1 624	4718	21 196	1	1 745	4708	21 236	5	1 705	4708	21 236	5	1 705
4682	21 358	5	1 583	4691	21 317	2	1 624	4682	21 358	5	1 583	4682	21 358	5	1 583
4669	21 417	2	1 524	4682	21 358	6	1 583	4669	21 417	2	1 524	4669	21 417	2	1 524
4661	21 456	1	1 485	4670	21 415	4	1 526	4665	21 436	2	1 505	4665	21 436	2	1 505
4647	21 518	1	1 423	4656	21 476	2	1 465	4646	21 520	2	1 421	4646	21 520	2	1 421
4640	21 551	2	1 390	4627	21 610	7	1 331	4628	21 610	6	1 331	4628	21 610	6	1 331
4628	21 608	8	1 333	4617	21 652	2	1 289	4618	21 653	1	1 288	4618	21 653	1	1 288
4600	21 739	4	1 202	4604	21 722	4	1 219	4600	21 739	3	1 202	4600	21 739	3	1 202
4590	21 782	3	1 159	4593	21 776	2	1 165	4596	21 760	1	1 181	4596	21 760	1	1 181
4570	21 853	3	1 088	4579	21 838	4	1 103	4579	21 838	6	1 103	4579	21 838	6	1 103
4568	21 889	5	1 052	4559	21 939	4	1 002	4559	21 939	4	1 002	4559	21 939	4	1 002
4559	21 939	1	1 002	4539	22 029	1	912	4539	22 029	1	912	4539	22 029	1	912
4529	22 081	4	860	4515	22 147	5	794	4529	22 081	4	860	4529	22 081	4	860
4515	22 147	5	794	4493	22 262	1	679	4515	22 147	5	794	4515	22 147	5	794
4505	22 195	1	746	4458	22 430	3	511	4505	22 195	1	746	4505	22 195	1	746
4492	22 263	1	678	4437	22 537	1	404	4492	22 263	1	678	4492	22 263	1	678
4468	22 379	2	562	4429	22 578	5	363	4468	22 379	2	562	4468	22 379	2	562
4404	22 709	2	232	4403	22 711	2	230	4404	22 709	2	232	4404	22 709	2	232
4389	22 782	2	159	4390	22 779	1	162	4389	22 782	2	159	4389	22 782	2	159

¹⁾ Lub 24 522 ($\Delta\nu = 3 105$). ²⁾ Lub 24 710 ($\Delta\nu = 3 102$). ³⁾ Lub 24 522 ($\Delta\nu = 3 107$).

⁴⁾ Lub 24 710 ($\Delta\nu = 3 100$). ⁵⁾ Lub 24 522 ($\Delta\nu = 2 971$). ⁶⁾ Lub 24 710 ($\Delta\nu = 2 971$).

TABLICA III.

Orto-toluidyna						Meta-toluidyna						Para-toluidyna					
λ_R	ν_R	I	$\Delta\nu$	ν_{Hg}		λ_R	ν_R	I	$\Delta\nu$	ν_{Hg}		λ_R	ν_R	I	$\Delta\nu$	ν_{Hg}	
4686	21 341	3	1 600	22 941		4687	21 336	3	1 605	22 941		4691	21 316	2	1 625	22 941	
4649	21 508	1	1 433	22 941		4653	21 491	2	1 450	22 941		4667	21 439	1	1 502	22 941	
4638	21 560	1	1 381	22 941		4637	21 562	1	1 379	22 941		4638	21 560	1	1 381	22 941	
4615	21 668	4	1 273	22 941		4617	21 656	3	1 285	22 941		4614	21 672	2	1 269	22 941	
4600	21 740	2	1 201	22 941													
4590	21 787	2	1 154	22 941		4591	21 783	2	1 158	22 941		4586	21 811	1	1 130	22 941	
4576	21 854	1	1 087	22 941		4575	21 859	1	1 082	22 941							
4565	21 901	4	1 040	22 941		4557	21 943	5	998	22 941		4526	22 091	2	850	22 941	
4555	21 952	1	989	22 941													
4527	22 089	1	852	22 941													
4506	22 193	5	748	22 941		4505	22 199	4	742	22 941							
4474	22 353	2	588	22 941													
4460	22 373	2	568	22 941		4463	22 406	1	535	22 941							
4410	22 675	1	466	22 941		4402	22 716	1	225	22 941		4245	23 552	1	1 158	24 710	
4397	22 744	2	197	22 941								4217	23 712	2	908	24 710	
4267	23 436	1	1 274	24 710													
4223	23 679	2	1 031	24 710		4217	23 712	2	998	24 710							
4173	23 969	1	741	24 710		4172	23 970	1	740	24 710							



Rys. 4.

Szkice widm są wyznaczone w skali częstości cm^{-1} , długość kresek jest miarą natężenia prążków ramanowskich, ocenianego na oko. Tablice podają częstości z uwzględnieniem poprawek dla próżni.

Jak widać z powyższych danych, widma ramanowskie odmian para, meta i orto, każdego z badanych izomerów, są różne.

W widmie występuje po kilka prążków jednako przesuniętych (w skali częstości) względem prążków wzbudzających. Daje to możliwość pewniejszego ich przyseregowania; np. w przypadku dichlorobenzoli wszystkie prążki, wzbudzone przez linię rtęciową $\nu=24710$, posiadają te same różnice częstości, co prążki, wzbudzone przez linię $\nu=22941$, jak to łatwo widać z rys. 2 (szkic *a* przedstawia całkowite widma ramanowskie dichlorobenzoli, szkic *b* daje widma wzbudzone przez linię $\nu=22941$, szkic *c* jest schematem widm, wzbudzonych przez linię $\nu=24710$, a *d* przez linię $\nu=24522$). Wyraźnie występuje równoległość natężeń: prążki, wzbudzone przez linie silniejsze, mają silniejsze natężenie niż prążki o tej samej różnicy częstości $\Delta\nu$, wzbudzone przez linię słabszą.

W widmie orto-dichlorobenzolu znalazłam prążek antistokesowski o częstości $\nu=22941+480$, którego natężenie jest równe natężeniu prążka ramanowskiego o częstości $\nu=22941-480$.

Ponieważ nitrotoluole są żółtawe (pochłaniają niebieską część widma), na rys. 3 nie mamy prążków ramanowskich o częstościach większych od 22941 cm^{-1} . Przyporządkowanie prążków ramanowskich prążkom wzbudzającym jest wobec tego nieco mniej pewne niż dla innych badanych związków.

Z całokształtu okazuje się, że wszystkie prążki ramanowskie w tych trzech przypadkach można zszeregować w trzy klasy:

- Prążki, które występują we wszystkich odmianach orto, meta i para badanych izomerów. W tablicach I, II i III są one wypisane w jednym wierszu;
- prążki wspólne tylko dwom odmianom z wyłączeniem trzeciej, czyli, występujące równocześnie w orto i meta, w meta i para, oraz w para i orto;
- prążki, występujące wyłącznie w jednej z trzech odmian.

Występowanie prążków ramanowskich klasy *a*, jest uzależnione od istnienia częstości podczerwieni, na które rozmieszczenie grup atomowych w cząsteczce albo nie wywiera żadnego wpływu, albo wywiera tak znikomy, że, przy używanej przez nas dyspersji, różnice, przez to spowodowane, pozostają w granicach błędów doświadczalnych.

Klasa prążków *b* zależy musi od konfiguracji grup, która powtarzać się może tylko w dwu typach cząsteczek.

Wreszcie prążki klasy *c* są związane z istnieniem częstości podczerwieni, w wysokim stopniu uzależnionych od rozmieszczenia grup atomowych.

Wydaje się, że niektóre prążki klasy *c* są prążkami, występującymi i w innych odmianach, a tylko są przesunięte przy przejściu od jednej odmiany izomerycznej do drugiej. Tworzyłyby one specjalną grupę w klasie *c*. Np. w przypadku dichlorobenzoli pewne prążki o równie silnym natężeniu, występują coraz bliżej linii rtęciowej $\nu=22941$ w przejściu od orto do meta i para. Analogicznie występują też same przypuszczalne przesunięcia odpowiednich prążków, wzbudzonych przez linię $\nu=22941$. W tabelicy IV są zebrane częstości tych prążków wraz z odpowiadającymi im częstościami podczerwieni.

TABLICA IV.

Orto-dichlorobenzol			Meta-dichlorobenzol			Para-dichlorobenzol		
ν_R	$\Delta\nu$	I	ν_R	$\Delta\nu$	I	ν_R	$\Delta\nu$	I
21 906	1 035	6	21 944	997	6	22 200	741	5
23 670	1 040	5	23 713	997	6	23 964	746	5

W toluidynach możnaby interpretować występowanie pewnych prążków, jako wynik przesunięcia częstości podczerwieni w kierunku przeciwnym t. zn. ku falom krótkim ($\Delta\nu$ coraz większe) przy przejściu od orto do meta i para. Natężenie ich jest niewielkie. Są one zebrane w tabelicy V.

TABLICA V.

Orto-toluidyna			Meta-toluidyna			Para-toluidyna		
ν_R	$\Delta\nu$	I	ν_R	$\Delta\nu$	I	ν_R	$\Delta\nu$	I
						21 439	1 502	1
21 508	1 433	1	21 491	1 450	2			

Istnienie tych przesunięć jest wszakże problematyczne i mogłoby być ustalone dopiero przez analizę dużo obfitszego materiału doświadczalnego.

4. Streszczenie wyników. Zbadano widma ramanowskie trzech związków izomerycznych. Stwierdzono, że widma te są dla każdego z izomerów różne, istnieje jednak dużo prążków wspólnych trzem odmianom orto, meta i para, oraz w każdym przypadku mamy prążki wspólne dwu odmianom z wyłączeniem trzeciej. Przechodząc do drgań własnych cząsteczki, z danych powyższych wynika, że położenie grup atomowych w cząsteczce wywiera wpływ na drgania własne poszczególnych grup.

Kończąc, pragnę wyrazić najżywsze podziękowanie Prof. dr. S. P i e ń - k o w s k i e m u za cenne rady i serdeczną życzliwość, okazywaną mi w ciągu całej pracy.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 7 marca 1930.

Marja Moraczewska.

O widmie absorpcyjnym pary selenu.

Über das Absorptionsspektrum des Selendampfes.

Zusammenfassung.

Wie bekannt, wurde das Absorptionsspektrum des *Se*-Dampfes von B. Rosen¹⁾ näher untersucht, nach dessen Messungen es sich von 4179 Å bis 3238 Å erstreckt. Gleichzeitig wurde von ihm das Fluoreszenzspektrum untersucht und gefunden, dass im Spektralgebiet von 4179 Å—3556 Å, wo beide Spektren übereinandergreifen, Übereinstimmung stattfindet. In dieser Arbeit wurden Untersuchungen über das Absorptionsspektrum im Spektralgebiet durchgeführt, das Rosens Messungen nicht umfassen, nämlich im sichtbaren Gebiet für grössere Wellenlängen als 4179 Å, im Ultraviolett für kürzere als 3238 Å.

Zur Untersuchung des langwelligeren Spektralgebietes wurde ein 30 cm langes Absorptionsrohr mit Ansatzrohr angewendet, in das nach sorgfältiger Entfernung aller Gasreste, reinstes, vorher mehrmals im Hochvakuum destilliertes Selen ebenfalls durch Destillation eingeführt wurde. Absorptions- und Ansatzrohr befanden sich in zwei verschiedenen elektrischen Öfen, wodurch Druck und Temperatur des Dampfes unabhängig voneinander geregelt werden konnten.

Wie bekannt, greift das Absorptionsspektrum bei Druckvergrößerung immer weiter nach Rot, indem der kurzwellige Teil scheinbar in kontinuierliche Absorption übergeht, während im Rot neue Banden erscheinen. Es wurde überhitzter Dampf bei ca 1000°C Temperatur und Druck von 14 bis 865 mm *Hg*²⁾ (was einer Temperatur von 450—700°C entspricht) untersucht. Als Lichtquelle diente ein Wolframbogen, als Spektralapparat ein Spektrograph von ca 12 Å/mm Dispersion bei 4200 Å.

¹⁾ B. Rosen, ZS. f. Phys., 43, 69, 1927.

²⁾ S. Tables annuelles internationales de constantes B. III, 1912.

Es gelang, eine Reihe neuer Banden im Spektralgebiet von 4179—4638 Å auszumessen. Die Wellenlängen der nach Rot abgeschattierten Bandenkanten sind in der Tabelle I angegeben. Die Genauigkeit der Wellenlängenwerte beträgt 2 Å. Man konnte feststellen, dass sich diese Bandenkanten in das von Rosen angegebene Kantenschema einordnen lassen; die Einordnung ist in Tab. II angegeben. In den Horizontalreihen befinden sich die in Wellenzahlen angegebenen Serien $n = \text{const.}$ (gemeinsamer Anfangszustand n , verschiedene Endzustände n'), in den Vertikalreihen die Serien $n' = \text{const.}$ (verschiedene Anfangszustände n , gemeinsamer Endzustand n'). Die ersten, ausgelassenen Horizontalreihen von $n=0$ bis $n=9$ umfassen den kurzwelligen, von Rosen ausgemessenen Teil des Spektrums und sind in seiner Arbeit zu finden. Die mit Kreuzen versehenen Kanten sind Rosens Messungen entnommen. Es wurde im untersuchten Gebiet Übereinstimmung mit Rosens Fluoreszenzmessungen gefunden.

Zur Untersuchung des *Se*-Spektrums im Ultraviolett wurde ein 130 cm langes Quarzrohr angewendet, das mit noch grösserer Sorgfalt, als das oben beschriebene, vorbereitet wurde. Da das Rohr kein Ansatzrohr besass, konnte nur gesättigter *Se*-Dampf untersucht werden. Als Lichtquelle diente ein in Luft brennendes *Mg*-Band oder eine eigens hergestellte Wasserstoffröhre (Abb. 1) mit Wasserkühlung, die bei einem entsprechenden Druck des Wasserstoffes ein vortreffliches kontinuierliches Spektrum bis 1900 Å ergab. Als Spektralapparat diente ein Quarzspektrograph, dessen Dispersion 16 Å/mm bei 3200 Å, 5 Å/mm bei 2100 Å betrug.

Es wurde bei Temperaturen von 200 bis über 400°C das Auftreten von zwei neuen, ebenfalls nach Rot abgeschattierten, Bandengruppen festgestellt. Die erste Gruppe, *A*, erstreckt sich von 3150 Å bis 2758 Å (schwache Anzeichen von Banden sind noch weiter nach kürzeren Wellen bemerkbar). Die Banden dieser Gruppe (Abb. 2) sind in ihrem allgemeinen Charakter der kurzwelligsten, von Rosen untersuchten und von ihm $n=0$ benannten Serie (Abb. 3) ähnlich.

Wellenlängen λ , Wellenzahlen $\nu = \frac{1}{\lambda}$ und Wellenzahldifferenzen der einzelnen Bandenkanten sind in Tabelle III angegeben. Die Genauigkeit beträgt ca 3 Å. Die Bandenkanten lassen sich angenähert durch die Formel ausdrücken: $\nu = 31705 + 243,9n' - 1,2 n'^2$ (siehe Tabelle III, letzte Spalte, die die berechneten Werte angibt). Nähere Untersuchung dieser Bandengruppe zeigt, dass sie nicht, wie es auf den ersten Blick scheint, die Fortsetzung von Rosens Serie $n=0$ bildet. Der Unterschied der Wellenzahldifferenzen für die letzten Kanten der Serie $n=0$ ($\Delta\nu = \text{ungefähr } 180 \text{ cm}^{-1}$), und der Kanten der Gruppe *A* überschreitet

bei weitem die mittlere Fehlergrenze (s. Tab. III und IV). Auch die Kurven $r = f(n)$, wo r die Wellenzahlen der Kanten und n beliebige aufeinanderfolgende natürliche Zahlen bedeutet, zeigen für beide Serien verschiedenen Verlauf (Abb. 4a, b). Die Kurve *a* (für die Gruppe A) kann nicht als Fortsetzung der Kurve *b* für die Serie $n=0$ aufgefasst werden.

Die Deutung der Gruppe A als eine der Serie $n=0$ analoge Serie in Rosens Serienschema lässt sich ebenfalls nicht durchführen. Die Gruppe A müsste nämlich einem tieferen Oscillationsniveau als die Serie $n=0$ entsprechen. Entweder müssten also die ersten Kanten der Gruppe A denselben n' , wie die letzten Kanten der Serie $n=0$ entsprechen, dann hätte man aber wieder für analoge Serienglieder Δr -Unterschiede, die die Fehlergrenze überschreiten, oder, wenn den ersten Gliedern der Gruppe A kleinere n' zugeordnet würden, so bekäme man zwischen der Gruppe A und der Serie $n=0$ einen Abstand von 14 Oscillationszuständen n , denen keine Banden entsprechen, die also im Absorptionsspektrum nicht repräsentiert sind.

Daraus folgt, dass die Gruppe A einen anderen Ursprung haben muss. Sie könnte möglicherweise mehratomigen Molekülen zugeschrieben werden. Wahrscheinlicher aber gehört diese Serie einem anderen Elektronenzustand des Moleküls Se_2 an.

Die zweite, auf Abb. 4 dargestellte Bandengruppe³⁾ im fernen Ultraviolett, im Gebiet von 2300—2100 Å, hat einen anderen Charakter. Ihre Wellenlängen und Wellenzahlen gibt Tab. V an.

Die Genauigkeit beträgt ca 3 Å für die ersten und letzten, mit Kreuzen bezeichneten Bandenkanten, für die mittleren dagegen 1—2 Å. Die Bandenkanten lassen sich angenähert durch die Formel darstellen: $r = 43210 + 368n' - 0,2n'^2$. Die berechneten Werte sind in der letzten Spalte der Tabelle V angegeben.

Die hier besprochene Bandengruppe unterscheidet sich von den vorher beschriebenen dadurch, dass die Kanten viel deutlicher ausgeprägt und die Wellenzahldifferenzen einen grösseren Wert besitzen ($\Delta r = 365$ im Mittel). Die hier besprochene Bandengruppe hat also gewiss einen anderen Ursprung, als die Gruppe A und die Serien von Rosen. Es sind hier zwei Annahmen möglich: entweder entspricht diese Gruppe auch dem Molekül Se_2 , aber einem anderen Elektronenzustand, oder ist der Träger dieses Spektrums das mehratomige Molekül des Selen.

Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau.

Eingegangen am 10. März 1930.

³⁾ Vgl. M. Moraczewska, Bull. Int. Ac. Pol. des Sc. et L. (Cracovie) 1930, Februar.

Z prac Diestelmeiera¹⁾, Evansa i Antonoffa²⁾ oraz Rosena³⁾ wynika, iż widmo absorpcyjne selenu składa się z wielkiej liczby pasm, zachodzących częściowo na siebie i rozciągających się, według pomiarów Rosena, od 4179 do 3238 Å. W pracy swej Rosen podaje długości fal głowic tych pasm (struktury rotacyjnej nie badał) oraz schemat przyporządkowania pasm odpowiednim zmianom stanów oscylacyjnych cząsteczki normalnej i wzbudzonej Se_2 , którą, jak wiadomo, uważamy za nośnik tych pasm. Badając jednocześnie fluorescencję pary selenu, stwierdził Rosen, że w dziedzinie od 4179 do 3556 Å oba widma się pokrywają, z wyjątkiem kilku zaledwie pasm o słabszym natężeniu, zauważonych bądź tylko w absorpcji, bądź też tylko w emisji. Poza tą dziedziną w stronę fal długich otrzymywał Rosen tylko widmo fluorescencji, w stronę fal krótkich zaś (do 3238 Å) — widmo pochłaniania.

Nasuwało się przypuszczenie, że wobec zgodności widm emisji i absorpcji w obszarze od 4179 do 3556 Å, powinno się otrzymać w absorpcji również pasma długofalowe, o ileby się stworzyło odpowiednie warunki dla ich występowania. Badania poprzednie wykazały, że w miarę wzrostu ciśnienia obszar widma absorpcji przesuwa się ku falom długim, t. zn. pojawiają się nowe pasma od strony czerwonej, podczas gdy od strony fioletowej absorpcja staje się tak silna, że przechodzi pozornie w absorpcję ciągłą. Ponieważ pasma długofalowe odpowiadają przejściom z wysokich stanów oscylacyjnych cząsteczki niewzbudzonej, więc podniesienie temperatury wzmacnia natężenie tej części widma. Chodziło więc o dobranie warunków ciśnienia i temperatury w ten sposób, aby część długofalowa widma pochłaniania wystąpiła.

W tym celu zastosowano rurę absorpcyjną z okienkami płaskorównoległymi długości 30 cm z kwarcu. Rura ta była odpowiednio wyhodowana i zawierała czysty selen. Materiałem wyjściowym był selen chemicznie czysty Kahlbau ma, który destylowano najpierw kilkakrotnie i powolnie w próżni pozaroentgenowskiej, a następnie wprowadzono do rury również drogą destylacji. Rura znajdowała się w piecu elektrycznym, dającym temperatury do 1000°C. Aby móc regulować warunki ciśnienia i temperatury niezależnie od siebie, rura absorpcyjna posiadała rurkę boczną, która znajdowała się w oddzielnym piecyku. Naogół badano parę przegrzaną w temperaturze około 1000°C przy ciśnieniach, odpowiadających temperaturom od 450° do 700°C (t. zn. od 14 do 865 mm Hg⁴⁾). Jako źródło światła, dające widmo ciągłe, służyła zwykła lampka samochodowa albo też luk wolframowy. Posługiwano się

1) F. Diestelmeier, *ZS. f. wiss. Phot.*, 15, 18, 1916.

2) E. J. Evans i G. N. Antonoff, *Astrophys. Journ.*, 34, 277, 1911.

3) B. Rosen, *ZS. f. Phys.*, 43, 69, 1927.

4) *Tables annuelles internationales de constantes*, t. III, 1912.

spektrografem szklanym o dyspersji: 12 Å na mm przy 4200 Å, 18 Å na mm przy 4500 Å, z wyjątkowo dobrą zdolnością rozdzielczą.

W tych warunkach udało się otrzymać cały szereg pasm bardziej długofalowych niż dotąd znane. Pasma te, o krawędziach od strony fioletkowej, tworzą skomplikowany układ, nakładając się wzajemnie i wykazują strukturę rotacyjną, której jednak nie można było zbadać ze względu na niewystarczającą dyspersję użytego spektrografu. Z szeregu fotografii widm wymierzono głowice pasm, których długości fal podane są w tablicy I. Ponieważ na każdej fotografii występuje zaledwie po kilka pasm ostro zaznaczonych, więc przy opracowywaniu tej tablicy oparto się na pomiarach z różnych klisz, otrzymanych przy różnych ciśnieniach pary *Se*. W tablicy I podane są jedynie długości fal głowic pasm absorpcyjnych, nie wymierzonych przez *R o s e n a*, gdyż w dziedzinie przez niego badanej wyniki się pokrywają. Dokładność danych wynosi średnio około 2 Å.

T a b l i c a I.

Długość fali λ	$\nu = \frac{1}{\lambda}$	Długość fali λ	$\nu = \frac{1}{\lambda}$
4179 Å (Rosen)	23921 cm ⁻¹	4367 Å	22899 cm ⁻¹
4192	23855	4373	22860
4204	23787	4393	22763
4214	23730	4408	22686
4226	23663	4440	22520
4235	23612	4463	22405
4248	23540	4480	22321
4254	23507	4513	22158
4262	23463	4532	22065
4273	23401	4556	21949
4293	23293	4586	21805
4306	23223	4610	21691
4325	23132	4638	21561
4336	23062		

Porównanie pasm pochłaniania w dziedzinie omawianej t. zn. od 4179 (ostatnie pasmo *R o s e n a*) do 4638 Å, z widmem fluorescencji, badanem przez *R o s e n a*, wykazuje naogół zgodność — różnice nie przekraczają 1—2 Å, miejscami tylko dochodzą do 4 Å. Różnice te leżą w granicach dokładności pomiarów, wobec tego że *R o s e n a* ocenia błąd swych pomiarów na 2 do 3 Å. Pięciu pasm z podanych w tablicy I nie znajdujemy w wynikach *R o s e n a*; występują one też dość słabo w absorpcji. Wydaje się więc, że i w tej dziedzinie oba widma się pokrywają.

Pasma omawiane stanowią dalszy ciąg seryj, badanych przez Rosen a, dadzą się też ująć w schemat seryjny przez niego podany. Przyporządkowanie to podaje tablica II, w której położenie głowic określone jest zapomocą ich liczb falowych, obliczonych na podstawie długości fal. W wierszach poziomych znajdują się głowice pasm, odpowiadających przejściom z jednego poziomu oscylacyjnego n cząsteczki normalnej do różnych poziomów oscylacyjnych n' cząsteczki wzbudzonej, są to zatem serje $n = \text{const}$. W kolumnach pionowych zaś podane mamy głowice pasm, należących do przejść z różnych stanów oscylacyjnych n na jeden i ten sam poziom oscylacyjny n' a więc serje $n' = \text{const}$.

W schemacie tablicy II opuszczone są pierwsze wiersze, zawierające krótkofalową część widma, wymierzoną przez Rosen a; głowice, zaznaczone krzyżykami, wzięte są ze schematu Rosen a, dla uwidocznienia, że tablica II wiąże się z tym schematem. Przyporządkowanie, podane w tablicy II, różni się nieco od przyporządkowania Rosen a dla pasm fluorescencji w tej dziedzinie, wobec wyżej wspomnianych różnic w pomiarach długości fal. Zresztą Rosen a zaznacza, że jego przyporządkowanie nie jest jednoznaczne i przewiduje możliwość przesunięć do dwóch liczb kwantowych n' .

Pasmo 4638 \AA , podane w tabl. I, jako ostatnie w stronę fal długich jest ostatniem, które w danych warunkach dało się wymierzyć. Na niektórych kliszach można było jeszcze dostrzec kilka słabo zaznaczonych pasm bardziej długofalowych. Przy zastosowaniu wyższego ciśnienia i odpowiednich temperatur możnaby napewno posunąć się dalej w stronę fal czerwonych, jednak badań tych nie przeprowadzono.

Jak już wspomniałam, Rosen stwierdził, że w dziedzinie krótkofalowej pasma urywają się nagle przy paśmie 3238 \AA , które według jego przyporządkowania jest 17-tym wyrazem serji $n = 0$. Nawet stosując niskie temperatury, nie otrzymywał pasm bardziej krótkofalowych. Mac Lennan i Walerstein¹⁾ otrzymywali we fluorescencji pasma w nadfiolecie sięgające do 2229 \AA . Diestelmeier również zauważył w absorpcji pasma w nadfiolecie, których jednak wcale nie badał. Nasuwało się pytanie, czy istotnie pasmo 3238 \AA jest pasmem najbardziej krótkofalowym widma absorpcyjnego selenu.

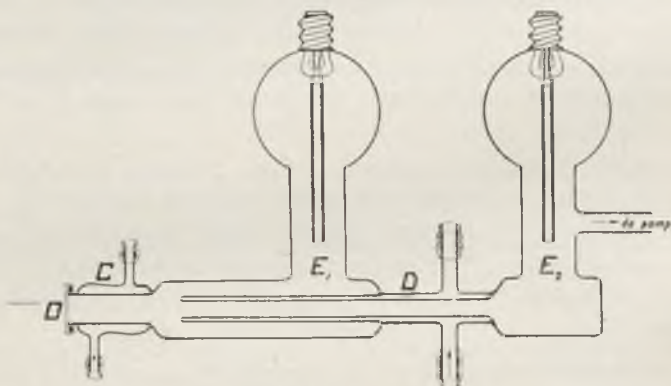
Pierwsze próby, przeprowadzone z rurą absorpcyjną, wyżej opisaną, przy użyciu spektrografu kwarcowego o dyspersji 16 \AA/mm przy 3200 \AA , 10 \AA/mm przy 2800 \AA , nie przyniosły nic nowego.

Dla prężności, odpowiadającej temperaturom poniżej 360° C (ciśnienie mniejsze od 2 mm), nie otrzymywano pasm absorpcji, od 360° C zaś poja-

¹⁾ J. C. Mc. Lennan, I. Walerstein i H. G. Smith, Phil. Mag., 3, 39c, 1927.

wiała się serja $n = 0$ R o s e n a (rys. 3). Już przy użyciu tej dyspersji stwierdzić można na fotografiach w niektórych pasmach występowanie struktury rotacyjnej, w pasmach najbardziej krótkofalowych tego dostrzec nie można.

Celem otrzymania silnego pochłaniania przy użyciu małej gęstości pary, zastosowano rurę absorpcyjną kwarcową długości 130 cm. Rurę tę po kilkudniowym wygrzewaniu w próżni i wprowadzeniu do niej czystego selenu sposobem opisanym powyżej, umieszczono w piecu elektrycznym, nawiniętym na rurze metalowej w celu wyrównania temperatury w całym obszarze pieca. Jako tło do absorpcji służył z początku płomień taśmy magnezowej, dający piękne widmo ciągłe, lecz tylko do 2500 Å. Dla osiągnięcia części bardziej krótkofalowej, używano następnie rury wodorowej specjalnie skonstruowanej, którą przedstawia rys. 1. Wykonana ona była

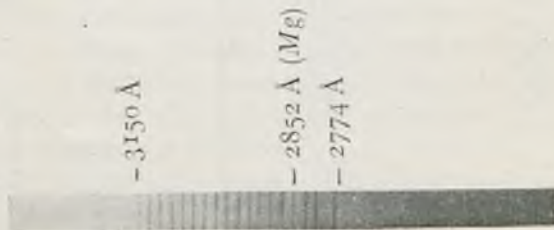


Rys. 1.

cała z siboru, i posiadała okienko kwarcowe O umocowane na piceinie, przez które światło padało na rurę absorpcyjną. Elektrody E_1 i E_2 wykonane były w postaci długich blaszek dla otrzymania możliwie dużej powierzchni, czem zapobiegano zbyt niemu ich rozgrzewaniu. Część środkowa między elektrodami posiadała niewielki przekrój (1 cm max.), w ten sposób zapewniona była duża gęstość prądu, od której, jak wiadomo, zależy w znacznym stopniu natężenie świecenia. Celem uniknięcia rozgrzewania się tej wąskiej części, była ona otoczona drugą szerszą rurą D , przez którą przepływała woda; również przy okienku kwarcowym znajdowała się chłodnica C . Części niechłodzone posiadały większy przekrój, dzięki czemu nie rozgrzewały się zbyt. Rura ta dawała przy odpowiednio dobranym ciśnieniu wodoru (najlepiej ok. 10 mm Hg) silne widmo ciągłe, sięgające aż do granic przepuszczalności kwarcu. Natężenie tego widma zależy

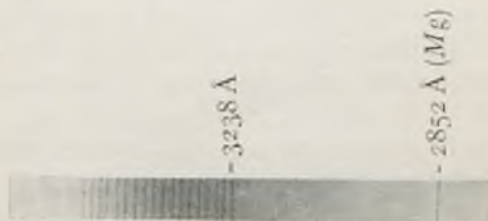
w dużej mierze od natężenia prądu w rurze. Średnio używano prądu 150—200 m A.

Fotografie widma, wykonane w tych warunkach, wykazały, że w dziedzinie, w której dotąd nie zaobserwowano absorpcji pasmowej, występują nowe grupy pasm, jedna w dziedzinie między 3150 a 2758 Å (grupa A), druga zaś w dalekim nadfioletcie od 2300 do 2100 Å (grupa B).



Rys. 2

Grupa A (rys. 2) otrzymywana była przy ciśnieniach, odpowiadających temperaturze pary nasyconej od 200 do powyżej 400°C ($p = 0,001$ do 4 mm Hg). W temperaturze około 350° C można otrzymać ją jednocześnie z serją $n=0$ R o s e n a; fotografii takiej nie podaję, gdyż nie udało się otrzymać kliszy, na którejby obie serje występowały dostatecznie wyraźnie. W pasmach grupy A nie można było przy użytej dyspersji dostrzec struktury rotacyjnej, jedynie krawędzie ich (głowice) od strony fioletkowej zaznaczone są względnie wyraźnie, wogóle grupa ta występuje dość słabo, tak, że trudno było otrzymać fotografie, nadające się do wymierzenia długości fal, które podaje tablica III. Dokładność danych wynosi najwyżej 3 Å, wobec rozmytego charakteru pasm. Pasma tej grupy wymierzone są do 2758 Å, ślady ich widać jeszcze dalej w stronę fal krótkich, lecz tak niewyraźne i słabe, że nie można było ich wymierzyć. Nie udało się również otrzymać ich wyraźniej, ani też wzmocnić na fotografii.



Rys. 3.

Tablica III. Grupa A.

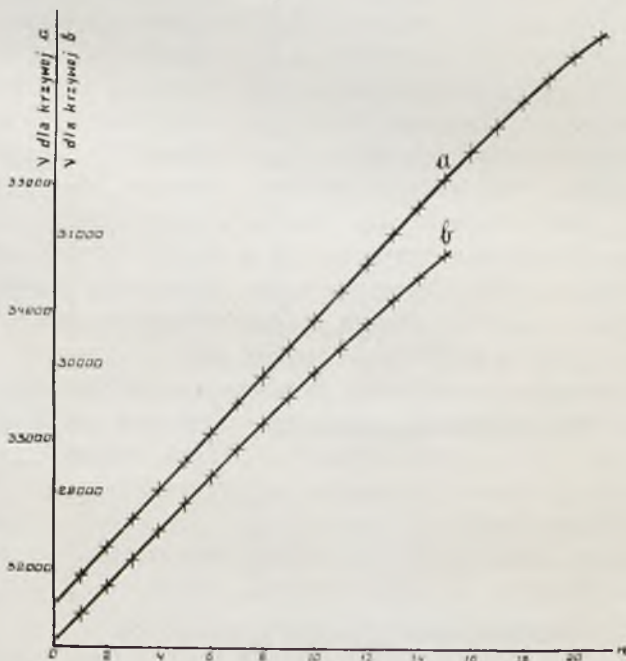
n'	Dług. fali λ	$\nu = \frac{1}{\lambda}$	$\Delta\nu$	ν obliczone
0	3150 Å	31746 cm ⁻¹		31705 cm ⁻¹
1	3128	31969	223 cm ⁻¹	31947
2	3107	32185	216	32188
3	3087	32393	208	32426
4	3064	32637	244	32661
5	3041	32883	245	32894
6	3018	33129	246	33125
7	2998	33355	226	33354
8	2979	33568	213	33579
9	2960	33783	215	33803
10	2941	34002	219	34024
11	2923	34211	209	34243
12	2906	34411	200	34459
13	2888	34620	209	34670
14	2870	34843	223	34880
15	2850	35087	244	35093
16	2832	35310	223	35300
17	2816	35511	201	35505
18	2799	35727	216	35706
19	2787	35880	153	35906
20	2774	36049	169	36100
21	2758	36260	211	36298

Jak widać z porównania fotografii serii $n=0$ Rosena (rys. 3) i grupy tu opisaney, posiadają one charakter podobny: ta sama szerokość pasm, ta sama różnica średnia między częstościami kolejnych głowic ($\Delta\nu$). Na pierwszy rzut oka wydaje się, że grupa A tworzy poprostu przedłużenie serii $n=0$, że stanowią one zatem jeden układ z przerwą pośrodku (odstęp między ostatniem pasmem serii $n=0$, a pierwszym grupy A wynosi 870 cm⁻¹). Bliższe rozpatrzenie wykazuje jednak, że tak nie jest. Przedewszystkiem, jak widać z tabl. IV, dla ostatnich wyrazów serii $n=0$, $\Delta\nu$ wobec lekkiej zbieżności pasm wynosi już nie 230—240 cm⁻¹ średnio, lecz około 175, podczas gdy dla grupy A mamy $\Delta\nu = 230$ średnio. Różnica ta przekracza granicę błędu, gdyż, chociaż błąd maksymalny może tu wynosić 30 cm⁻¹ (tak samo dla ostatnich pasm Rosena), jednak błąd średni jest znacznie mniejszy wobec tego, iż wyniki pomiarów w tablicach są to średnie

z całego szeregu odczytań. Ponadto wzór przybliżony, obliczony przez R o s e n a, dla serji $n = 0$, mianowicie

$$r = 27307 + 247n' - 2,3 n'^2,$$

nie stosuje się do tych pasm krótkofalowych, t. zn., gdy na n' podstawiać dalsze liczby kwantowe stanów oscylacyjnych wzbudzonych, powyżej 17 ($n' = 17$ odpowiada pasmu 3238 Å), to nie otrzymuje się wyrazów grupy tu opisywanej. Również porównanie wykresów obu serji $r = f(n)$, gdzie za n podstawiamy kolejne, dowolną zresztą liczby naturalne, a za r liczby falowe odpowiednich krawędzi pasm (rys. 4a, b), wykazuje odmienny przebieg obu krzywych. Nie można krzywej *a* tak przyłożyć, aby stanowiła ona przedłużenie krzywej *b* dla serji $n = 0$. Względy powyższe przemawiają za tem, iż najprawdopodobniej nie mamy tu do czynienia z dalszym ciągiem serji $n = 0$.



Rys. 4.

Pozostają dwie możliwości: albo grupa *A* stanowi inną serję układu seryjnego, podanego przez R o s e n a, w takim razie serja $n = 0$ R o s e n a nie pochodzi z najniższego poziomu oscylacyjnego cząsteczki niewzbudzonej Se_2 , a istnieje jeszcze jakiś niższy poziom, z którego pochodzi grupa *A* jako bardziej krótkofalowa i powstająca przy niższych temperaturach,

albo też grupa ta stanowi zupełnie niezależny układ. Rozszerzenie jednak układu R o s e n a na pasma grupy A napotyka na poważne trudności. Grupa A bowiem, w porównaniu z serją $n = 0$, jest bardzo wysunięta ku fałom krótkim. Gdyby przesunąć numerację układu R o s e n a o kilka liczb kwantowych n , to nasuwałyby się te same zastrzeżenia, co przy przyjęciu grupy A za dalszy ciąg serji $n = 0$. Grupa A zaczęłaby się wtedy nad ostatnimi wyrazami serji $n = 0$, odpowiadające sobie wyrazy obu seryj, czyli takie, które byłyby przyporządkowane tym samym liczbom kwantowym n' (więc stojące w jednej kolumnie), wykazywałyby zbyt duże różnice wartości $\Delta \nu$. Ażeby zaś $\Delta \nu$ dla obu seryj było w granicach błędu dla danego n' to samo, należałoby uskutecznić znaczne przesunięcie, gdyż pierwsze wyrazy grupy A musiałyby się znaleźć wtedy nad pierwszymi wyrazami serji $n = 0$ R o s e n a, albo raczej jeszcze bardziej na lewo względem nich, albowiem w serji $n = 0$ zbieżność zaznacza się już wyraźnie przy 13-tym wyrazie, podczas gdy dla grupy A dopiero 19-ty wyraz wykazuje zmniejszone $\Delta \nu$. Jeżeliby na tych zasadach przeprowadzić przyporządkowanie i przypisać grupie A wskaźnik $n = 0$, to serji R o s e n a musiałaby odpowiadać liczba $n = 15$, czyli otrzymanoby 14 poziomów oscylacyjnych cząsteczki niewzbudzonej (między $n = 0$ a $n = 15$), którym nie odpowiadałyby żadne przejścia, których niema zatem w widmie absorpcyjnym. Wydaje się to wysoce nieprawdopodobne, zwłaszcza, że trudno przypuścić, aby w temperaturze około 380° C, kiedy serja $n = 0$ R o s e n a występuje już wyraźnie, istniała odpowiednia liczba cząsteczek aż w 15-tym stanie oscylacyjnym.

Wobec powyższych zastrzeżeń wydaje się bardziej prawdopodobnym założenie, iż pasma grupy A należą do innego wzbudzenia elektronowego niż układ R o s e n a, o pokrewnym jednak $\Delta \nu$).

Niska temperatura, przy której otrzymuje się pasma grupy A mogłaby przemawiać za tem, iż nośnikiem tej grupy nie jest cząsteczka Se_2 , lecz jakaś cząsteczka wieloatomowa selenu — jednak charakter ich zbliżony do seryj R o s e n a raczej przemawia za przypisaniem ich tym samym nośnikom, co tamte serje.

Otrzymywanie pasm Se_2 w tak niskich temperaturach pary nasyconej jest możliwe ze względu na długą warstwę pochłaniającą, którą tu zastosowano.

Krawędzie pasm grupy tu omawianej dają się w przybliżeniu wyrazić następującym wzorem

$$\nu = 31705 + 243,9n' - 1,2n'^2,$$

jeśli pierwszemu pasmu przypisać liczbę kwantową $n' = 0$. Zestawienie

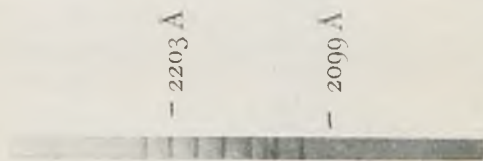
1) Istnienie dwóch układów pasm w pobliżu siebie nie jest zjawiskiem nowym; spotykamy coś podobnego w sodzie, gdzie mamy układy czerwony-zielony, nawet zachodzące na siebie i posiadające przypuszczalnie tę samą granicę zbieżności (F. L. o o m i s, Phys. Rev., 31, 705, 1928).

wartości, obliczonych na zasadzie powyższego wzoru, z wymierzonymi po daje tabl. III.

Tablica IV. Serja $n = 0$ (według Rosena).

n'	Dług. fali λ	$\nu = \frac{1}{\lambda}$	$\Delta \nu$
2	3597 Å	27792 cm^{-1}	242 cm^{-1}
3	3566	28034	227
4	3537	28261	218
5	3510	28479	220
6	3483	28699	219
7	3457	28918	210
8	3432	29128	207
9	3408	29335	205
10	3384	29540	200
11	3362	29740	203
12	3339	29943	202
13	3316	30145	197
14	3295	30342	185
15	3275	30527	173
16	3256	30700	175
17	3238	30875	

Druga grupa (B) pasm¹⁾ w dalekim nadfiolecie od 2300 do 2100 Å (rys. 5) otrzymywana była również w niskich temperaturach pary nasyconej, jak



Rys. 5.

poprzednio od 200° C. Fotografje, wykonane na kliszach uczulonych olejem, przy użyciu spektrografu kwarcowego, którego dyspersja w tej dziedzinie wynosiła około 5 Å na mm (przy 2100 Å), pozwoliły wymierzyć 12 takich

¹⁾ Por. wyniki, ogłoszone w Bull. Int. Acad. Pol. des Sc. et des L. (Cracovie), 1930, luty.

pasem. Pierwsze i ostatnie pasma tej grupy są bardzo słabe, tak że i tu dokładność pomiarów nie była zbyt wielka, mimo zwiększonej dyspersji spektrografu.

Także i tu nie udało się zauważyć struktury rotacyjnej w pasmach, jedynie krawędzie ich od strony fioletowej zaznaczają się wyraźniej, niż w grupie *A* i serii $n = 0$ R o s e n a. Długości fal krawędzi pasm podane są w tabl. V. Pasma, zaznaczone krzyżykami, wymierzone są z dokładnością około 3 Å, pozostałe z dokładnością 1–2 Å.

Grupa ta spełnia w przybliżeniu wzór następujący

$$\nu = 43210 + 368n' - 0,2n'^2,$$

jeżeli pasmu 2295 Å przyporządkować liczbę $n' = 1$. W tablicy V podane są liczby falowe, obliczone na podstawie powyższego wzoru.

Tablica V. Grupa B.

n'	Dług. fali λ	$\nu = \frac{1}{\lambda}$	$\Delta\nu$	ν obliczone
1	× 2295 Å	43573 cm ⁻¹		43578 cm ⁻¹
2	× 2275	43956	383 cm ⁻¹	43945
3	× 2259	44306	350	44312
4	2240	44642	336	44679
5	2222	45004	362	45045
6	2203	45392	388	45411
7	2185	45766	364	45776
8	2167	46146	380	46141
9	2149	46533	387	46508
10	2132	46904	371	46870
11	× 2116	47258	354	47234
12	× 2099	47585	327	47597

Odrzuca się w oczy odmienny charakter tej grupy w porównaniu z poprzednio omawianymi. Odstęp między pasmami jest znacznie większy ($\Delta\nu = 365$ cm⁻¹ średnio), krawędzie zaznaczone są wyraźniej, inny jest rozkład natężenia w obrębie każdego z pasm tej grupy. Wysoka czystość aparatury i użytych preparatów skłania do wniosku, że są to jednak pasma selenu. Jeżeli nośnikiem ich jest cząsteczka Se_2 , to w każdym razie należą one do innego stanu elektronowego, niż poprzednio omawiane pasma grupy *A*,

oraz R o s e n a. Być może, iż należy przypisać je cząsteczkom wieloatomowym pary selenu.

Pasma zarówno grupy *A*, jak *B*, występują dosyć słabo, zwłaszcza pierwsze, dla których, jak zaznaczyłam, trudno było otrzymać zadawalniającą fotografię widma. Maximum absorpcji w dziedzinie nadfioletowej przypada na przedostatnie wyrazy serii $n = 0$ R o s e n a. Gdy w tej części mamy już widoczne osłabienie pasm wskutek zbyt silnej absorpcji, w pasmach grupy *A* absorpcja nadal jest jeszcze słaba. Przy wyższych temperaturach zaś cała dziedzina nadfioletowa jest zaabsorbowana. Wydaje się to być nie wynikiem zwiększonej absorpcji pasmowej w obrębie grupy *A*, i pozornego przejścia jej w absorpcję ciągłą, lecz raczej nakładania się absorpcji ciągłej poza granicą serii $n = 0$ R o s e n a na słabą absorpcję pasmową grup *A* oraz *B*. Może w tem słabem natężeniu pasm zwłaszcza grupy *A* należy szukać wytłumaczenia, dlaczego nie zauważono ich w krótkiej rurze absorpcyjnej.

Wyjaśnienia sprawy interpretacji tych pasm należałoby szukać w badaniach widma rezonansowego, wzbudzonego prążkami, leżącymi w obszarze nowych pasm absorpcji, co jednak może napotkać na trudności wobec słabego natężenia tych pasm. Również badania zmian natężenia pasm przy zmianie samej temperatury, a zachowaniu stałego ciśnienia, t. zn. przy zmianie stosunku liczby cząsteczek Se_2 do wieloatomowych, może rzucić pewne światło na sprawę tu poruszane.

Z e s t a w i e n i e w y n i k ó w.

I. Zbadano widmo absorpcyjne pary selenu przy wysokich ciśnieniach i temperaturach i otrzymano szereg nowych pasm w dziedzinie od 4179—4638 Å. Wymierzono długości fal poszczególnych głowic. Rozszerzono schemat seryjny R o s e n a na pasma tej dziedziny. Stwierdzono pokrywanie się widma absorpcyjnego z widmem fluorescencji w tej dziedzinie, badanem przez R o s e n a.

II. Przy użyciu rury absorpcyjnej długości 130 cm, stwierdzono występowanie nowej grupy pasm w nadfiolecie w dziedzinie między 3150—2758 Å. Długości fal krawędzi tych pasm wyrażają się w przybliżeniu wzorem: $r = 31705 + 243,9n' - 1,2n'^2$. Grupa ta posiada $\Delta\nu$ takie same jak serje R o s e n a, mimo to jednak nie może być pomieszczona w schemacie, przez niego podanym. Przypuszczalnie należy przypisać je innemu stanowi elektronowemu cząsteczki Se_2 .

III. Otrzymano również w dalekim nadfiolecie w dziedzinie między 2300 a 2100 Å drugą grupę pasm, których krawędzie spełniają w przybli-

żeniu wzór: $\nu = 41210 + 368n' - 0,2n'^2$. Pochodzenie tej grupy nie jest jasne, przypuszczalnie odpowiada ona bądź innemu stanowi elektronowemu cząsteczki Se_2 , bądź cząsteczce wieloatomowej selenu.

Panu Profesorowi S. Pięńkowskiemu składam na tem miejscu serdeczne podziękowanie za cenne rady i wskazówki, udzielane mi w czasie wykonywania niniejszej pracy.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 10 marca 1930.

Antoni Przeborski.

O budowie pasm pochłaniania pary telluru.

Sur la structure des bandes d'absorption de la vapeur de tellure.

S o m m a i r e.

L'auteur donne les résultats de ses recherches sur la structure fine des bandes d'absorption de la vapeur de tellure¹⁾ et évalue le moment d'inertie des molécules de cet élément qui, dans les conditions de l'expérience, se compose en grande partie de molécules diatomiques.

En abordant ces recherches l'auteur avait supposé que pour les éléments électronégatifs la distance entre deux atomes d'une molécule diatomique doit être voisine de celle entre deux atomes les plus proches dans le réseau cristallin du même élément à l'état solide.

Pour le tellure l'auteur a pleinement confirmé cette supposition.

Dans ses expériences l'auteur s'est servi d'un spectrographe à prismes à grande dispersion (4—0,9 Å par mm). Le tube d'absorption r (fig. 1) construit entièrement en quartz et contenant les vapeurs étudiées avait une longueur de 1 m et un diamètre de 3 cm. Il était placé dans deux fours A et B dont les températures pouvaient être réglées indépendamment l'une de l'autre de manière à pouvoir étudier les vapeurs non saturées.

La lumière d'une lampe Philips L (15 V, 50 Amp) munie d'un miroir intérieur était condensée à peu près au milieu du tube d'absorption. Le tellure était soigneusement distillé dans le vide avant son introduction dans le tube.

Les photographies des bandes d'absorption montrent deux systèmes de raies: l'un dans la région 5393—5405 Å, l'autre dans la région 5357—

¹⁾ Les travaux précédents sur les bandes de tellure n'envisageaient pas la structure fine de ces bandes. V. Diestelmeier, *ZS. f. wiss. Phot.* 15, 18, 1916; Rosen, *ZS. f. Phys.* 43, 69, 1927.

5368 Å, chaque système appartenant à une seule branche de la même bande.

On a réussi à déterminer avec une précision de $0,2 \text{ cm}^{-1}$ la fréquence de la tête de la bande la plus proche du côté des grandes fréquences de la raie du mercure 4358 Å et à constater que le doublet principal trouvé par Kessel¹⁾ dans la série de résonance du *Te* excitée par cette raie du mercure appartient à la bande en question. On sait que la convergence des raies dans les bandes d'un système est presque la même pour toutes les bandes.

L'auteur a évalué par la méthode bien connue à partir de ses propres résultats ainsi que de ceux de W. Kessel le moment d'inertie de la molécule *Te*₂ et par la suite la distance entre les atomes de cette molécule. Cette distance diffère peu de celle de l'iode trouvée par M. Kratzer et M-elle Sudholt²⁾ et elle est à peu près égale à la distance entre deux atomes voisins évaluée aux rayons *X*³⁾ dans le réseau cristallin du tellure solide.

L'auteur a pu mettre en évidence quelques nouvelles bandes d'absorption et de fluorescence du tellure et une absorption dans l'ultraviolet. Enfin il a constaté l'existence de bandes ayant leurs têtes du côté des grandes longueurs d'onde.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 21 mars 1930.

Przystępując do zbadania subtelnej budowy pasm pary telluru, należy mieć na uwadze, że ze względu na jego znaczny ciężar atomowy rozszczenie pasm napotka na znaczne trudności. Dotychczas otrzymano dodatnie wyniki w przypadku pierwiastków o znacznym ciężarze atomowym tylko dla jodu⁴⁾.

W przypadku telluru pierwsze badania pasm pochłaniania wykonane były przez Diestelmeiera⁵⁾. Systematyczne uporządkowanie głowic pasm znajdujemy w pracy Rosen'a⁶⁾. Jednak wszystkie te prace pozo-

¹⁾ W. Kessel, C. R. Soc. Pol. de Phys. *IV*, 183, 1929.

²⁾ A. Kratzer u. E. Sudholt, ZS. f. Phys. 33, 144, 1925.

³⁾ H. Geiger u. K. Scheel, Handb. d. Phys. *XXIV*, 333, 1927.

⁴⁾ R. Mecke, Ann. d. Phys. 77, 164, 1923; A. Kratzer u. E. Sudholt, ZS. f. Phys. 33, 144, 1925.

⁵⁾ Diestelmeier, ZS. f. wiss. Phot 15, 18, 1916.

⁶⁾ B. Rosen, ZS. f. Phys. 43, 69, 1927.

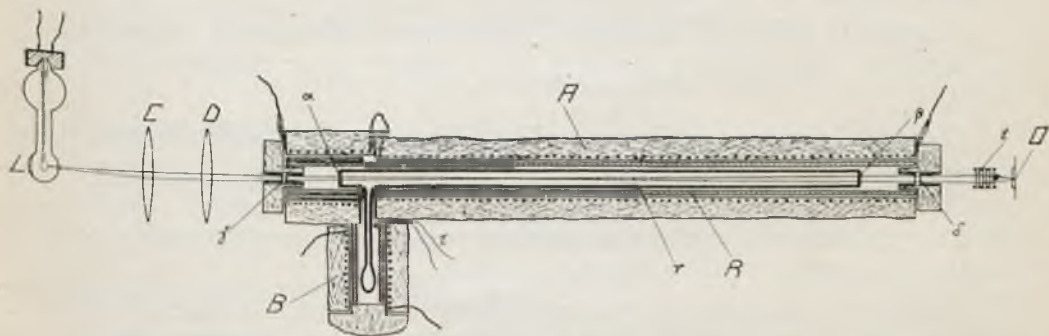
stawiają całkowicie otwarte pytanie o subtelnej budowie pasm. Nakoniec w roku 1929 W. Kessel¹⁾, badając serje rezonansowe pary *Te*, wyznaczył odległości prążków w niektórych dwójkach zasadniczych tych seryj.

Chociaż od samego początku było rzeczą jasną, iż rozszczepienie pasm wymagać będzie zastosowania przyrządów o znacznej dyspersji, jednakże uważałem za wskazane początkowo przeprowadzić analizę widma przy użyciu mniejszej dyspersji. W tym celu używałem różnych spektrografów o dyspersji 10—50 Å na mm. Doświadczenia te wskazały wyraziście na istnienie subtelnej budowy pasm i na możliwość ich rozszczepienia. Bezpośrednim wynikiem tych badań było znalezienie nowych pasm pochłaniania i fluorescencji, nie wykrytych przez *Rosena*. Długości fal głowic wszystkich tych pasm tak *Rosena*, jak i moich, zostały wyznaczone z większą dokładnością.

Należy zaznaczyć jeszcze, że na fotografiach widm mogłem zauważyć pasma o głowicach bardzo wyraźnych, położonych po stronie długofalowej. Głowice te zaznaczają się również przy użyciu spektrografu o większej dyspersji. Poza tem przy dużych ciśnieniach występuje znaczne pochłanianie światła w bliskim nadfiolecie (przynajmniej do 3300 Å).

Badania układu głowic i pochłaniania w nadfiolecie prowadzone są obecnie w dalszym ciągu; wyniki tych badań będą ogłoszone wkrótce.

W celu rozszczepienia pasm zastosowano spektrograf przyzmatyczny o znacznej dyspersji, dochodzącej we fioletcie do 0,9 Å na mm; w dziedzinie około 5500 Å dyspersja ta spada do 3—4 Å na mm.



Rys. 1.

W doświadczeniach ze spektrografem o dużej dyspersji używano aparatury następującej. Za naczynie absorbcyjne służyła rura kwarcowa *r* o długości 1 m i o średnicy 3 cm z dolutowanymi płasko równoległymi okien-

¹⁾ W. Kessel, Spr. i Pr. P. T. F. IV, 183, 1929.

kami kwarcowymi α i β (rys. 1) i cienką rurką kwarcową boczną rozszerzoną u dołu. W ten sposób można było niezależnie zmieniać temperaturę i ciśnienie w głównej części rury r . Rura kwarcowa r była umieszczona w odpowiednim piecu elektrycznym, nawiniętym na rurę żelazną R , wstawioną w celu ujednostajnienia temperatur. Części A i B tego pieca mogły być ogrzewane niezależnie od siebie. Końce pieca A były zamknięte korkami z azbestu, do których wstawiono płasko równoległe okienka kwarcowe γ i δ o średnicy około 3 cm.

Aby osiągnąć możliwie krótkie czasy naświetlań użyto następującego układu optycznego. Za źródło światła służyła lampa kinowa Philipsa L o 50 amp i 15 volt ze zwierciadłem wewnętrznym, która przy świecącej się powierzchni około 1 cm² dawała około 3000 świec. Światło tej lampy wobec wysokiej temperatury żarzenia zawierało dużo promieni fioletowych. Soczewki C i D zbierały światło w części środkowej rury absorbcyjnej. Po wyjściu z pieca światło to zbierano ponownie zapomocą lupy achromatycznej na szczelinie spektrografu w ten sposób, że na tej ostatniej można było otrzymać bardzo jasny obraz. W dziedzinie 5000—6000 Å czas ekspozycji wynosił średnio około 6 minut, we fiolecie — około 1/2 godz., nie przekraczając 1 godz. Temperaturę wyznaczano zapomocą termooigniwa, umieszczonego w małym piecu. Wskutek niejednostajności temperatury pieca wyznaczenia te były tylko przybliżone; względnie dokładnie można było sądzić o różnicach temperatur. Do fotografii w dziedzinie widmowej 4000—4500 Å stosowano temperatury pieca B około 450°C; w zielonej i żółtej części widma około 550°C. W dużym piecu temperatura zmieniała się w granicach od 550 do 750°C.

Używany tellur był starannie kilkakrotnie destylowany w próżni, a następnie wprowadzony do rury absorbcyjnej przez ponowną destylację.

Fotografje widma pochłaniania Te , w których za widmo porównawcze użyte były prążki łuku żelaznego, wskazały na istnienie szeregu regularnych prążków pochłaniania w dziedzinie 5393—5405 Å i 5357—5368 Å. W każdym z tych szeregów regularność prążków wskazuje na przynależność tych prążków do jednej tylko gałęzi tego samego pasma.

Obliczone zapomocą wzoru empirycznego 2-go stopnia liczby falowe tych prążków podane są: w tabl. I dla układu prążków w dziedzinie widmowej 5393—5405 Å, w tabl. II dla 5357—5368 Å.

Dokładniejsze są wartości względne liczb falowych, natomiast wartości bezwzględne mogą zawierać o wiele większy błąd (do 0,4 cm⁻¹).

Liczby falowe prążków danej gałęzi pewnego pasma mogą być ujęte we wzór

$$\nu = A + 2Bm + Cm^2 = \nu(m), \quad (I)$$

gdzie A , B i C są to współczynniki, a m liczba kwantowa rotacyjna. Dla Te_2 C jest liczbą ujemną, ponieważ głowice znajdują się od strony krótkofalowej pasm.

Wzór (1) może być zastąpiony przez wzór:

$$r = A' + Cn^2, \quad (2)$$

gdzie $A' = A - \frac{B^2}{C}$, $n = m - m_0$, przyczem $m = m_0$ odpowiada maximum funkcji $r(m)$.

Dla naszego układu prążków 5393—5405 Å C jest wielkością małą ze względu na małą zbieżność tego układu. Z tego powodu, gdybyśmy ujęli ten układ przy pomocy wzoru (2), wówczas w tym wzorze A' mało różniłoby się od częstości odpowiadającej głowicy.

Najbliższą silną głowicą do układu prążków 5393—5405 Å ze strony większych częstości jest głowica λ 5387. Następną ku falam krótszym głowicą jest λ 5364. Zbieżność naszego układu odpowiada dobrze tej ostatniej a nie λ 5387.

Dalej od głowicy λ 5364 w stronę fal krótkich pierwszą głowicą o znacznym natężeniu jest λ 5336. Ze względu na zbieżność naszego układu odpadają przypuszczenia, że odpowiada mu głowica λ 5336, lub tem bardziej głowica o jeszcze większej częstości. Wynika więc z powyższego, że układ prążków dziedziny 5393—5405 Å odpowiada głowicy λ 5364.

Biorąc to pod uwagę, można było ująć badany układ 5393—5405 Å z dokładnością, odpowiadającą pomiarom, zapomocą wzoru

$$r = 18340,3 - 0,008637 n^2; \quad (3)$$

dla prążka 18539,5 liczba $n = 108,028$.

Układ prążków 5357—5368 Å ująłem we wzór

$$r = 18740 - 0,00884 n^2; \quad (4)$$

dla prążka 18667,65 liczba $n = 90,48$.

Widzimy, że w tych dwóch ostatnich wzorach współczynniki przy n^2 mało różnią się od siebie.

W piątej kolumnie, tabl. I i II podane są wartości r , obliczone zapomocą wzorów (3) i (4).

Należy zaznaczyć, że częstości wspomnianych głowic λ 5364 i λ 5336 otrzymano w niniejszej pracy przez pomiary fotografii, uzyskanych zapomocą spektrografu o małej dyspersji.

TABLICA I.

Długości fal λ i liczby falowe ν układu prążków dziedziny widmowej 5393—5405 Å pasma o głowicy $\lambda = 5364,7$ ($\nu = 18640,3$).

λ	ν zmierzone	$\Delta\nu$	n	ν obliczone	$\Delta\nu$
5404,51	18503,11		126,028	18503,11	
5403,90	18505,20	2,09	125,028	18505,28	2,17
5403,34	18507,11	1,91	124,028	18507,43	2,15
5402,65	18509,48	2,37	123,028	18509,57	2,14
5402,10	18511,36	1,88	122,028	18511,68	2,11
5401,38	18513,83	2,47	121,028	18513,78	2,10
5400,70	18515,89	2,06	120,028	18515,87	2,09
5400,25	18517,70	1,81	119,028	18517,93	2,06
5399,61	18519,90	2,20	118,028	18519,98	2,05
5399,01	18521,96	2,06	117,028	18522,01	2,03
5398,41	18524,01	2,05	116,028	18524,02	2,01
5397,85	18525,94	1,93	115,028	18526,02	2,00
5397,25	18527,99	2,05	114,028	18527,99	1,97
5396,63	18530,12	2,13	113,028	18529,96	1,97
5396,21	18531,57	1,45	112,028	18531,90	1,94
5395,65	18533,52	1,95	101,028	18533,83	1,93
5395,10	18535,38	1,86	110,028	18535,74	1,91
5394,54	18537,30	1,92	109,028	18537,63	1,89
5393,90	18539,50	2,20	108,028	18539,50	1,87

W. Kessel we wspomnianej pracy podaje odległości pomiędzy dwoma prążkami dwójek serji rezonansowej Te , wzbudzonej przez prążek rtęciowy λ 4358. Odległość ta wynosi $2,2 \text{ cm}^{-1}$. Prążek o większej częstości posiada większe natężenie. Ten właśnie prążek nakłada się na prążek rtęciowy λ 4358.

Moje pomiary częstości głowicy Te_2 w tej dziedzinie, otrzymane zapomocą spektrografu o dużej dyspersji, wskazują na istnienie tylko jednej głowicy, znajdującej się w pobliżu 4358 \AA od strony większych częstości. Odległość między prążkami w dwójkach Kessla jest o tyle mała, że możliwe jest tylko jedyne przypuszczenie, iż dwójka ta należy do pasma o wspomnianej głowicy.

Moje pomiary względnie dobrze wskazują różnicę częstości tej głowicy i prążka rtęciowego 4358; różnica ta wynosi $1,5 \text{ cm}^{-1}$.

TABLICA II.

Długości fal λ i liczby falowe ν układu prążków dziedziny widmowej 5357—5368 Å pasma o głowicy $\lambda = 5336,2$ ($\nu = 18740$).

λ	ν zmierzone	$\Delta\nu$	n	ν obliczone	$\Delta\nu$
5367,07	18632,13	1,78	110,48	18632,13	1,94
5366,56	18633,91	1,73	109,48	18634,07	1,93
5366,06	18635,64	1,92	108,48	18636,00	1,91
5365,49	18637,62	2,34	107,48	18637,91	1,89
5364,82	18639,96	2,08	106,48	18639,80	1,87
5364,22	18642,04	1,80	105,48	18641,67	1,86
5363,70	18643,84	1,91	104,48	18643,53	1,84
5363,14	18645,75	1,54	103,48	18645,37	1,82
5362,71	18647,29	1,38	102,48	18647,19	1,80
5362,34	18648,57	1,95	101,48	18648,99	1,78
5361,78	18650,52	1,74	100,48	18650,77	1,77
5361,28	18652,26	2,02	99,48	18652,54	1,75
5360,70	18654,28	1,74	98,48	18654,29	1,73
5360,20	18656,02	1,95	97,48	18656,02	1,72
5359,64	18657,97	1,63	96,48	18657,74	1,69
5359,17	18659,60	1,71	95,48	18659,43	1,68
5358,67	18661,31	1,50	94,48	18661,11	1,66
5358,25	18662,81	1,63	93,48	18662,77	1,65
5357,78	18664,44	1,71	92,48	18664,42	1,62
5357,29	18666,15	1,50	91,48	18666,04	1,61
5356,86	18667,65		90,48	18667,65	

Pasmo o głowicy $\nu = 22946$ można ująć w znany wzór przybliżony:

$$\nu = A + 2Bm + Cm^2,$$

gdzie $A' = 22946 = A - \frac{B^2}{C}$ jest częstością naszej głowicy, m — liczbą kwantową rotacyjną, a współczynnik przy m^2 nie powinien zbyt różnić się od współczynnika przy n^2 we wzorach (3) i (4). Ponieważ dwójka Kessla, jak wspomniałem przed chwilą, należy do tego pasma, więc odległość $\Delta\nu = 2,2 \text{ cm}^{-1}$ prążków tej dwójki, równa się

$$\Delta\nu = 2,2 \text{ cm}^{-1} = 4Bm, \quad (5)$$

gdzie m jest liczbą kwantową rotacyjną w stanie wzbudzonym, odpowiadającym prążkom naszej dwójki.

Dla częstości $\nu = 22944,5 \text{ cm}^{-1}$ silniejszego prążka mamy

$$22944,5 = \nu = A + 2Bm + Cm^2. \quad (6)$$

Ze wzorów (5) i (6) na mocy tego, że $A' = 22946$, $C = -0,0086$, otrzymujemy

$$B = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}, \quad m = 17. \quad (7)$$

B jest związane z momentem bezwładności cząsteczki Te_2 w stanie mniejszej energii. Z wartości B , jak wiadomo, otrzymujemy moment bezwładności cząsteczki Te_2 w stanie normalnym

$$J_{Te_2} = \frac{h}{8\pi^2 B} = 8,63 \cdot 10^{-38} \text{ gr. cm}^2.$$

Biorąc pod uwagę, że ciężar atomowy telluru jest bliski 127, mamy odległość d_{Te_2} między atomami w cząsteczce Te_2

$$d_{Te_2} = \sqrt{\frac{2J_{Te_2}}{m}} = 2,87 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Odległość ta mało różni się od odległości w stałym Te pomiędzy najbliższymi dwoma atomami, znalezionej zapomocą analizy roentgenowskiej¹⁾.

Naodwrot, przyjmując tę odległość za daną i opierając się na pomiarach dwójek Kesslera oraz wspomnianej głowicy $\nu = 22946$, znajdujemy $C = -0,0086$, co zgadza się wystarczająco z C , znalezionem z bezpośrednich pomiarów.

Wielkości C , J_{Te_2} i d_{Te_2} mało się różnią od odpowiednich wielkości dla jodu, otrzymanych przez A. Kratzera i E. Sudholt w pracy, cytowanej wyżej.

Za częstość prążka rtęciowego około λ 4358 przyjąłem 22944,5, częstość silniejszego prążka Kesslera utożsamilem z tą częstością. Częstość słabego prążka przyjąłem 22942,3.

Wszystko to było uzasadnione, gdyż względne częstości są lepiej wyznaczone i w pomiarach Kesslera i w moich.

Również z prostych rozumowań wynika, że częstość jednego z prążków wspomnianej dwójki mało się różni od częstości prążka wzbudzającego.

WYNIKI.

1. Znalezione serje regularnych prążków pochłaniania Te_2 w dziedzinach 5393—5405 Å i 5357—5368 Å.
2. Wyznaczono zbieżność wspomnianych prążków.

¹⁾ H. Geiger u. K. Scheel, Handb. d. Phys. XXVII, 333, 1927.

3. Wyznaczono z dokładnością do $0,2 \text{ cm}^{-1}$ częstość głowicy 22946 i stwierdzono, że dwójka zasadnicza *W. Kessler* należy do tej głowicy.
4. Wyznaczono moment bezwładności cząsteczki *Te₂* i odległość pomiędzy dwoma atomami tej cząsteczki. Odległość ta mało różni się od odpowiedniej odległości dla jodu, znalezionej przez *A. Kratzera* i *E. Sudholt*, i jest zbliżona do odległości między dwoma najbliższymi atomami w siatce krystalicznej *Te* w stanie stałym, wyznaczonej za pomocą analizy roentgenowskiej.

Panu Profesorowi Dr. Stefanowi Pieńkowskiemu składam podziękowanie za kierownictwo i cenne rady, których mi udzielał.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 21 marca 1930.

S. Szczeniowski.

Ruch elektronu w obustronnie ograniczonej warstwie pola elektrostatycznego (część I).

The motion of electrons in a homogeneous electrostatic field bounded on both sides (part I).

S u m m a r y.

In the present paper it is supposed that a plane parallel electron wave passes through a layer of homogeneous electrostatic field directed parallel to the direction of motion of the electrons. The motion of the electrons is considered from the point of view of the wave mechanics.

The intensity of the electrostatic field is equal to F , the wave number of the incident electron wave is $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ and the difference of the potential on the boundaries of the layer is V (see fig. 1).

The motion of the electron waves is described by the Schrödinger equations (1), (2) and (3) of the text. On the planes $x = 0$ and $x = X$ there intervenes a reflection of the electron waves.

For $x < 0$ the corresponding solution of Eq. (1) can be written in the form (6), which represents the incident and the reflected waves. For $x > X$ there exists only the wave which has penetrated through the layer; it is given by the equation (7).

For $0 < x < X$ the equation (2) can be written in the form (8) if the new variable $t = (ak)^{2/3} \left(1 - \frac{x}{a}\right)$ is introduced. The solution of the equation (8) is

$$\psi = At^{1/2} C_{1/2} \left(\frac{2}{3} t^{3/2} \right) \quad (I)$$

where $C_{1/2}$ is a cylindrical harmonic of the order $1/2$. The conditions of the problem determine which one of the cylindrical harmonics of this order is to be used.

Two different cases are to be considered according to whether $U < W$ or $U > W$ (W is the initial energy of the electrons, U is their potential energy at the plane $x = X$).

In the case $U < W$ the kinetic energy of the electrons suffices for them to pass through the difference of potential V . There exists therefore a finite density of the electric current in the direction of the motion of the electrons. It can be shown that in this case the solution of the equation (2) is to be written in the form

$$\psi = A (ak)^{1/3} \sqrt{1 - \frac{x}{a}} \left\{ H_{1/3}^{(2)} \left[\frac{2ka}{3} \left(\sqrt{1 - \frac{x}{a}} \right)^3 \right] + \theta H_{1/3}^{(1)} \left[\frac{2ka}{3} \left(\sqrt{1 - \frac{x}{a}} \right)^3 \right] \right\} \quad (II)$$

where $H_{1/3}^{(1)}$ and $H_{1/3}^{(2)}$ are Hankel functions of the order $1/3$ and $H_{1/3}^{(2)}$ corresponds to the incident electron wave.

On the other hand in the case $U > W$ the difference of potential suffices to turn the incident electrons back and therefore the resultant current density is equal to zero. It follows that in this case the Schrödinger function is a real function of the argument. The variable t takes negative values for $x > a$, therefore in this region the argument of the cylindrical harmonic in the relation (I) becomes imaginary. The real cylindrical harmonics to be used for imaginary values iz of the argument are $K_n(z)$ and $I_n(z)$ ¹⁾. The Schrödinger function of the considered problem in the region $a < x < X$ is to be written therefore in the form

$$\psi = A (ak)^{1/3} \sqrt{\frac{x}{a} - 1} \left\{ K_{1/3} \left[\frac{2ak}{3} \left(\sqrt{\frac{x}{a} - 1} \right)^3 \right] + \theta I_{1/3} \left[\frac{2ak}{3} \left(\sqrt{\frac{x}{a} - 1} \right)^3 \right] \right\} \quad (III)$$

For $0 < x < a$ the analytic continuation of the function (3) is to be used. It appears to be of the form

$$\psi = A (ak)^{1/3} \frac{\pi}{2 \sin \frac{\pi}{3}} \sqrt{1 - \frac{x}{a}} \left\{ J_{1/3} \left[\frac{2ak}{3} \left(\sqrt{1 - \frac{x}{a}} \right)^3 \right] + \left(1 - \frac{2\theta}{\pi} \sin \frac{\pi}{3} \right) J_{1/3} \left[\frac{2ak}{3} \left(\sqrt{1 - \frac{x}{a}} \right)^3 \right] \right\} \quad (IV)$$

In the relations (III) and (IV) θ denotes a real constant.

The boundary conditions for the Schrödinger functions state that the function ψ itself and its first derivative taken in the direction of the

¹⁾ Whittaker and Watson, A course of modern analysis, Cambridge 1927, p. 372.

normal to the boundary are continuous at the boundary. The use of these conditions for the functions (6), (II) and (7) which correspond respectively to the regions $x < 0$, $0 < x < X$ and $x > X$ in the case $U < W$ permits to determine the values of the coefficients θ and Φ . It follows that the value of θ is given by

$$\theta = - \frac{H_{e_0}^{(2)}(Z_1) + i H_{e_1}^{(2)}(Z_1)}{H_{e_0}^{(1)}(Z_1) + i H_{e_1}^{(1)}(Z_1)} \left[Z_1 = \frac{4\pi a}{3\lambda} \left(\sqrt{1 - \frac{U}{W}} \right)^3 \right] \quad (V)$$

whereas that of Φ by

$$\frac{1 - \Phi}{1 + \Phi} = i \frac{H_{e_0}^{(2)}(Z_0) + \theta H_{e_1}^{(1)}(Z_0)}{H_{e_0}^{(1)}(Z_0) + \theta H_{e_1}^{(2)}(Z_0)}; \quad \left(Z_0 = \frac{4\pi a}{3} \right) \quad (VI)$$

The value of the current density in the direction of the x axis does not depend upon the value of x . In the region $x < 0$ it can be computed easily and appears to be of the form

$$S_x = - \frac{e}{m} \frac{h}{\lambda} a_i^2 (1 - \Phi \Phi^*) \quad (VII)$$

which shows that it can be considered as the algebraic sum of the incident current $-\frac{e}{m} \frac{h}{\lambda} a_i^2$ and the reflected current $-\Phi \Phi^* \frac{e}{m} \frac{h}{\lambda} a_i^2$. Therefore $\Phi \Phi^*$ can be interpreted as the reflection coefficient for the electron waves in the considered problem.

The value of $\Phi \Phi^*$ is a rather complicated function of the parameters Z_1 and Z_0 or $\frac{a}{\lambda}$ and $\frac{U}{W}$. For values of Z_1 and Z_0 larger than 10 the cylindrical harmonics in the formulas (VI) and (VII) can be replaced by their asymptotic series expansions; this leads for $\Phi \Phi^*$ to the formula

$$\Phi \Phi^* = \frac{1}{144} \left\{ \frac{1}{Z_1^2} + \frac{1}{Z_0^2} - \frac{2 \cos 2(Z_0 - Z_1)}{Z_0 Z_1} + \frac{17 \sin 2(Z_0 - Z_1)}{18 Z_0 Z_1} \left(\frac{1}{Z_1} - \frac{1}{Z_0} \right) \right\} \quad (VIII)$$

The discussion of this formula shows that if the values of $\frac{a}{\lambda}$ or $\frac{U}{W}$ grow, the value of $\Phi \Phi^*$ passes through a series of maxima and minima, except when the value of $\frac{U}{W}$ is very near 1. These maxima and minima can be interpreted as corresponding to constructive and destructive interference of the electron waves reflected at both the limiting planes of the layer of field.

The considered case corresponds to the passing of a plane light wave through a plane parallel layer of a medium with a continuously varying refractive index. The maxima and minima could be observed only if it were possible to use layers of electrostatic fields $10^{-5} - 10^{-4}$ cm thick.

For values of Z_1 and Z_0 less than 10 the values of $\Phi\Phi^*$ can be computed directly with the aid of tables given by D i n n i k and W a t s o n (see the text). The results are given in the Table I. In this case the maxima and minima of $\Phi\Phi^*$ appear too and are quite pronounced.

For very small values of Z_1 which correspond to $\frac{U}{W}$ nearly equal to 1 the ordinary series expansions of the B e s s e l functions can be used and so in this region the value of $\Phi\Phi^*$ is represented by the formula

$$\Phi\Phi^* = 1 - 4\pi^{3/2} V^{3/2} \frac{\left(\frac{a}{\lambda}\right)^{3/2}}{\Gamma^2\left(\frac{3}{2}\right)} \sqrt{1 - \frac{U}{W}}. \quad (IX)$$

Similar considerations can be made in the case $U > W$ on the basis of the formulas (3) and (4). It follows that in this case $\Phi\Phi^* = 1$ which corresponds to a total reflection of the electron waves at the layer. However, there is a finite charge density in the region $x > a$; this density is given by the formulas

$$\psi\psi^* \sim \frac{\frac{8\pi a}{3\lambda} \left(\sqrt{\frac{x}{a} - 1}\right)^3}{\left(\frac{\lambda}{a}\right)^{3/2} e} \quad (X)$$

and

$$\psi\psi^* \sim e \frac{\sqrt{\frac{x}{a} - 1}}{\frac{4\pi x}{\lambda} \sqrt{\frac{U}{W} - 1}} \quad (XI)$$

The above formulas show that the value of the charge density falls off very rapidly with the increase of the distance from the plane $x = a$.

In the region $x > a$ the kinetic energy of the electrons is negative in contradiction with the usual statements of mechanics. This apparent paradox can be explained on the basis of the uncertainty principle of H e i s e n b e r g. It is to be taken into account that the position and the momentum of the electron cannot both be exactly known at the same instant; this leads to a finite probability for finding the electron in the region $x > a$. Moreover, if by any actual experiment the existence of an electron in the region $x > a$ is ascertained one cannot avoid to give to the electron sufficient amount of energy to make the value of his kinetic energy positive.

The author wishes to express his thanks to Dr. C. Eckart of the Ryerson Laboratory, University of Chicago, for kindly going through the calculations and to the International Education Board for the granting of a fellowship.

The manuscript received March 22-nd, 1930.

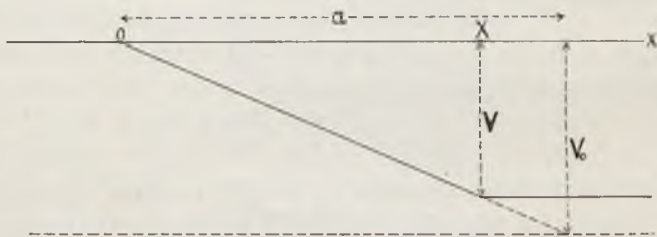
§ 1. Postać funkcji Schrödingera ψ , odpowiadająca warunkom zagadnienia.

Ruch elektronu w jednostronnie ograniczonym jednorodnym polu elektrostatycznym był rozpatrywany szczegółowo z punktu widzenia mechaniki falowej przez G. Breita¹⁾, w którego wyliczenia wkraśl się jednak błąd, zmieniający znacznie wyniki, oraz przez autora niniejszej pracy²⁾.

W ścisłym związku z zagadnieniem powyższym pozostaje sprawa ruchu elektronu w obustronnie ograniczonym polu elektrostatycznym jednorodnym. Zagadnienie to rozpatrywane jest w artykule niniejszym.

Celem uproszczenia rachunków ograniczymy się do jednego wymiaru, a więc przypuścimy, że mamy do czynienia z płaską falą elektronową, biegnącą w kierunku dodatnim osi x . Elektrony posiadają energję W , odpowiadającą różnicy potencjałów V_0 . Pomiędzy $x = 0$ a $x = X$ elektrony przebywają warstwę jednorodnego pola elektrostatycznego, o natężeniu F , zwróconego w dodatnim kierunku osi x (p. rys. 1). Dla $x < 0$ i dla $x > X$ natężenie pola staje się równem zero, lecz dla $x > X$ energja potencjalna elektronów jest równa

$$U = e F X = e V$$



Rys. 1.

W warunkach tych fale elektronowe ulegają częściowym odbiciom na płaszczyznach granicznych $x = 0$ i $x = X$ tak, że część ich tylko przenika do obszaru $x > X$.

¹⁾ G. Breit, Phys. Rev. 32, 273, 1928.

²⁾ S. Szczeniowski, Spr. i Pr. P. T. F., IV, 281, 1929.

Ruch elektronów jest przedstawiony przez trzy równania Schrödingera:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0, \quad (0 < x), \quad (1)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2 \left(1 - \frac{x}{a}\right) \psi = 0, \quad (0 < x < X), \quad (2)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2 \left(1 - \frac{U}{W}\right) \psi = 0, \quad (x > X). \quad (3)$$

W równaniach powyższych użyto następujących oznaczeń

$$k^2 = \frac{2\pi^2 m W}{h^2}, \quad (4)$$

$$a = \frac{W}{Fe}. \quad (5)$$

Jak widzimy ze związku (5), a jest to spółrzędna punktu, w którym energia potencjalna elektronu w naszym polu elektrostatycznym byłaby równa początkowej energii kinetycznej; w tym zatem punkcie elektron zostałby zatrzymany przez pole, o ile nie urywałoby się ono nagle w punkcie $x = X$.

Z założeń naszych wynika, że w obszarze $x < 0$ istnieje prócz padającej fali elektronowej i fala odbita tak, że odpowiednia całka równania (1) wyraża się wzorem

$$\psi = a_i (e^{ikx} + \Phi e^{-ikx}), \quad (6)$$

gdzie a_i jest spółczynnikami stałym, Φ — spółczynnikami odbicia fal elektronowych, zaś e^{ikx} odpowiada fali, biegnącej w dodatnim kierunku osi x .

W obszarze $x > X$ mamy jedynie do czynienia z falą elektronową, która przeszła poprzez warstwę pola. Wobec tego odpowiednia całka równania (3) może być napisana w postaci

$$\psi = B e^{ikx} \sqrt{1 - \frac{U}{W}}, \quad (7)$$

przyczem pierwiastek kwadratowy w wykładniku winien być wzięty ze znakiem $+$. W związku z tem dla $U > W$ równanie (7) przybiera postać

$$\psi = B e^{-kx} \sqrt{\frac{U}{W} - 1}. \quad (7')$$

O ile wprowadzimy nową zmienną $t = (ak)^{2/3} \left(1 - \frac{x}{a}\right)$, wówczas równanie (2) może być napisane w postaci

$$\frac{d^2\psi}{dt^2} + t\psi = 0. \quad (8)$$

Jak wiadomo, całką ogólną tego równania jest

$$\psi = At^{1/3} C_{1/3} \left(\frac{2}{3} t^{3/2} \right), \quad (9)$$

gdzie $C_{1/3}$ oznacza funkcję harmoniczną cylindryczną rzędu $1/3$.

Przypominamy, że funkcją harmoniczną cylindryczną rzędu n nazywamy całkę ogólną równania różniczkowego Bessla o parametrze n . Wynika stąd, że funkcja taka może być wyrażona przez liniową kombinację całek szczególnych tego równania, czyli zwykłych funkcji Bessla.

Funkcje Bessla, tworzące układ podstawowy całek równania Bessla o parametrze n , oznaczane są przez $J_n(x)$ i $J_{-n}(x)$. W przypadku obecnym zatem stosować będziemy funkcje $J_{1/3} \left(\frac{2}{3} t^{3/2} \right)$ i $J_{-1/3} \left(\frac{2}{3} t^{3/2} \right)$

Jednakże, jak się okazuje, rachunki ulegają znacznemu uproszczeniu przez wprowadzenie t. zw. funkcji Hankela, które w danym przypadku wyrażają się wzorami¹⁾.

$$H_{1/3}^{(1)} \left(\frac{2}{3} t^{3/2} \right) = \frac{J_{-1/3} \left(\frac{2}{3} t^{3/2} \right) - e^{-\frac{\pi i}{3}} J_{1/3} \left(\frac{2}{3} t^{3/2} \right)}{i \sin \frac{\pi}{3}}; \quad (10)$$

$$H_{1/3}^{(2)} \left(\frac{2}{3} t^{3/2} \right) = \frac{J_{-1/3} \left(\frac{2}{3} t^{3/2} \right) - e^{\frac{\pi i}{3}} J_{1/3} \left(\frac{2}{3} t^{3/2} \right)}{-i \sin \frac{\pi}{3}}. \quad (10')$$

Dla rzeczywistych wartości argumentu funkcje $H_n^{(1)}(x)$ i $H_n^{(2)}(x)$ są zespolone sprzężone. Funkcje te tworzą również podstawowy układ całek równania Bessla.

Gdy argument funkcji Bessla przyjmuje wartości czysto urojone, wówczas staje się korzystnym wprowadzenie innego jeszcze podstawowego układu całek, które w przypadku równania o parametrze n i argumentie iz są oznaczane zwykle przez $I_n(z)$ oraz $K_n(z)$. Obie te funkcje są rzeczywiste dla rzeczywistych wartości z . Dla z dążącego do nieskończoności $K_n(z)$ dąży do zera, zaś $I_n(z)$ rośnie nieograniczenie.

W dalszych rachunkach zachodzić będzie potrzeba stosowania związków rekurencyjnych dla funkcji Bessla. Związki te dla używanych tutaj funkcji rzędu $1/3$ mają postać następującą²⁾

$$z J'_{1/3}(z) + \frac{1}{3} J_{1/3}(z) = z J_{-2/3}(z), \quad (11)$$

¹⁾ G. Watson, A treatise on the theory of Bessel functions, Cambridge 1922, str. 73.

²⁾ S. Watson, l. c. str. 45, 74, 79.

$$z J'_{-\nu_s}(z) + \frac{1}{3} J_{-\nu_s}(z) = -z J_{\nu_s}(z), \quad (11')$$

$$z \frac{d H_{\nu_s}^{(2)}(z)}{dz} + \frac{1}{3} H_{\nu_s}^{(2)}(z) = z H_{-\nu_s}^{(2)}(z), \quad (12)$$

$$z \frac{d H_{\nu_s}^{(1)}(z)}{dz} + \frac{1}{3} H_{\nu_s}^{(1)}(z) = z H_{-\nu_s}^{(1)}(z), \quad (12')$$

$$z I'_{\nu_s}(z) + \frac{1}{3} I_{\nu_s}(z) = z I_{-\nu_s}(z), \quad (13)$$

$$z K'_{\nu_s}(z) + \frac{1}{3} K_{\nu_s}(z) = -z K_{-\nu_s}(z). \quad (14)$$

W równaniu (8) możemy wyróżnić dwa przypadki, zależnie od tego czy U jest mniejsze czy też większe od W .

W pierwszym przypadku energia kinetyczna elektronów wystarcza do przebycia różnicy potencjałów a zatem wzdłuż osi x płynie prąd o zwrocie ujemnym, odpowiadający strumieniowi elektronów, poruszających się w kierunku przeciwnym. Można łatwo wykazać, że strumień taki jest w obszarze $0 < x < X$ dany przez następującą funkcję Schrödingera

$$\psi = A (ak)^{\nu_s} \sqrt{1 - \frac{x}{a}} H_{\nu_s}^{(2)} \left[\frac{2}{3} ak \left(\sqrt{1 - \frac{x}{a}} \right)^3 \right]. \quad (15)$$

Celem dowiedzenia, że wyrażenie powyższe odpowiada strumieniowi elektronów, płynących w dodatnim kierunku osi x , oprzemy się na falowym wyrażeniu na gęstość prądu

$$S_x = \frac{e}{m} \frac{h}{4\pi i} \left(\psi \frac{d\psi^*}{dx} - \psi^* \frac{d\psi}{dx} \right) \quad (16)$$

i na następujących związkach dla funkcji Bessla

$$H_{\nu_s}^{(2)}(z) = J_{\nu_s}(z) - i Y_{\nu_s}(z) \quad (17)$$

($Y_{\nu_s}(z)$ jest funkcją Neumanna, czyli t. zw. funkcją Bessla drugiego rodzaju) oraz

$$J_{\nu_s}(z) Y'_{\nu_s}(z) - J'_{\nu_s}(z) Y_{\nu_s}(z) = \frac{2}{nz}. \quad (18)$$

Biorąc pod uwagę związki (17) i (18) znajdujemy, że

$$S_x = -A^2 \frac{3eh}{2\pi am} (ak)^{2\nu_s}. \quad (16')$$

Wyrażenie powyższe wskazuje, że prąd, odpowiadający funkcji falowej (15), płynie w ujemnym kierunku osi x , a więc zgodnie z naszymi założeniami.

Analogiczne rozumowanie wykazuje, że funkcja falowa

$$t^{1/2} H_{3/2}^{(2)}\left(\frac{2}{3}t^{3/2}\right)$$

odpowiada prądowi, płynącemu w dodatnim kierunku osi x , a zatem strumieniowi elektronów, płynących w kierunku przeciwnym.

Z rozważań powyższych wynika, że w obszarze $0 < x < X$ całka równania (2), odpowiadająca warunkom zagadnienia, w przypadku $U < W$ wyraża się wzorem

$$\psi = A(ak)^{1/2} \sqrt{1 - \frac{x}{a}} \left\{ H_{3/2}^{(2)} \left[\frac{2ka}{3} \left(\sqrt{1 - \frac{x}{a}} \right)^3 \right] + \theta H_{3/2}^{(1)} \left[\frac{2ka}{3} \left(\sqrt{1 - \frac{x}{a}} \right)^3 \right] \right\}, \quad (19)$$

w którym θ oznacza stały współczynnik. Wartość tego współczynnika wyznaczymy poniżej.

Jeżeli jednak $U > W$, a zatem różnica potencjałów w warstwie wystarcza do zawrócenia elektronów, wówczas jest rzeczą oczywistą, że wypadkowe natężenie prądu w kierunku osi x jest równe zero. Z wyrażenia (16) na gęstość prądu wynika wówczas, że funkcja ψ musi być rzeczywistą funkcją argumentu. Związek wprowadzający zmienną t wskazuje nam, że w obszarze, gdzie $U > W$, czyli $x > a$, wartości t stają się ujemne, a zatem argument funkcji cylindrycznej w całce ogólnej (9) staje się czysto urojony. Wobec tego, w związku z wyżej powiedzianem, w obszarze, gdzie $t < 0$, nadające się do naszych celów całki równania (8) dane są przez wyrażenia

$$\sigma^{1/2} \left(I_{3/2} \frac{2}{3} \sigma^{3/2} \right) \quad (20)$$

oraz

$$\sigma^{1/2} K_{3/2} \left(\frac{2}{3} \sigma^{3/2} \right), \quad (\sigma = -t). \quad (21)$$

Dla wartości $t > 0$ należy użyć analitycznych przedłużeń wyrażeń powyższych. Nicholson¹⁾, który badał całki równania, wykazał, że analitycznym przedłużeniem wyrażenia (20) jest

$$-t^{1/2} J_{3/2} \left(\frac{2}{3} t^{3/2} \right), \quad (20')$$

zaś analitycznym przedłużeniem wyrażenia (21) jest

$$\frac{\pi}{2 \sin \frac{\pi}{3}} t^{1/2} \left[J_{3/2} \left(\frac{2}{3} t^{3/2} \right) + J_{-3/2} \left(\frac{2}{3} t^{3/2} \right) \right]. \quad (21')$$

Inny dowód tego został podany przez autora w cytowanej już pracy.

¹⁾ Nicholson, Phil. Mag., VI, 18, 6, 1909.

Gdyby pole elektrostatyczne rozciągało się nieograniczenie w dodatnim kierunku osi x , wówczas właściwą całką równania (8) dla $t < x$ byłoby wyrażenie (21), które dąży do zera, gdy σ dąży do ∞ . W rozpatrywanym obecnie przypadku, aby uwzględnić wpływ ograniczenia pola płaszczyzną $x = X$, funkcję falową dla $t < 0$ czyli $a < x < X$ napiszemy w postaci

$$\psi = A (ak)^{1/2} \sqrt{\frac{x}{a} - 1} \left\{ K_{1/2} \left[\frac{2}{3} ak \left(\sqrt{\frac{x}{a} - 1} \right)^3 \right] + \theta I_{1/2} \left[\frac{2}{3} ak \left(\sqrt{\frac{x}{a} - 1} \right)^3 \right] \right\}, \quad (22)$$

wobec tego zaś dla $0 < x < a$ otrzymamy

$$\psi = A (ak)^{1/2} \frac{\pi}{2 \sin \frac{\pi}{3}} \sqrt{1 - \frac{x}{a}} \left\{ I_{1/2} \left[\frac{2ak}{3} \left(\sqrt{1 - \frac{x}{a}} \right)^3 \right] + \left(1 - \frac{2\theta}{\pi} \sin \frac{\pi}{3} \right) I_{1/2} \left[\frac{2ak}{3} \left(\sqrt{1 - \frac{x}{a}} \right)^3 \right] \right\}.$$

W wyrażeniach powyższych θ oznacza stały współczynnik rzeczywisty, którego wartość zostanie wyznaczona później.

§ 2. Wyznaczenie wartości współczynnika Φ dla przypadku $U < W$.

Funkcja falowa ψ czyni zadość pewnym warunkom ciągłości na płaszczyznach, ograniczających pole. Warunki te orzekają, że zarówno sama funkcja ψ jak i jej pochodna, wzięta w kierunku normalnym do powierzchni granicznej, są ciągłe przy przejściu przez tę powierzchnię. W rozpatrywanym przez nas przypadku warunki te zatem sprowadziłyby się do związków

$$\psi_{(1)} = \psi_{(2)} \quad (23)$$

oraz

$$\left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{(1)} = \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{(2)}, \quad (23')$$

gdzie przez wskaźniki (1) i (2) są wyróżnione wartości funkcji po dwu stronach powierzchni granicznej.

Warunki (23) i (23') w związku z wyrażeniami (6), (7) i (19) prowadzą do następujących zależności:

dla $x = 0$

$$a_1(1 + \Phi) = A \left(\frac{2\pi a}{\lambda} \right)^{1/2} \left\{ H_{1/2}^{(2)} \left(\frac{4\pi a}{3\lambda} \right) + \theta H_{1/2}^{(1)} \left(\frac{4\pi a}{3\lambda} \right) \right\}, \quad (24)$$

$$\frac{2\pi i}{\lambda} a_i (1 - \Phi) = -\frac{A}{2a} \left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)^{1/2} \left\{ H_{1/2}^{(2)}\left(\frac{4\pi a}{3\lambda}\right) + \theta H_{1/2}^{(1)}\left(\frac{4\pi a}{3\lambda}\right) \right\} -$$

$$-\frac{2\pi A}{\lambda} \left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)^{1/2} \left\{ H_{1/2}^{(2)'}\left(\frac{4\pi a}{3\lambda}\right) + \theta H_{1/2}^{(1)'}\left(\frac{4\pi a}{3\lambda}\right) \right\}, \quad (24')$$

gdzie $\lambda = \frac{2\pi}{k}$, oraz analogicznie dla $x = X$

$$Be^{2\pi i \frac{x}{\lambda}} \sqrt{1 - \frac{U}{W}} = A \left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)^{1/2} \sqrt{1 - \frac{U}{W}} \left\{ H_{1/2}^{(2)} \left[\frac{4\pi a}{3\lambda} \left(\sqrt{1 - \frac{U}{W}} \right)^3 \right] \right.$$

$$\left. + \theta H_{1/2}^{(1)} \left[\frac{4\pi a}{3\lambda} \left(\sqrt{1 - \frac{U}{W}} \right)^3 \right] \right\}, \quad (25)$$

$$B \frac{2\pi i}{\lambda} \sqrt{1 - \frac{U}{W}} e^{\frac{2\pi i X}{\lambda}} \sqrt{1 - \frac{U}{W}} = -\frac{A}{2a} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{U}{W}}} \left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)^{1/2}$$

$$\left\{ H_{1/2}^{(2)} \left[\frac{4\pi a}{3\lambda} \left(\sqrt{1 - \frac{U}{W}} \right)^3 \right] + \theta H_{1/2}^{(1)} \left[\frac{4\pi a}{3\lambda} \left(\sqrt{1 - \frac{U}{W}} \right)^3 \right] \right\}$$

$$- A \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)^{1/2} \left(-\frac{U}{W}\right) \left\{ H_{1/2}^{(2)'} \left[\frac{4\pi a}{3\lambda} \left(\sqrt{1 - \frac{U}{W}} \right)^3 \right] + \right.$$

$$\left. + \theta H_{1/2}^{(1)'} \left[\frac{4\pi a}{3\lambda} \left(\sqrt{1 - \frac{U}{W}} \right)^3 \right] \right\}. \quad (25')$$

W równaniach powyższych akcent przy funkcji użyty jest do oznaczenia pochodnej względem argumentu.

Równania (25) i (25') pozwalają wyznaczyć wartość θ . Jeżeli mianowicie podzielimy (25') przez (25), wówczas znajdujemy

$$\frac{2\pi i}{\lambda} \sqrt{1 - \frac{U}{W}} = -\frac{1}{2a} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{U}{W}}} - \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{1 - \frac{U}{W}}$$

$$\frac{H_{1/2}^{(2)'} \left[\frac{4\pi a}{3\lambda} \left(\sqrt{1 - \frac{U}{W}} \right)^3 \right] + \theta H_{1/2}^{(1)'} \left[\frac{4\pi a}{3\lambda} \left(\sqrt{1 - \frac{U}{W}} \right)^3 \right]}{H_{1/2}^{(2)} \left[\frac{4\pi a}{3\lambda} \left(\sqrt{1 - \frac{U}{W}} \right)^3 \right] + \theta H_{1/2}^{(1)} \left[\frac{4\pi a}{3\lambda} \left(\sqrt{1 - \frac{U}{W}} \right)^3 \right]} \quad (26)$$

Stosując związki rekurencyjne (12) i (12'), otrzymujemy

$$\frac{H_{1/3}^{(2)'}(Z_1) + \theta H_{1/3}^{(1)'}(Z_1)}{H_{1/3}^{(2)}(Z_1) + \theta H_{1/3}^{(1)}(Z_1)} = -\frac{\lambda}{4\pi a \left(\sqrt{1 - \frac{U}{W}} \right)^3} + \frac{H_{2/3}^{(2)}(Z_1) + \theta H_{2/3}^{(1)}(Z_1)}{H_{1/3}^{(2)}(Z_1) + \theta H_{1/3}^{(1)}(Z_1)}$$

$$\text{gdzie } Z_1 = \frac{4\pi a}{3^2} \left(\sqrt{1 - \frac{U}{W}} \right)^3. \quad (27)$$

Ze względu na związek powyższy mamy ostatecznie

$$\theta = -\frac{H_{2/3}^{(2)}(Z_1) + i H_{1/3}^{(2)}(Z_1)}{H_{2/3}^{(1)}(Z_1) + i H_{1/3}^{(1)}(Z_1)}. \quad (28)$$

Zupełnie analogicznie możemy wyznaczyć wartość Φ , wychodząc z równań (24) i (24'). Znajdujemy w ten sposób, że

$$\frac{2\pi i \Gamma - \Phi}{\lambda \Gamma + \Phi} = -\frac{\Gamma}{2a} - \frac{2\pi i H_{1/3}^{(2)'}(Z_0) + \theta H_{1/3}^{(1)'}(Z_0)}{\lambda H_{1/3}^{(2)}(Z_0) + \theta H_{1/3}^{(1)}(Z_0)}, \quad \text{gdzie } Z_0 = \frac{4\pi a}{3\lambda}. \quad (29)$$

Ze względu na zależności rekurencyjne (12) i (12') otrzymujemy w podobny, jak poprzednio sposób, że

$$\frac{\Gamma - \Phi}{\Gamma + \Phi} = i \frac{H_{2/3}^{(2)}(Z_0) + \theta H_{2/3}^{(1)}(Z_0)}{H_{1/3}^{(2)}(Z_0) + \theta H_{1/3}^{(1)}(Z_0)} = iK, \quad (30)$$

stąd zaś ostatecznie

$$\Phi = \frac{\Gamma - iK}{\Gamma + iK}. \quad (31)$$

Znając wartości Φ i θ , możemy obliczyć z łatwością stosunki $\frac{A}{a_i}$ oraz $\frac{B}{A}$ przy pomocy równań (24) i (25).

Jesteśmy teraz w stanie znaleźć stosunek natężeń fal elektronowych padającej i odbitej. Obliczymy w tym celu przedewszystkiem gęstość prądu S_x . Jak wykazał Born¹⁾, gęstość ta przy naszych założeniach jest niezależna od x ; wobec tego wystarczy obliczyć ją dla $x < 0$, gdzie rachunki są bardzo proste. Znajdujemy wówczas

$$S_x = -\frac{e\hbar}{m\lambda} a_i^2 (\Gamma - \Phi\Phi^*). \quad (32)$$

Wyrażenie powyższe jest sumą dwu składników; pierwszy z nich odpowiada fali padającej, drugi zaś fali odbitej. Wynika stąd, że szukany stosunek natężeń fali odbitej i padającej jest równy $\Phi\Phi^*$.

¹⁾ Born, Zeits. für Phys., 38, 811, 1927.

Wartość tego stosunku jest funkcją parametrów Z_0 i Z_1 , czyli $\frac{4\pi a}{3\lambda}$ oraz $\frac{4\pi a}{3\lambda} \left(\sqrt{1 - \frac{U}{W}}\right)^3$. Wartości tych parametrów zależą z kolei od liczb oderwanych $\frac{a}{\lambda}$ oraz $\frac{U}{W}$, które charakteryzują w zupełności stosunki.

Jest rzeczą interesującą bliższe zbadanie zależności wartości $\Phi\Phi^*$ od wartości $\frac{a}{\lambda}$ i $\frac{U}{W}$. O ile wartości Z_0 i Z_1 są przynajmniej rzędu 10 lub większe, możemy funkcje H a n k e l a, występujące w wyrażeniach (28) i (30), zastąpić przez kilka pierwszych wyrazów ich rozwinięć asymptotycznych. Jak wynika z określeń Z_0 i Z_1 zachodzi to wówczas, gdy $\frac{a}{\lambda}$ jest większe od dwu, zaś $\frac{U}{W}$ nie jest zbyt bliskie jedności. Pierwszy warunek orzeka, że $a = r\lambda$ gdzie $r > 2$. Ponieważ $a = \frac{W}{Fe}$, zaś $\lambda = \frac{h}{2mW}$, więc, o ile wyrazimy potencjały w voltach, zaś natężenie pola w voltach na cm, warunek ten przybiera postać

$$F < \frac{\sqrt{6mcV_0^3}}{60h}, \quad \left(V_0 = \frac{W}{e}\right),$$

lub, po podstawieniu wartości liczbowych,

$$F < 5 \cdot 10^6 \sqrt{V_0^3 \frac{\text{volt}}{\text{cm}}}.$$

Jak widzimy zatem, nasz wzór asymptotyczny przestalby być słuszny jedynie dla pól o niesłychanie silnych natężeniach, jakich nie stosujemy w praktyce.

W tych warunkach możemy użyć następujących wzorów asymptotycznych¹⁾, opuszczając wyrazy rzędu niższego niż Z^{-2}

$$H_v^{(1)}(Z) = \left(\frac{2}{\pi Z}\right)^{1/2} e^{i\left(Z - \frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right)} \left\{ 1 - \frac{4v^2 - 1^2}{2^2 \cdot 1! 2iz} + \frac{(4v^2 - 1^2)(4v^2 - 3^2)}{2^4 \cdot 2! (2iZ)^2} + \dots \right\}, \quad (33)$$

$$H_v^{(2)}(Z) = \left(\frac{2}{\pi Z}\right)^{1/2} e^{-i\left(Z - \frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right)} \left\{ 1 - \frac{4v^2 - 1^2}{2^2 \cdot 1! 2iz} + \frac{(4v^2 - 1^2)(4v^2 - 3^2)}{2^4 \cdot 2! (2iZ)^2} + \dots \right\}. \quad (33')$$

¹⁾ G. Watson, l. c., str. 198.

Podstawiając wynikające z wzorów powyższych wartości przybliżone użytych przez nas funkcji H a n k e l a do wzoru (28), znajdujemy z tem samym przybliżeniem

$$\theta = e^{-2i \left(Z_1 + \frac{\pi}{12} \right)} \left(\frac{i}{12 Z_1} - \frac{408}{2 \cdot 72^2 \cdot Z_1^2} \right), \quad (34)$$

następnie zaś z wzorów (30) i (31)

$$\Phi = \frac{i}{12 Z_0} - \frac{1}{24 Z_0^2} - e^{2i(Z_0 - Z_1)} \left(\frac{i}{12 Z_1} - \frac{17}{432 Z_1^2} - \frac{1}{432 Z_0 Z_1} \right), \quad (35)$$

skąd

$$\Phi \Phi^* = \frac{1}{144} \left\{ \frac{1}{Z_1^2} + \frac{1}{Z_0^2} - \frac{2 \cos 2(Z_0 - Z_1)}{Z_0 Z_1} + \frac{17 \sin 2(Z_0 - Z_1)}{18 Z_0 Z_1} \left(\frac{1}{Z_1} - \frac{1}{Z_0} \right) \right\}. \quad (36)$$

Z postaci wzoru (36) widzimy, że ze zmianą wartości $\frac{a}{\lambda}$ lub $\frac{U}{W}$ natężenie wiązki odbitej przechodzi przez maxima i minima. Aby zbadać bliżej tę sprawę, znajdziemy pochodne cząstkowe $\Phi \Phi^*$ względem $\frac{a}{\lambda}$ i $\frac{U}{W}$.

Różniczkowanie wzoru (36) daje nam przy opuszczeniu wyrazów rzędu Z^{-4} i niższego

$$\frac{\partial (\Phi \Phi^*)}{\partial \left(\frac{a}{\lambda} \right)} = \frac{\pi}{108 Z_0^2 b^2} \left\{ 4b(1-b) \sin 2Z_0(1-b) - \frac{2}{Z_0} [1+b^2 - 2b \cos 2Z_0(1-b)] + \right. \\ \left. + \frac{34}{18 Z_0} (1-b)^2 \cos 2Z_0(1-b) \right\} \quad (37)$$

oraz

$$\frac{\partial \Phi \Phi^*}{\partial \left(\frac{U}{W} \right)} = \frac{\pi a \sqrt{1 - \frac{U}{W}}}{72 b \lambda Z_0} \left\{ -\frac{2}{b^2 Z_0^2} - \frac{4 \sin 2Z_0(1-b)}{Z_0} - \frac{2 \cos 2Z_0(1-b)}{b Z_0^2} - \right. \\ \left. - \frac{17 \cos 2Z_0(1-b)}{18 b^2 Z_0^2} + \frac{17 \cos 2Z_0(1-b)}{18 Z_0^2} \right\}; \left[b = \frac{Z_1}{Z_0} = \left(\sqrt{1 - \frac{U}{W}} \right)^3 \right]. \quad (38)$$

Z zależności (37) znajdujemy, że $\frac{\partial \Phi \Phi^*}{\partial \left(\frac{a}{\lambda} \right)} = 0$ o ile

$$\sin 2Z_0(1-b) = \frac{1+b^2 - 2b \cos 2Z_0(1-b)}{2b(1-b)Z_0} - \frac{17(1-b) \cos 2Z_0(1-b)}{18 \cdot 2b Z_0}. \quad (39)$$

Równanie powyższe ma zawsze rzeczywiste rozwiązania, gdy wartość absolutna jego prawej strony jest mniejsza od jedności, co z kolei jest pewne przy dostatecznie dużych wartościach Z_0 . Charakter wzoru wskazuje nam wówczas, że funkcja $\Phi \Phi^*$ ze zmianą wartości $\frac{a}{\lambda}$ przechodzi kolejno przez

maxima i minima. Odstęp dwu kolejnych maximów lub minimów jest w przybliżeniu dany przez

$$\frac{8}{3} \pi (1-b) \Delta\left(\frac{a}{\lambda}\right) = 2 \pi, \quad (40)$$

lub

$$\Delta\left(\frac{a}{\lambda}\right) = \frac{3}{4(1-b)}. \quad (40')$$

Jak można oszacować z równania (30), maxima i minima znikają, gdy wartość b staje się tak mała, że $2bZ_0$ staje się rzędu kilku setnych, lecz wówczas nasz wzór (36), który jest jedynie przybliżony, przestaje być słuszny, tak, że te maxima i minima istnieją w całym obszarze, gdzie wzór (36) może być stosowany.

Analogicznie ze związku (38) znajdujemy, że

$$\frac{\partial \Phi \Phi^*}{\partial \left(\frac{U}{W}\right)} = 0, \quad (41)$$

gdy

$$\begin{aligned} \sin 2Z_0(1-b) = & -\frac{1}{2b^2Z_0} - \frac{\cos 2Z_0(1-b)}{2bZ_0} - \frac{17 \cos 2Z_0(1-b)}{18 \cdot 4b^2Z_0} \\ & + \frac{17 \cos 2Z_0(1-b)}{18 \cdot 4Z_0}. \end{aligned} \quad (42)$$

Równanie powyższe nie posiada pierwiastków rzeczywistych, gdy wartość absolutna jego prawej strony jest większa od jedności, co, jak łatwo ocenić, ma przy naszych założeniach w przybliżeniu miejsce dla

$$b < \sqrt{\frac{1}{2Z_0}}.$$

Dla wartości $b > \sqrt{\frac{1}{2Z_0}}$ znajdujemy i w tym przypadku kolejne maxima i minima funkcji $\Phi \Phi^*$ przy zmianie wartości $\frac{U}{W}$, przy czem odstęp dwu sąsiednich maximów lub minimów jest dany w przybliżeniu przez

$$Z_0 \Delta \left[\left(\sqrt{1 - \frac{U}{W}} \right)^3 \right] = \pi. \quad (43)$$

Dla wartości Z_0 i Z_1 mniejszych od 10 wzory asymptotyczne (33) i (33') przestają się nadawać, gdyż należałoby wówczas brać pod uwagę więcej wyrazów, aby otrzymać dostateczny stopień przybliżenia. Korzystając jednak z tablic wartości funkcji Bessla rzędu $\frac{1}{3}$, podanych przez Dinnika¹⁾ i Watsona²⁾, możemy na podstawie wzorów (28) i (30) obliczyć bezpośrednio wartości $\Phi \Phi^*$ dla szeregu wartości Z_0 i Z_1 , czyli $\frac{a}{\lambda}$ i $\frac{U}{W}$. Wartości obliczone w ten sposób, przytoczone są w tablicy I.

¹⁾ Dinnik, Archiv für Math. u. Phys., 18, 337, 1911.

²⁾ G. Watson, l. c.

T a b l i c a I.

Wartości współczynnika odbicia $\Phi\Phi^*$ w zależności od wartości $\frac{4\pi a}{3\lambda}$ oraz $\frac{4\pi a}{3\lambda} \left(\sqrt{1 - \frac{U}{W}} \right)^2$.

$\frac{4\pi a}{3\lambda} \left(\sqrt{1 - \frac{U}{W}} \right)^2$	0,2	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4	2,8	3,2	3,6	4,0	4,4	5,2
0,2	0,000000												
0,4	0,022192	0,000000											
0,8	0,040116	0,013051	0,000000										
1,2	0,062465	0,028266	0,064322	0,000000									
1,6	0,062659	0,035012	0,010707	0,002184	0,000000								
2,0	0,053449	0,033056	0,014284	0,005816	0,001491	0,000000							
2,4	0,041345	0,025813	0,013574	0,008051	0,003065	0,000872	0,000000						
2,8	0,033477	0,018610	0,010211	0,007931	0,005235	0,002510	0,000623	0,000000					
3,2	0,033020	0,014979	0,007491	0,006667	0,005274	0,003700	0,001785	0,000467	0,000000				
3,6	0,039000	0,015756	0,004193	0,003585	0,004006	0,003700	0,002750	0,001592	0,000361	0,000000			
4,0	0,044888	0,019796	0,003367	0,001849	0,002291	0,002887	0,002854	0,002117	0,001660	0,000468	0,000000		
4,4	0,048803	0,025412	0,006413	0,001904	0,001118	0,001624	0,002191	0,002199	0,001689	0,001139	0,000235	0,000000	
5,2	0,045099	0,025096	0,009832	0,004620	0,001771	0,000568	0,000491	0,000929	0,001392	0,001548	0,001149	0,000131	0,000000

Jak widzimy z tablicy powyższej i w tym obszarze zmienności $\frac{a}{\lambda}$ i $\frac{U}{W}$ zaznaczają się wyraźnie maxima i minima funkcji $\Phi\Phi^*$.

Ciekawe jest jeszcze zachowanie się funkcji $\Phi\Phi^*$ dla wartości Z_1 bardzo bliskich zera. Ograniczmy się tu do dużych wartości Z_0 , gdyż nie zmieni to charakteru funkcji, a znacznie uprości rachunki. Możemy wówczas zastosować dla funkcji argumentu Z_0 we wzorze (30) rozwinięcia asymptotyczne (33) i (33'), ograniczając się jedynie do pierwszych wyrazów. Wówczas

$$iK = \frac{1 + \theta e^{2i\left(Z_0 + \frac{\pi}{12}\right)}}{1 - \theta e^{2i\left(Z_0 + \frac{\pi}{12}\right)}} \quad (44)$$

skąd

$$\Phi = -\theta e^{2i\left(Z_0 + \frac{\pi}{12}\right)}. \quad (45)$$

Dla obliczenia wartości θ możemy użyć zwykłych rozwinięć funkcji Bessla na szeregi potęgowe. Ograniczając się do pierwszych dwu wyrazów tych rozwinięć, znajdujemy

$$J_\nu(Z) = \left(\frac{1}{2}Z\right)^\nu \left\{ \frac{1}{\Gamma(\nu+1)} - \frac{\left(\frac{1}{2}Z\right)^2}{\Gamma(\nu+2)} + \dots \right\}. \quad (46)$$

Jasnym jest, że dla bardzo małych wartości Z możemy zaniedbać $I_{3/2}(Z)$ i $I_{5/2}(Z)$ wobec $I_{-1/2}(Z)$ oraz $I_{-3/2}(Z)$ i ograniczyć się do pierwszych wyrazów rozwinięć tych dwu ostatnich funkcji na szeregi. Na podstawie wzorów (10), (10') i (28) mamy

$$\theta = \frac{e^{-\frac{2\pi i}{3}} J_{3/2}(Z_1) + i J_{5/2}(Z_1)}{e^{\frac{2\pi i}{3}} J_{-3/2}(Z_1) + i J_{-1/2}(Z_1)} \quad (47)$$

skąd, przez zastosowanie rozwinięcia na szereg (46)

$$\theta = e^{-\frac{4\pi i}{3}} \left\{ 1 - \frac{1}{3} \left(\frac{Z_1}{2}\right)^{1/2} \frac{\Gamma(1/3)}{\Gamma(2/3)} \right\}. \quad (48)$$

Ponieważ

$$\Gamma\left(\frac{1}{3}\right) \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) = \frac{\pi}{\sin \frac{\pi}{3}} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}}. \quad (49)$$

więc ostatecznie

$$\theta = e^{-\frac{4\pi i}{3}} \left\{ 1 - \left(\frac{Z_1}{2} \right)^{1/3} \frac{2\pi}{I^2 \left(\frac{2}{3} \right)} \right\}, \quad (50)$$

skąd

$$\Phi = e^{2i \left(Z_0 - \frac{7\pi}{12} \right)} \left\{ 1 - \left(\frac{Z_1}{2} \right)^{1/3} \frac{2\pi}{I^2 \left(\frac{2}{3} \right)} \right\} \quad (51)$$

i wreszcie

$$\Phi\Phi^* = 1 - 4\pi^{2/3} \sqrt{\frac{2}{3} - \left(\frac{a}{I} \right)^{1/3}} \sqrt{1 - \frac{U}{W}}. \quad (52)$$

Związek powyższy stosuje się dla $Z_1 < \frac{1}{20}$. Widzimy, że w miarę zbliżania się wartości U do W , wartość $\Phi\Phi^*$ zdąża szybko do 1 i staje się równa jedności dla $U = W$.

§ 3. Wyznaczenie wartości współczynników Φ i θ dla $U > W$.

W przypadku tym, jak już znaleźliśmy poprzednio, w obszarze $0 < x < X$ odpowiednie dla naszego zagadnienia całki równania Schrödingera dane są przez wyrażenia (22) i (22').

Ze związków tych znajdujemy następujące warunki graniczne: dla $x = X$

$$Be^{\frac{2\pi X}{\lambda} \sqrt{\frac{U}{W} - 1}} = A \left(\frac{2\pi a}{\lambda} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{U}{W} - 1} \left\{ K_{1/2}(|Z_1|) + \theta I_{1/2}(|Z_1|) \right\}, \quad (53)$$

$$\begin{aligned} & - B \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{U}{W} - 1} e^{-\frac{2\pi x}{\lambda} \sqrt{\frac{U}{W} - 1}} \\ & = \frac{A}{2a} \sqrt{\frac{U}{W} - 1} \left(\frac{2\pi a}{\lambda} \right)^{1/2} \left\{ K_{1/2}(|Z_1|) + \theta I_{1/2}(|Z_1|) \right\} \quad (53') \\ & + \frac{A 2\pi}{\lambda} \left(\frac{U}{W} - 1 \right) \left(\frac{2\pi a}{\lambda} \right)^{1/2} \left\{ K'_{1/2}(|Z_1|) + \theta I'_{1/2}(|Z_1|) \right\} \end{aligned}$$

i dla $x = 0$

$$a_i (I + \Phi) = A \left(\frac{2\pi a}{\lambda} \right)^{1/2} \frac{\pi}{2 \sin \frac{\pi}{3}} \left\{ J_{1/2}(Z_0) + \left(I - \frac{2\theta \sin \frac{\pi}{3}}{\pi} \right) J_{3/2}(Z_0) \right\} \quad (54)$$

$$\frac{2\pi i a_i}{\lambda} (I - \Phi) = -A \left(\frac{2\pi a}{\lambda} \right)^{1/2} \frac{\pi}{2 \sin \frac{\pi}{3}} \left[\frac{I}{2a} \right] J_{1/2}(Z_0) \quad (54')$$

$$\left[\left(I - \frac{2\theta \sin \frac{\pi}{3}}{\pi} \right) J_{1/2}(Z_0) \right] + \frac{2\pi}{\lambda} \left[J_{3/2}(Z_0) + \left(I - \frac{2\theta \sin \frac{\pi}{3}}{\pi} \right) J'_{1/2}(Z_0) \right]$$

Dzieląc związek (53') przez (53), znajdujemy

$$-\frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{U}{W}} - I = \frac{I}{2a \left(\frac{U}{W} - 1 \right)} + \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{U}{W}} - I \frac{K'_{1/2}(|Z_1|) + \theta I'_{1/2}(|Z_1|)}{K_{1/2}(|Z_1|) + \theta I_{1/2}(|Z_1|)} \quad (55)$$

skąd, biorąc pod uwagę związki rekurencyjne (I3) i (I4)

$$\theta = \frac{K_{3/2}(|Z_1|) - K_{1/2}(|Z_1|)}{I_{1/2}(|Z_1|) + I_{3/2}(|Z_1|)} \quad (56)$$

Dla znalezienia wartości Φ , dzielimy (54') przez (54), skąd

$$\frac{2\pi i I - \Phi}{\lambda I + \Phi} = -\frac{I}{2a} \frac{J'_{3/2}(Z_0) + \left(I - \frac{2\theta \sin \frac{\pi}{3}}{\pi} \right) J'_{1/2}(Z_0)}{J_{1/2}(Z_0) + \left(I - \frac{2\theta \sin \frac{\pi}{3}}{\pi} \right) J_{3/2}(Z_0)} \quad (57)$$

a dalej dzięki zastosowaniu związków rekurencyjnych (II) i (II')

$$\frac{I - \Phi}{I + \Phi} = i \frac{\left(I - \frac{2\theta \sin \frac{\pi}{3}}{\pi} \right) J_{3/2}(Z_0) - J_{1/2}(Z_0)}{\left(I - \frac{2\theta \sin \frac{\pi}{3}}{\pi} \right) J_{1/2}(Z_0) + J_{3/2}(Z_0)} = i K_1 \quad (58)$$

i wreszcie

$$\Phi = \frac{I - i K_1}{I + i K_1} \quad (59)$$

Wartość θ jest rzeczywista i dzięki temu wartość K_1 również. Wobec tego w tym przypadku

$$\Phi \Phi^* = I,$$

a zatem wszystkie elektrony zostają zawrócone przez pole, jak się tego należało spodziewać.

Przy dużych wartościach $|Z_1|$, jakie zwykle napotykamy doświadczalnie ze względu na krótkość fal elektronowych, możemy zastosować dla $K_r(Z)$ i $I_r(Z)$ asymptotyczne rozwinięcia na szeregi. Rozwinięcia te, przytoczone przez Watsona¹⁾, są

$$K_r(Z) = \left(\frac{\pi}{2Z}\right)^{1/2} e^{-Z} \left\{ 1 + \frac{4r^2 - 1^2}{1! 8Z} + \frac{(4r^2 - 1^2)(4r^2 - 3^2)}{2! (8Z)^2} + \dots \right\}, \quad (60)$$

$$I_r(Z) = \frac{e^Z}{(2\pi Z)^{1/2}} \left\{ 1 - \frac{4r^2 - 1^2}{1! 8Z} + \frac{(4r^2 - 1^2)(4r^2 - 3^2)}{2! (8Z)^2} + \dots \right\}. \quad (60')$$

Stosując wzory powyższe, znajdujemy ze związku (56), że

$$\theta = \pi e^{-2|Z_1|} \frac{1}{12|Z_1|} \left(-\frac{17}{432|Z_1|^2} \right). \quad (61)$$

Ze względu na czynnik wykładniczy, wartość θ jest bardzo mała. Wobec tego składnik $\theta I_{1/3}(|Z|)$ w wyrażeniu (22), który jest rzędu wielkości

$$e^{-|Z_1|} - (|Z_1| - |Z|) \ll e^{-|Z_1|},$$

może być w pierwszym przybliżeniu pominięty.

Wyrażenie, dające nam wartość ψ , przyjmuje wówczas ze względu na wzór (60) postać

$$\psi = A \left| \frac{3}{\pi} \left(\frac{\lambda}{2\pi a} \right) \right| e^{-\frac{4\pi a}{3\lambda} \left(\sqrt{\frac{x}{a}} - 1 \right)^3} \frac{1}{\sqrt{\frac{x}{a} - 1}}, \quad (62)$$

skąd gęstość naboju

$$\psi \psi^* \propto \frac{\left(\frac{\lambda}{a} \right)^2 e^{-\frac{8\pi a}{3\lambda} \left(\sqrt{\frac{x}{a}} - 1 \right)^3}}{\sqrt{\frac{x}{a} - 1}}. \quad (63)$$

Wyrażenia (62) i (63) są prawdziwe dla $a < x < X$, lecz, w związku z opuszczeniem składnika $\theta I_{1/3}(|Z_1|)$ przestają być ważne w bezpośrednim sąsiedztwie $x = X$. Dla $x > X$ mamy, ze względu na wzór (7')

$$\psi \psi^* \propto e^{-\frac{4\pi x}{\lambda} \left| \frac{U}{W} - 1 \right|}. \quad (64)$$

¹⁾ G. Watson, l. c., str. 202.

Gęstość prądu w obecnie rozpatrywanym przypadku jest oczywiście równa zeru w całej przestrzeni.

§ 4. Dyskusja wyników.

Omówione wyżej maxima i minima natężenia wiązki odbitej, występujące ze zmianą $\frac{a}{\lambda}$ lub $\frac{U}{W}$, powstają dzięki wzmacniającej lub niszczącej interferencji fal elektronowych, odbitych od płaszczyzn granicznych pola. Należy jednak pamiętać, że długość fali elektronowej w polu elektrostatycznym nie jest stała, a zmienia się w sposób ciągły. Mamy tu zatem do czynienia ze zjawiskiem, analogicznym do przechodzenia fal świetlnych przez ograniczoną dwiema równoległymi płaszczyznami warstwę ośrodka, którego współczynnik załamania jest funkcją odległości od jednej ze ścianek płytki. Tem się tłumaczy dość złożony charakter całego zjawiska i mała przejrzystość wzorów (40) i (43) w porównaniu ze zwykłymi wzorami optyki.

Interferencje wspomniane byłyby jednak bardzo trudne do uchwycenia doświadczalnego, ze względu na krótkość fal elektronowych, z którymi możemy mieć do czynienia (elektronom o energii 1,5 v., a więc b. małej z punktu widzenia doświadczalnego, odpowiadają fale elektronowe o długości zaledwie 10 Å).

Opierając się na wzorach (40) i (43), możemy przeprowadzić dyskusję możliwości doświadczalnego wykazania wspomnianych maximów i minimów natężenia odbitej wiązki elektronowej.

Ponieważ

$$\lambda = \frac{12,2}{\sqrt{V_0}} 10^{-8},$$

możemy wzór (40) napisać w postaci

$$\frac{4a 10^6}{\sqrt{V_0}} \mathcal{A}(V_0) = \frac{3}{4(1-b)}$$

lub w przybliżeniu

$$a(1-b) 10^7 \mathcal{A} V_0 = 2 \sqrt{V_0}. \quad (65)$$

Najmniejsze dające się zastosować energie elektronowe są rzędu kilkadziesiąt woltów; w tych warunkach najmniejsza dająca się stwierdzić z pewnością zmiana potencjału jest rzędu 0,01 v. Wobec tego zależność (65) możemy napisać w postaci

$$a(1-b) \infty 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}. \quad (65')$$

Jeżeli przypuścimy, że wartość b jest bliska 0, a zatem, że $\frac{U}{W}$ jest rzędu j edności, wówczas z wzoru (65') wynika bezpośrednio, że a jest rzędu 10^{-4} ,

a ponieważ w tym przypadku $a = X$, więc $i X \approx 10^{-4}$. O ile natomiast, aby powiększyć wartość a przypuścimy, że $1 - b$ jest bardzo małe, to ponieważ wówczas w przybliżeniu $1 - b = \frac{3}{2} \frac{V}{V_0}$, znajdujemy $\frac{3}{2} \frac{V}{V_0} \frac{V_0}{F} = \frac{3}{2} X \approx 2 \cdot 10^{-4}$ cm.

Dla wykrycia zatem wahań natężenia wiązki odbitej elektronowej, związanych ze zmianami długości fal elektronowych, musielibyśmy brać pod uwagę warstwy grubości rzędu jednego mikrona, co jest praktycznie nieosiągalne.

Dyskusja wzoru (43) prowadzi do analogicznych wniosków. Wzór ten możemy napisać w postaci

$$\frac{4a \cdot 10^8}{12,2 \sqrt{V_0}} \sqrt{1 - \frac{V}{V_0}} \Delta V = 2. \quad (66)$$

I w tym zatem przypadku jest rzeczą korzystną brać pod uwagę elektrony powolne, gdyż w miarę wzrostu potencjału błąd potencjału rośnie proporcjonalnie. Biorąc oszacowania wartości V_0 i ΔV te same, co i w poprzednim przypadku, znajdujemy

$$3a \cdot 10^4 \sqrt{1 - \frac{V}{V_0}} \approx 2. \quad (67)$$

Najmniejsza dająca się dokładnie zmierzyć wartość $1 - \frac{V}{V_0}$ jest w warunkach doświadczenia rzędu 10^{-3} , a zatem otrzymujemy wartość a rzędu dziesięciu mikronów, czyli wynik zbliżony do poprzedniego.

W przypadku $U > W$ wzór (59) wykazuje, że zachodzi całkowite odbicie fal elektronowych od warstwy pola, tak, że $\psi\psi^*$ posiada stałe wartości τ . Jednakże, jak wynika z wzorów (63) i (64) istnieje dla elektronów skończone prawdopodobieństwo znajdowania się w obszarze $x > a$, gdzie ich energia kinetyczna przyjmuje wartość ujemną, co jest oczywiście niemożliwością z punktu widzenia mechaniki. Ten pozorny paradoks może być wyjaśniony na podstawie Heisenbergowskiej zasady nieoznaczoności.

Zasada ta wyraża się jak wiadomo wzorem $\Delta p \Delta q \approx h$, gdzie q oznacza uogólnioną spólrzędną, zaś p — odpowiadający jej pęd uogólniony. Iloczyn niepewności w spólrzędnej przez niepewność odpowiadającego jej pędu jest rzędu wielkości stałej Plancka.

Z zasady tej wynika, że nie jest rzeczą możliwą jednoczesna dokładna znajomość spólrzędnej elektronu i odpowiadającego jej pędu. Jeżeli przy pomocy jakiegoś doświadczenia udałoby się nam ustalić zupełnie dokładnie położenie elektronu w pewnej chwili, na przykład, że znajduje się on dokładnie w płaszczyźnie $x = a$, wówczas z zasady nieoznaczoności wynika, że jego pęd staje się zupełnie nieokreślony i wszelkie jego wartości stają się możliwe. Dokładniejsza dyskusja wykazałaby dla każdego określonego

doświadczenia, że dzieje się tak dzięki wprowadzeniu przez sam fakt obserwacji nie dającego się przewidzieć zakłócenia. Oczywiście istnieje wówczas skończone prawdopodobieństwo, że elektron posiada pęd wystarczający do przebycia naszej warstwy.

Odwrotnie, gdybyśmy przypuścili, że pewne doświadczenie pozwoliło nam zupełnie dokładnie określić wartość pędu elektronu, wówczas jego położenie staje się nieoznaczone i istnieje skończone prawdopodobieństwo, że elektron może być zaobserwowany w obszarze $x > a$. Podobna dyskusja dotyczy przypadków pośrednich, gdy zarówno pęd, jak i położenie elektronu, są znane z pewną niedokładnością.

Poza tem, jak było wskazane przez Heisenberga, jeżeli jakąkolwiek metodą doświadczalną staramy się wyznaczyć obecność elektronu w obszarze ujemnej wartości energii kinetycznej, wówczas jest rzeczą nie do uniknięcia udzielenie mu takiej ilości energii, że jego energia kinetyczna przybierze wartość dodatnią.

Związki (63) i (64) wskazują, że prawdopodobieństwo, iż elektron znajduje się w pewnym punkcie obszaru $x > a$ spada nadzwyczaj szybko w miarę oddalania się od płaszczyzny $x = a$. Praktycznie dostrzegalną gęstość naboju mamy jedynie w warstwie o grubości rzędu $a^{1/3} \lambda^{2/3}$. Przypomina to zupełnie stosunki energetyczne, towarzyszące pełnemu odbiciu fal elektromagnetycznych.

Dla $U < W$ wartość spólczynnika $\Phi\Phi^*$ jest bardzo mała. Tak naprz. dla $V_0 = 150$ v, czyli $\lambda = 1 \text{ \AA}$, $V = 100$ v i $F = 10^4 \frac{\text{volt}}{\text{cm}}$, tak, że $a = 0,1$ mm, mamy $\Phi\Phi^* \approx 10^{-14}$.

Jednakże w miarę zmniejszania wartości $\frac{a}{\lambda}$ oraz w miarę zbliżania się wartości stosunku $\frac{U}{W}$ do 1 wartość $\Phi\Phi^*$ szybko rośnie, jak to wynika z wzoru (52). Tak naprz. przy $V = 149,9$ v, zaś pozostałych danych tych samych, co i w przykładzie poprzednim, mamy $\Phi\Phi^* \approx 10^{-6}$.

Na zakończenie pragnę wyrazić podziękowanie p. Dr. C. Eckartowi z Ryerson Laboratory, University of Chicago, za łaskawe przejrzanie niniejszych rachunków i cenne uwagi, oraz International Education Board za przyznanie mi stypendjum.

Rękopis otrzymany d. 22 marca 1930.

¹⁾ W pracy poprzedniej (Spr. i Pr. P. T. F. *IV*, 281, 1929), dotyczącej ruchu elektronu w jednorodnym polu elektrostatycznym, ten sam wniosek należy wyciągnąć z wzoru (52). Dostrzegalną gęstość ładunku mamy zatem i w tym przypadku tylko w warstwie grubości rzędu $a^{1/3} \lambda^{2/3}$; przy słabych natężeniach pola grubość ta może sięgać 10^{-6} cm.

Barbara Szek.

Sily radjometryczne na walcach

(Teorja radjometru nitkowego).

Radiometerkräfte an Zylindern

(Theorie des Fadenradiometers).

Zusammenfassung.

Es werden die Radiometerkräfte berechnet, die auf einseitig beleuchtete, im Gase befindliche Zylinder aus beliebigen Material einwirken.

Das Problem wird für den Fall kleiner Gasdrucke gelöst.

Die Abhängigkeit der Radiometerkräfte vom Gasdruck wird in Übereinstimmung mit Knudsen und Smoluchowski angenommen. Das elektromagnetische Feld der einfallenden Lichtwelle im Inneren des Zylinders wird gemäss der Beugungstheorie an Zylindern angesetzt. Die exakten Ausdrücke für die Radiometerkräfte ergeben sich als unendliche Reihen (siehe Formel (17) und (20)¹⁾ mit leicht angebbaren Rekursionsformeln).

Für den Grenzfall: Zylinderdurchmesser klein gegenüber der Wellenlänge des einfallenden Lichtes, liessen sich die Radiometerkräfte einfach darstellen. Dieser Fall hat eine geringere praktische Bedeutung; es werden deshalb bloss die Rechnungsergebnisse (siehe Formel (17 a) und (20 a) angegeben. Grössere Bedeutung hat dagegen der zweite Grenzfall, wenn nämlich der Zylinderdurchmesser gross gegenüber der Wellenlänge des einfallenden Lichtes angenommen werden kann.

Die Radiometerkräfte lassen sich für diesen Fall, unter der Annahme eines Zylinders aus schwach absorbierenden Material, in eine leicht diskutierbare und numerisch handliche Gestalt überführen, (siehe Formel (33)

¹⁾ Die beiden Formeln entsprechen der Tatsache, dass das einfallende Licht einmal als senkrecht und das zweitemal als parallel zur Zylinderachse polarisiert, angenommen wurde. Die Radiometerkraft für einfallendes nicht polarisiertes Licht ergibt sich dann als arithmetisches Mittel dieser beiden Kräfte.

und (37)). Es zeigte sich, dass dann die Radiometerkräfte die entgegengesetzte Richtung haben wie die Fortpflanzungsrichtung des einfallenden Lichtes.

Eine näherungsweise Abschätzung der Grössenordnung dieser Kräfte lässt erwarten, dass sie einer experimentellen Untersuchung zugänglich sein dürften.

Eine experimentelle Bestätigung unserer Endformeln wäre zugleich eine Stütze für die Richtigkeit der theoretischen Voraussetzungen, insbesondere auch für die Beugungstheorie an Zylindern, da die Verteilung des elektromagnetischen Feldes im Inneren eines Zylinders auf optischem Wege nicht prüfbar ist.

Lemberg, Institut für theoretische Physik der technischen Hochschule.

Eingegangen am 25. März 1930.

Wstęp. Gdy ciało stałe, znajdujące się w atmosferze gazowej, ma niejednostajną temperaturę, to doznaje ono od otaczającego gazu sił, zwanych siłami radjometrycznymi. Mimo to, że zjawisko sił radjometrycznych jest dawno znane¹⁾, jednak dotychczas niema jednolitej teorii dla zjawisk radjometrycznych wraz z przynależnymi do nich zjawiskami fotoforezy i efektu Knudsena, któraby była ważna w całym zakresie ciśnień. Dla dwu granicznych wypadków, ciśnień małych²⁾ (droga swobodna cząsteczek gazu duża wobec miarodajnych rozmiarów ciała radjometrycznego) i ciśnień dużych³⁾ (droga swobodna mała wobec rozmiarów ciała) można teoretycznie podać zależność tych sił od ciśnienia.

Zazwyczaj różnicę temperatur, potrzebną do wystąpienia zjawiska, uzyskuje się przez jednostronne naświetlanie ciała radjometrycznego. Celem niniejszej pracy będzie ściśle teoretyczne obliczenie siły radjometrycznej, działającej na walec, zanurzony w silnie rozrzedzonym gazie i jednostronnie oświetlony. Praktycznie będzie to teoria radjometru nitkowego⁴⁾, który jako najprostszy w swej konstrukcji, a zarazem jeden z najczulszych radjometrów, wielce się przyczynił do poznania ogólnych związków, zachodzących przy siłach radjometrycznych.

1) Od czasu zademonstrowania przez Crookes'a t. zw. młynka Crookes'a.

2) M. Knudsen.

3) P. S. Epstein, G. Hettner, Sexl.

4) W. Westphal, Ztschr. f. Phys. 4, 1921.

Takie ściśle wyliczenie sił radjometrycznych zostało uskutecznione dla kuleczek ¹⁾ przez A. Rubinowicza ²⁾, obecnie liczymy je podobnie dla walców.

W przeciwieństwie do kuleczek, z którymi eksperymentowanie jest trudne, pomiary dla radjometru nitkowego, ewentualnie dla nitek umocowanych do wagi torsyjnej jest bardzo proste i pozwoli na sprawdzenie teoretycznych założeń. W szczególności zgodność naszych wyników z doświadczeniem byłaby jednocześnie sprawdzeniem wyrażen na rozkład pola elektromagnetycznego wewnątrz walca, podanych przez ścisłą teorię uginania, które dotąd nie mają eksperymentalnego potwierdzenia.

Panu Profesorowi Rubinowiczowi w pragnę złożyć serdeczne podziękowanie za pobudzenie mnie do zajęcia się niniejszym tematem i udzielenie cennych wskazówek.

I. Sformułowanie zagadnienia.

Mamy walec materjalny w ośrodku gazowym. Jeśli ten walec oświetlimy jednostronnie, to on się ogrzeje niejednostajnie. Z powodu panującej na powierzchni różnicy temperatur dozna on od otaczającego gazu sił radjometrycznych. Siły te chcemy wyliczyć. Założmy, że oś walca, pokrywająca się z osią z' układu cylindrycznego r', φ', z' , jest prostopadła do kierunku rozchodzenia się światła, to siły radjometryczne wyrażą się wzorem:

$$\mathfrak{R} = - \int P \cos \varphi' df,$$

gdzie P jest ciśnieniem radjometrycznym, działającym na elemencie df , w kierunku do środka walca, φ' kątem między kierunkiem postępowania wpadającego światła a współrzędną r' układu cylindrycznego.

Niech długość walca będzie L , promień walca $r' = a$, to przeprowadzając całkowanie względem zmiennej z' i oznaczając $K = -\mathfrak{R}$, mamy:

$$K = La \int_0^{2\pi} P \cos \varphi' d\varphi', \quad (1)$$

przyczem siła \mathfrak{R} ma znak plus, jeżeli działa w kierunku postępowania fali wpadającej, zaś znak minus, jeśli działa w przeciwnym kierunku.

Rozwiążmy zagadnienie dla małych ciśnień, (droga swobodna cząsteczek gazu duża wobec średnicy walca); wówczas możemy za Knudsenem ³⁾ i Smoluchowskim ⁴⁾ napisać:

$$P = \frac{\delta p}{4T} \tau, \quad P = A\tau, \quad (2)$$

¹⁾ Co odpowiada zjawisku fotoforezy.

²⁾ A. Rubinowicz, Ann. d. Phys. 62, p. 691 (I Mitteilung) i Ann. d. Phys. 62, p. 716, 1920 (II Mitteilung).

³⁾ Knudsen, Ann. d. Phys. 32, p. 823, 1910.

⁴⁾ Smoluchowski, Ann. d. Phys. 35, p. 1002, 1911.

gdzie $A = \frac{\delta p}{4T}$, τ — nadwyżka temperatury elementu powierzchniowego walca nad temperaturą otaczającego gazu, p — ciśnienie gazu, T — jego temperatura, δ — t. zw. współczynnik akomodacji, który byłby maksymalnie równy 1, gdyby cząsteczki odbite przyjmowały temperaturę elementu powierzchniowego. δ wzrasta z ciężarem właściwym gazu i szorstkością powierzchni walca. Np. dla szkła w H_2 $\delta = 0,26$, dla czerni platynowej w O_2 $\delta = 0,965$.

Z (1) i (2) mamy:

$$K = LaA \int_0^{2\pi} \tau \cos \varphi' d\varphi'. \quad (3)$$

Jak widzimy, zagadnienie sprowadza się do określenia τ na powierzchni cylindra, jako funkcji φ' . τ da się wyliczyć z równania przewodnictwa cieplnego, ale zanim przejdziemy do rozwiązania tego równania, musimy jeszcze dla τ podać warunki brzegowe. Warunki brzegowe wynikną z tego, że ciepło, które przepływa przez element powierzchniowy $d\mathcal{f}$, w kierunku ze środka walca na zewnątrz, musi być równe ciepłu, odprowadzonemu od walca przez molekuly odbite od elementu $d\mathcal{f}$.

Ciepło przepływające przez $d\mathcal{f}$ (w kierunku rosnących r') dane jest przez:

$$Q' = -w \frac{\partial \tau}{\partial r'} d\mathcal{f}, \quad (w - \text{współczynnik przewodnictwa cieplnego}),$$

zaś ciepło odprowadzone do gazu dane jest wedle Knudsen a przez:

$$Q'' = h \tau d\mathcal{f},$$

gdzie h równe jest¹⁾:

$$h = \frac{d \left(\frac{c_p}{c_v} + 1 \right)}{4 \left(\frac{c_p}{c_v} - 1 \right)} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0}} \frac{1}{\sqrt{273T}} p.$$

W tem wyrażeniu: c_p i c_v — oba ciepła właściwe, ϵ_0 — gęstość gazu w temperaturze $T = 273^\circ\text{K}$ i przy ciśnieniu 1 dyny/cm², T — temperatura gazu, zaś p — jego ciśnienie.

Np. dla H_2 mamy wedle Knudsen a $h = 10,968.41,81.$

$\sqrt{\frac{273}{T}} p$ erg/gr. cm. sec., dla O_2 — $h = 2,80.41,81. \sqrt{\frac{273}{T}} p$ erg/gr. cm.

sec., dla CO_2 — $h = 3,045.41,81. \sqrt{\frac{273}{T}} p$ erg/cm. gr. sec.

Przyrównywując Q' i Q'' , otrzymujemy warunki brzegowe:

$$w \frac{\partial \tau}{\partial r'} + h \tau = 0. \quad (4)$$

¹⁾ Knudsen, Ann. d. Phys. 34, p. 607, 1911. Dochodzi czynnik δ , który wedle Smoluchowskiego zdaje sprawę z faktu, że walec nie jest doskonale szorstki.

2. Równanie przewodnictwa cieplnego.

Funkcja τ musi czynić zadość równaniu różniczkowemu przewodnictwa cieplnego

$$s d \frac{\partial \tau}{\partial t} = w \Delta \tau + \sigma \mathfrak{E}^2, \quad (5)$$

gdzie: s — ciepło właściwe materiału walca, d — gęstość, w — przewodnictwo cieplne, σ — przewodnictwo elektryczne, \mathfrak{E} — wektor natężenia pola elektrycznego w danym punkcie walca.

We wzorze tym $\sigma \mathfrak{E}^2$ oznacza ciepło Joule'a, dostarczone walcowi przez falę wpadającą.

Gdybyśmy w równaniu (5) wstawili $\sigma \mathfrak{E}^2$ biorąc \mathfrak{E} z ogólnej teorii uginania, to otrzymane rozwiązanie na τ , odpowiadające stanowi stacjonarnemu składałoby się z dwu wyrażen: Pierwsze $\bar{\tau}$ byłoby od czasu niezależne, zaś drugie $\bar{\tau}$ byłoby perjodycznie zmienne w czasie. Co za tem idzie, siła radjometryczna \mathfrak{R} składałaby się również z dwu składowych: $\bar{\mathfrak{R}}$ niezależnej od czasu i $\bar{\mathfrak{R}}$ perjodycznie zmiennej w czasie.

Otóż w naszych rozważaniach wystarczy przyjąć za \mathfrak{R} tylko składową $\bar{\mathfrak{R}}$, bo właściwie tylko ona może być eksperymentalnie stwierdzona.

W myśl tego w równaniu (5) zakładamy niezależność τ od czasu, a zamiast $\sigma \mathfrak{E}^2$ bierzemy średnią czasową tego wyrażenia $\sigma \mathfrak{E}^2$ i ostatecznie mamy do rozwiązania równanie:

$$w \Delta \bar{\tau} + \sigma \bar{\mathfrak{E}}^2 = 0 \quad (5a)$$

wraz z temi samemi warunkami brzegowemi:

$$h \bar{\tau} + w \frac{\partial \bar{\tau}}{\partial r'} = 0. \quad (4a)$$

Aby rozwiązać równanie (5a) dla warunków brzegowych (4a), musimy znaleźć odpowiednią funkcję Green'a.

3. Funkcja Green'a.

Szukamy funkcji Green'a $G(r, \varphi, r', \varphi')$, któraby odpowiadała równaniu różniczkowemu o postaci:

$$\Delta u + f(r, \varphi) = 0 \quad (5b)$$

i warunkom brzegowym na powierzchni walca:

$$h u + w \frac{\partial u}{\partial r} = 0. \quad (4b)$$

¹⁾ R i e m a n n - W e b e r, Diff. u. Integralgl. d. Phys. II, p. 181, 1927, 7 Aufl.

Gdy znajdziemy tę funkcję, wówczas szukane rozwiązanie będzie nam dane w każdym przekroju walca przez:

$$u(r', \varphi') = \frac{1}{2\pi} \int G(\varphi, r, \varphi', r') f(r, \varphi) df.$$

gdzie $df = r dr d\varphi$ — element przekroju walca. A więc

$$u(r', \varphi') = \frac{1}{2\pi} \int_0^a \int_0^{2\pi} G(\varphi, r, \varphi', r') f(r, \varphi) r dr d\varphi, \quad (6)$$

Szukana funkcja Green'a musi spełniać następujące warunki:

1. G jest w danym przekroju ciągła, z wyjątkiem punktu $Q(r, \varphi)$, w którym to punkcie funkcja staje się nieskończona jak $\ln \frac{1}{\rho}$, gdzie ρ jest odległością pomiędzy zmiennym punktem $P(r', \varphi')$, a stałym punktem $Q(r, \varphi)$.

2. G czyni zadość równaniu różniczkowemu $\Delta G = 0$.

3. G spełnia na powierzchni walca ($r' = a$) warunki brzegowe:

$$hG + w \frac{\partial G}{\partial r'} = 0 \quad \Big|_{r'=a}$$

Wobec warunku 1. G będzie miało postać:

$$G = -\ln \rho + U, \quad (7)$$

gdzie U jest funkcją regularną w całym przekroju walca, a przytem z warunku 2. spełnia równanie:

$$\Delta U = 0.$$

Ponieważ U ma spełniać równanie Laplace'a, którego funkcje charakterystyczne są: $r^n \cdot e^{in\varphi}$, i ponieważ rozwiązanie ma mieć symetrię względem kąta ($\varphi' - \varphi$), to założymy na U postać:

$$U = \sum_{l=0}^{\infty} a_l r'^l \cos l(\varphi' - \varphi). \quad (8)$$

Skorzystamy jeszcze z rozwinięcia na $\ln \rho$:

$$\ln \rho = \ln r' - \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{r^l}{r'} \right) \cos l(\varphi - \varphi^l); \quad (9)$$

to z (7), (8) i (9) mamy:

$$G = -\ln r' + a_0 + \sum_{l=1}^{\infty} \left[a_l r'^l + \frac{1}{l} \left(\frac{r}{r'} \right)^l \right] \cos l(\varphi - \varphi')$$

i

$$\frac{\partial G}{\partial r'} = -\frac{1}{r'} + \sum_{l=1}^{\infty} \left(l a_l r'^{(l-1)} - \frac{r^l}{r'^{l+1}} \right) \cos l(\varphi - \varphi').$$

Podstawiając te wartości do warunków brzegowych 3 i porównyując odpowiednie współczynniki, mamy:

$$\left[h(a_0 - \ln r') - \frac{w}{r'} \right] r' = a = 0;$$

stąd

$$a_0 = \ln a + \frac{w}{ah}$$

i

$$\sum_{l=1}^{\infty} \left\{ \left[a_l r'^l + \frac{1}{l} \left(\frac{r}{r'} \right)^l \right] h + w \left[\frac{a_l r'^{l(l-1)}}{r'^{l+1}} - \frac{r^l}{r'^{l+1}} \right] \right\} \cos l(\varphi - \varphi') \Big|_{r'=a} = 0;$$

stąd

$$a_l = \frac{1}{l} \frac{r^l}{a^{2l}} \frac{lw - ah}{lw + ah}.$$

Ostatecznie otrzymujemy więc:

$$G = \ln \frac{a}{r'} + \frac{w}{ah} + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l} \left[\frac{r^l}{a^{2l}} \frac{lw - ah}{lw + ah} + \left(\frac{r}{r'} \right)^l \right] \cos l(\varphi' - \varphi). \quad (7a)$$

Gdy skorzystamy z tej funkcji, to τ na powierzchni walca $r' = a$ wyrazi się wedle (6) przez:

$$\tau(\varphi', a) = \frac{1}{2\pi} \int_0^a \int_0^{2\pi} G(\varphi, r, \varphi', a) \frac{\sigma}{w} \mathfrak{E}^2 r dr d\varphi. \quad (10)$$

Pozostaje nam jeszcze podać wyrażenie na \mathfrak{E} .

4. Pole elektryczne wewnątrz walca.

Potrzebny nam rozkład pola elektrycznego wewnątrz walca znany jest z ogólnej teorii uginania.

Otóż jest on podany przy użyciu współrzędnych biegunowych r, φ, z , skierowanych jednakowo z poprzednio używanymi r', φ', z' , dla dwu szczególnych przypadków: A) fala wpadająca jest spolaryzowana prostopadle t. j. $\mathfrak{E}_z = \mathfrak{H}_z = 0$ (\mathfrak{H} — wektor pola magnetycznego) i B) fala wpadająca jest spolaryzowana równolegle $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_z, \mathfrak{E}_z = 0$. Przez superpozycję obu tych wypadków łatwo przejść do wypadku ogólnego światła niespolaryzowanego lub spolaryzowanego pod dowolnym kątem.

A) Dla fali spolaryzowanej prostopadle otrzymujemy na \mathfrak{E}^1 wewnątrz walca rozwiązanie:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_z = \operatorname{Re} (E e^{-i\omega t}),$$

gdzie

$$E = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} b_m I_m(kr) e^{im\varphi},$$

$$\left. \vphantom{\sum_{m=-\infty}^{+\infty}} \right\} (11)$$

1) R i e m a n - W e b e r, Diff. u. Integralgl. der Physik, T. II, 7 Auflage, p. 494.

przyczem współczynniki b_m dane są przez wyrażenia:

$$b_m = \frac{i^m k_0 [H_m^{(1)}(k_0 a) I'_m(k_0 a) - H_m^{(1)'}(k_0 a) I_m(k_0 a)]}{\frac{k}{\mu} H_m^{(1)}(k_0 a) I'_m(k a) - k_0 H_m^{(1)'}(k_0 a) I_m(k a)}. \quad (12)$$

W powyższych wzorach używamy następujących oznaczeń: $i = \sqrt{-1}$, ω — frekwencja, c — szybkość rozchodzenia się światła w próżni, μ , ε i σ — przenikliwość magnetyczna, stała dielektryczna i przewodnictwo elektryczne materiału walca, $I_m(k_0 a)$, $I_m(k a)$ — funkcje B e s s e l'a, $H_m^{(1)}(k_0 a)$ — pierwsza funkcja H a n c k e l'a, wreszcie

$$k_0^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \quad \text{i} \quad k^2 = \frac{\varepsilon \mu \omega^2 + i \mu \sigma \omega}{c^2}. \quad (13)$$

B) Dla fali spolaryzowanej równolegle mamy analogiczne rozwiązanie dla \mathfrak{Y}^1) wewnątrz walca:

$$\begin{aligned} \mathfrak{Y} = \mathfrak{Y}_z = \Re e (H e^{-i\omega t}), \\ \text{gdzie} \quad H = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} d_m I_m(kr) e^{im\varphi}. \end{aligned} \quad (14)$$

przyczem współczynniki d_m dane są przez:

$$d_m = \frac{i^m k_0 [H_m^{(1)}(k_0 a) I'_m(k_0 a) - H_m^{(1)'}(k_0 a) I_m(k_0 a)]}{\frac{k}{\beta} H_m^{(1)}(k_0 a) I'_m(k a) - k_0 H_m^{(1)'}(k_0 a) I_m(k a)}. \quad (15)$$

W powyższym użyliśmy oznaczenia:

$$\beta = \varepsilon + \frac{i\sigma}{\omega}.$$

Współczynniki te b_m i d_m dadzą się jeszcze częściowo obliczyć: W ogólnej teorii funkcji cylindrycznych ważne są związki²⁾:

$$Z'_m(x) = -\frac{m}{x} Z_m(x) + Z_{m-1}(x),$$

gdzie $Z_m(x)$ jest jedną z funkcji cylindrycznych.

Przekształćmy licznik równań (12) i (15):

$$\begin{aligned} H_m^{(1)}(k_0 a) I'_m(k_0 a) - H_m^{(1)'}(k_0 a) I_m(k_0 a) &= \\ &= H_m^{(1)}(k_0 a) \left[I_{m-1}(k_0 a) - \frac{m}{k_0 a} I_m(k_0 a) \right] \\ &- I_m(k_0 a) \left[H_{m-1}^{(1)}(k_0 a) - \frac{m}{k_0 a} H_m^{(1)}(k_0 a) \right] = \\ &= H_m^{(1)}(k_0 a) I_{m-1}(k_0 a) - I_m(k_0 a) H_{m-1}^{(1)}(k_0 a). \end{aligned}$$

¹⁾ R i e m a n - W e b e r, Diff. u. Integralgl. der Physik, II, 7 Auflage, p. 414.

²⁾ J a h n k e - E m d e, Funktionentafeln, p. 165, Berlin-Leipzig 1923.

Korzystając jeszcze z wzoru L o m m e l'a:

$$I_{m-1}(x) H_m^{(1)}(x) - I_m(x) H_{m-1}^{(1)}(x) = \frac{2}{\pi i x},$$

otrzymamy:

$$b_m = \frac{2i^{m-1}}{\pi a \left[\frac{k}{\mu} H_m^{(1)}(k_0 a) I'_m(ka) - k_0 H_m^{(1)'}(k_0 a) I_m(ka) \right]} \quad (12a)$$

zaś

$$d_m = \frac{2i^{m-1}}{\pi a \left[\frac{k}{\beta} H_m^{(1)}(k_0 a) I'_m(ka) - k_0 H_m^{(1)'}(k_0 a) I_m(ka) \right]} \quad (15a)$$

Chcemy jeszcze podać współczynniki b_m i d_m dla ujemnych wskaźników:

$$b_{-m} = \frac{2i^{-m-1}}{\pi a \left[\frac{k}{\mu} H_{-m}^{(1)}(k_0 a) I'_{-m}(ka) - k_0 H_{-m}^{(1)'}(k_0 a) I_{-m}(ka) \right]}$$

Z teorii funkcji cylindrycznych mamy:

$$I_{-m}(x) = (-1)^m I_m(x)^1; \quad H_{-m}^{(1)}(x) = (-1)^m H_m^{(1)}(x) \quad (\text{dla } m \text{ całkowitego})^2.$$

Tak samo łatwo wyliczyć dla pochodnych:

$$I'_{-m}(x) = (-1)^m I'_m(x), \quad H_{-m}^{(1)'}(x) = (-1)^m H_m^{(1)'}(x).$$

Podstawiając w b_m otrzymujemy:

$$b_{-m} = (-1)^m b_m.$$

Analogicznie okaże się:

$$d_{-m} = (-1)^m d_m.$$

Zauważmy jeszcze, że w obu wypadkach natężenie \mathcal{E} pola elektrycznego ma postać: $\mathcal{E} = \Re [E e^{i\omega t}]$, gdzie E jest liczbą zespoloną. Wobec tego potrzebna nam w zagadnieniu średnia czasowa \mathcal{E}^2 przedstawia się: $\overline{\mathcal{E}^2} = \frac{1}{2} E \bar{E}$.

Tu jak i nadal znaczek \sim u góry oznacza wyrażenia sprzężone do odpowiednich wyrażeń bez znaczka.

Przechodzimy teraz do obliczania siły radjometrycznej, przyczem będziemy obliczali tę siłę dla dwu wypadków szczególnych:

1. gdy światło wpadające jest spolaryzowane prostopadle: oznaczymy w tym wypadku siłę K przez K_{\perp} i

2. gdy światło jest spolaryzowane równoległe: $K = K_{\parallel}$.

Przy świetle niespolaryzowanym siła K będzie średnią arytmetyczną K_{\perp} i K_{\parallel} .

¹⁾ J a h n k e - E m d e, l. c. p. 90.

²⁾ J a h n k e - E m d e, l. c. p. 95.

5. Wyrażenie na K_{\perp} .

Ponieważ w wypadku światła spolaryzowanego prostopadle E jest

nam dane przez szereg $E = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} b_m I_m(kr) e^{im\varphi}$, to sprzężone doń \bar{E} będzie dane przez:

$$\bar{E} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \bar{b}_n I_n(\bar{k}r) e^{-in\varphi}; \quad (\text{IIa})$$

stąd

$$\bar{\mathcal{G}}^2 = \frac{1}{2} E \bar{E} = \frac{1}{2} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} b_m \bar{b}_n I_m(kr) I_n(\bar{k}r) e^{i(m-n)\varphi} \quad (\text{I6})$$

Oznaczmy jeszcze w wyżej podanej funkcji Green'a (7a):

$$\alpha_0 = \ln \frac{a}{r'} + \frac{w}{ah}$$

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \frac{r'^l r^l (lw - ah)}{a^{2l} (lw + ah)} + \left(\frac{r}{r'}\right)^l,$$

to funkcja G się przedstawi:

$$G = \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_l \cos l(\varphi - \varphi'), \quad (\text{7b})$$

przyczem w α_l bierzemy $r' = a$, bo funkcja τ potrzebna nam jest na powierzchni cylindra.

Na τ otrzymujemy z (10), (7b) i (16):

$$\begin{aligned} \tau(\varphi') &= \frac{1}{2\pi} \frac{\sigma}{2w} \int_0^{2\pi} \int_0^a \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \alpha_l b_m \bar{b}_n I_m(kr) I_n(\bar{k}r) \cos l(\varphi - \varphi') e^{i(m-n)\varphi} r dr d\varphi = \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{\sigma}{2w} \int_0^a \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \alpha_l b_m \bar{b}_n I_m(kr) I_n(\bar{k}r) \left[\frac{1}{2} e^{-i\varphi'} \int_0^{2\pi} e^{i(m-n+l)\varphi} d\varphi + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} e^{i\varphi'} \int_0^{2\pi} e^{i(m-n-l)\varphi} d\varphi \right] r dr, \end{aligned}$$

ale

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} e^{i(m-n+l)\varphi} d\varphi &= 2\pi && \text{tylko gdy } l = n - m \\ \text{analogicznie} \quad \int_0^{2\pi} e^{i(m-n-l)\varphi} d\varphi &= 2\pi && \text{tylko gdy } l = m - n \end{aligned}$$

Zachowując w wyrażeniu na τ tylko wyrazy nieznikające, mamy:

$$= \frac{1}{2} \frac{\sigma}{2w} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{i(m-n)\varphi'} \int_0^a \left[\alpha_{m-n} + \alpha_{n-m} \right] b_m \bar{b}_n I_m(kr) I_n(\bar{k}r) r dr;$$

stąd wedle (3) siła radjometryczna K_{\perp} dana jest przez:

$$\begin{aligned} K_{\perp} &= LAa \frac{\sigma}{4w} \int_0^{2\pi} \int_0^a \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} (\alpha_{m-n} + \alpha_{n-m}) b_m \tilde{b}_n I_m(kr) I_n(\tilde{k}r) \left(\frac{1}{2} e^{i\varphi'} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} e^{-i\varphi'} \right) e^{i(m-n)\varphi'} r dr d\varphi' = \\ &= LAa \frac{\sigma}{4w} \int_0^{a+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} (\alpha_{m-n} + \alpha_{n-m}) b_m \tilde{b}_n I_m(kr) I_n(\tilde{k}r) \left[\frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{i(m-n+1)\varphi'} d\varphi' \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{i(m-n-1)\varphi'} d\varphi' \right] r dr, \end{aligned}$$

ale

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m-n+1)\varphi'} d\varphi' = 2\pi \text{ tylko gdy } n = m + 1;$$

stąd nieznikający współczynnik $\alpha_{n-m} = \alpha_1$ zaś $\alpha_{m-n} = 0$ bo $m-n = -1 < 0$, a współczynniki α_l są równe 0 dla l ujemnego.

Analogicznie $\int_0^{2\pi} e^{i(m-n-1)\varphi'} d\varphi' = 2\pi$ tylko gdy $n = m - 1$ wówczas:

$$\alpha_{m-n} = \alpha_1 = \frac{2w}{w+ah} \frac{r}{a}, \quad \alpha_{n-m} = 0.$$

Ostatecznie otrzymujemy na K_{\perp} wyrażenie:

$$K_{\perp} = \frac{LA\sigma\pi}{2(w+ah)} \int_0^{a+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} \left[b_m \tilde{b}_{m+1} I_m(kr) I_{m+1}(\tilde{k}r) + b_m \tilde{b}_{m-1} I_m(kr) I_{m-1}(\tilde{k}r) \right] r^2 dr.$$

Uwzględniając, że: $I_{-m}(kr) = (-1)^m I_m(kr)$, $b_{-m} = (-1)^m b_m$, przekształćmy wzór na K_{\perp} tak, aby sumować tylko wedle dodatnich wskaźników.

Pod całką mamy dla wskaźnika ujemnego wyrażenie:

$$\begin{aligned} &b_{-m} \tilde{b}_{-m+1} I_{-m}(kr) I_{-m+1}(\tilde{k}r) + b_{-m} \tilde{b}_{-m-1} I_{-m}(kr) I_{-m-1}(\tilde{k}r) = \\ &= (-1)^{4m-2} b_m \tilde{b}_{m-1} I_m(kr) I_{m-1}(\tilde{k}r) + (-1)^{4m+2} b_m \tilde{b}_{m+1} I_m(kr) I_{m+1}(\tilde{k}r), \end{aligned}$$

stąd:

$$\begin{aligned} &\sum_{-\infty}^{+\infty} \left[b_m \tilde{b}_{m+1} I_m(kr) I_{m+1}(\tilde{k}r) + b_m \tilde{b}_{m-1} I_m(kr) I_{m-1}(\tilde{k}r) \right] = \\ &= 2 \sum_0^{+\infty} b_m \tilde{b}_{m+1} I_m(kr) I_{m+1}(\tilde{k}r) + 2 \sum_0^{+\infty} b_m \tilde{b}_{m-1} I_m(kr) I_{m-1}(\tilde{k}r) = \\ &= 4 \operatorname{Re} \left[\sum_{m=0}^{+\infty} b_m \tilde{b}_{m+1} I_m(kr) I_{m+1}(\tilde{k}r) \right]; \end{aligned}$$

a więc siła K_{\perp} :

$$K_{\perp} = \frac{L A \sigma \pi}{2 (\omega + ah)} \sum_0^{+\infty} \int_0^a 4 \Re e [b_m \bar{b}_{m+1} I_m(kr) I_{m+1}(\bar{k}r)] r^2 dr. \quad (17)$$

6. Wyrażenie na K_{\parallel} .

W wypadku światła spolaryzowanego równolegle mamy w teorii ugięcia podane rozwiązania na \mathcal{Y} przez (14): Można wyliczyć, że potrzebne nam \mathcal{E}^2 przedstawi się przy uwzględnieniu związków zachodzących między \mathcal{E} i \mathcal{Y} przez:

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{E}^2} &= \frac{1}{2 \alpha \bar{\alpha}} \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} d_m \bar{d}_n \frac{\partial I_m(kr)}{\partial r} \frac{\partial I_n(\bar{k}r)}{\partial r} e^{i(m-n)\varphi} + \\ &+ \frac{1}{2 \alpha \bar{\alpha} r^2} \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} m n d_m \bar{d}_n I_m(kr) I_n(\bar{k}r) e^{i(m-n)\varphi}, \end{aligned} \quad (18)$$

gdzie użyliśmy oznaczenia

$$u = \frac{\sigma}{c} - \frac{\varepsilon}{c} i \omega. \quad (19)$$

Korzystając z (10), (7a) i (18), mamy:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{\sigma}{4 \pi \alpha \bar{\alpha} \omega} \int_0^a \int_0^{2\pi} \sum_0^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} \alpha_l d_m \bar{d}_n \frac{\partial I_m(kr)}{\partial r} \frac{\partial I_n(\bar{k}r)}{\partial r} e^{i(m-n)\varphi} \left[\frac{1}{2} e^{i l (\varphi - \varphi')} + \frac{1}{2} e^{-i l (\varphi - \varphi')} \right] r dr d\varphi + \\ &+ \frac{\sigma}{4 \pi \omega \alpha \bar{\alpha}} \int_0^a \int_0^{2\pi} \sum_0^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} \alpha_l m n d_m \bar{d}_n I_m(kr) I_n(\bar{k}r) e^{i(m-n)\varphi} \left[\frac{1}{2} e^{-i l (\varphi - \varphi')} + \frac{1}{2} e^{-i l (\varphi - \varphi')} \right] r dr d\varphi = \\ &= \frac{\sigma}{4 \pi \omega \alpha \bar{\alpha}} \int_0^a \sum_0^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} \alpha_l d_m \bar{d}_n \frac{\partial I_m(kr)}{\partial r} \frac{\partial I_n(\bar{k}r)}{\partial r} \left[\frac{1}{2} e^{-i l \varphi'} \int_0^{2\pi} e^{i(m-n+l)\varphi} d\varphi + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} e^{i l \varphi'} \int_0^{2\pi} e^{i(m-n-l)\varphi} d\varphi \right] r dr + \\ &+ \frac{\sigma}{4 \pi \omega \alpha \bar{\alpha}} \int_0^a \sum_0^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} \alpha_l m n d_m \bar{d}_n I_m(kr) I_n(\bar{k}r) \left[\frac{1}{2} e^{-i l \varphi'} \int_0^{2\pi} e^{i(m-n+l)\varphi} d\varphi + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} e^{i l \varphi'} \int_0^{2\pi} e^{i(m-n-l)\varphi} d\varphi \right] r dr; \end{aligned}$$

ale

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m-n+l)\varphi} d\varphi = 2\pi \quad \text{tylko gdy } l = n-m,$$

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m-n-l)\varphi} d\varphi = 2\pi \quad \text{tylko gdy } l = m-n.$$

Pozostawiając przy sumowaniu względem l tylko składniki nieznikające, otrzymamy:

$$\tau = \frac{\sigma}{4 w \alpha \bar{\alpha}} \left[\int_0^a \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} e^{i(m-n)\varphi'} (\alpha_{n-m} + \alpha_{m-n}) d_m \bar{d}_n \frac{\partial I_m(kr)}{\partial r} \frac{\partial I_n(\bar{k}r)}{\partial r} r dr + \right. \\ \left. + \int_0^a \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} e^{i(m-n)\varphi'} mn (\alpha_{n-m} + \alpha_{m-n}) d_m \bar{d}_n I_m(kr) I_n(\bar{k}r) \frac{1}{r} dr \right];$$

uwzględniając tę wartość na τ , otrzymamy dla $K_{||}$:

$$K_{||} = La A \frac{\sigma}{4 w \alpha \bar{\alpha}} \left\{ \int_0^a \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} (\alpha_{m-n} + \alpha_{n-m}) d_m \bar{d}_n \frac{\partial I_m(kr)}{\partial r} \frac{\partial I_n(\bar{k}r)}{\partial r} \right. \\ \left[\frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{i(m-n+1)\varphi'} d\varphi' + \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{i(m-n-1)\varphi'} d\varphi' \right] r dr + \\ \left. + \int_0^a \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} mn (\alpha_{m-n} + \alpha_{n-m}) d_m \bar{d}_n I_m(kr) I_n(\bar{k}r) \left[\frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{i(m-n+1)\varphi'} d\varphi' + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{i(m-n-1)\varphi'} d\varphi' \right] \frac{1}{r} dr \right\};$$

ale $\int_0^{2\pi} e^{i(m-n+1)\varphi'} d\varphi' = 2\pi$ tylko gdy $n = m + 1$, stąd nieznikający współczynnik $\alpha_{n-m} = \alpha_1$, zaś $\alpha_{m-n} = 0$ bo dla ujemnych l współczynniki α_l są równe 0.

Analogicznie $\int_0^{2\pi} e^{i(m-n-1)\varphi'} d\varphi' = 2\pi$ tylko gdy $n = m - 1$; wówczas: $\alpha_{m-n} = \alpha_1$ i $\alpha_{n-m} = 0$.

Pozostawiając przy sumowaniu względem n tylko składniki nieznikające, otrzymamy:

$$K_{||} = \frac{LA\sigma\pi}{2(w+ah)\alpha\bar{\alpha}} \left\{ \int_0^a \left[\sum_{-\infty}^{+\infty} d_m \bar{d}_{m+1} \frac{\partial I_m(kr)}{\partial r} \frac{\partial I_{m+1}(\bar{k}r)}{\partial r} + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{-\infty}^{+\infty} d_m \bar{d}_{m-1} \frac{\partial I_m(kr)}{\partial r} \frac{\partial I_{m-1}(\bar{k}r)}{\partial r} \right] r^2 dr + \right. \\ \left. + \int_0^a \left[\sum_{-\infty}^{+\infty} m(m+1) d_m \bar{d}_{m+1} I_m(kr) I_{m+1}(\bar{k}r) + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{-\infty}^{+\infty} m(m-1) d_m \bar{d}_{m-1} I_m(kr) I_{m-1}(\bar{k}r) \right] dr \right\}.$$

Możemy jeszcze uwolnić się od sumowania względem ujemnych wskaźników m , uwzględniając, że:

$$I_{-m}(kr) = (-1)^m I_m(kr), \quad d_{-m} = (-1)^m d_m, \quad \frac{\partial I_{-m}(kr)}{\partial r} = (-1)^m \frac{\partial I_m(kr)}{\partial r};$$

otrzymujemy, postępując analogicznie, jak przy K_{\perp} , dla siły K_{\parallel} wyrażenie:

$$K_{\parallel} = \frac{2\pi LA \sigma}{(w+ah) \alpha \bar{\alpha}} \sum_0^{+\infty} m \Re e \ d_m \bar{d}_{m+1} \int_0^a \left[\frac{\partial I_m(kr)}{\partial r} \frac{\partial I_{m+1}(\bar{k}r)}{\partial r} r^2 + m(m+1) I_m(kr) I_{m+1}(\bar{k}r) \right] dr. \quad (20)$$

Dla otrzymanych wyrażeń (17) i (20) na siły K_{\perp} i K_{\parallel} możemy wprowadzić podać wzory rekursywne, ale ponieważ obliczanie tych sił na tej drodze byłoby zbyt mozolnym, więc liczymy te siły dla dwu granicznych wypadków, w których dadzą się one bezpośrednio obliczyć:

1. dla wypadku, gdy a jest małe wobec długości fali t. zn. $ka \ll 1$.
2. dla wypadku, gdy a jest duże wobec długości fali t. zn. $ka \gg 1$.

7. Siły K_{\perp} i K_{\parallel} dla małych walców ($ka \ll 1$).

Przyjmując w rozwinięciach funkcji cylindrycznych, występujących w wyrażeniach na K_{\perp} i K_{\parallel} , że argument dąży do 0, otrzymujemy przybliżone wzory, które pozwalają na wyliczenie sił K_{\perp} i K_{\parallel} dla walców o promieniu małym wobec długości fali.

Ponieważ ten wypadek nas narazie praktycznie nie interesuje, podamy jedynie rezultaty tych wyliczeń. Otrzymujemy:

$$\mathfrak{S}_{\perp} = -K_{\perp} = \frac{\pi La^8 \delta \sigma^2 k_0^3 \rho \ln \frac{1,78 k_0 a}{2}}{16 (w+ah) \omega T} \frac{\mu}{\mu+1} \quad (17a)$$

i

$$\mathfrak{S}_{\parallel} = -K_{\parallel} = \frac{\pi La^4 \delta \sigma^2 k_0^3 \rho}{4 (w+ah) [(1+\varepsilon)^2 \omega^2 + \sigma^2] \omega T} \quad (20a)$$

Jak widzimy, siła \mathfrak{S}_{\parallel} jest dodatnia (działa w kierunku postępowania światła wpadającego), zaś \mathfrak{S}_{\perp} jest ujemna. Ale siła \mathfrak{S}_{\perp} , jest niższego rzędu, niż \mathfrak{S}_{\parallel} więc dla fali niespolaryzowanej mielibyśmy efekt siły radjometrycznej dodatniej.

Przechodzimy do obliczania sił K_{\perp} i K_{\parallel} dla walców o promieniu dużym wobec długości fali światła wpadającego.

Wypadek ten będziemy rozwiązywali tylko dla walców z materiału słabo absorbującego. Zważmy przytem, że w dużych absorbujących walcach siła radjometryczna może być tylko dodatnia, efekt siły radjometrycznej ujemnej, który jest teoretycznie ciekawszy, byłby niemożliwy.

8. Siła K_{\perp} dla dużych walców.

Przy wyliczaniu sił radjometrycznych dla dużych walców przyjmijmy, że walce są z materiału niemagnetycznego ($\mu = 1$) i wprowadźmy przez

$$N = n(1 + i\bar{k}) = \sqrt{\varepsilon - \frac{i\sigma}{\omega}} \quad (23)$$

zespolony współczynnik załamania (n — zwykły współczynnik załamania, \bar{k} — współczynnik absorpcji); wówczas z (13) i (23) mamy:

$$k = \frac{\omega}{c} N = k_0 N = k_0 n(1 + i\bar{k}) \quad i \quad \bar{k} = k_0 n(1 - i\bar{k}).$$

Ale ponieważ ograniczamy się do materiału słabo absorbującego, to możemy przyjąć w wyrażeniu na siłę K_{\perp} pod znakiem sumy $\sigma = 0$ ¹⁾ i stąd $k = k_0 n = \bar{k}$.

W tem założeniu chcemy wykonać całkowanie, zaznaczone we wzorze (17), czyli wyliczyć $\int_0^a I_m(kr) I_{m+1}(kr) r^2 dr$.

W ogólnej teorii funkcji cylindrycznych mamy:

$$\frac{\partial}{\partial x} [x I_m(x)] = I_m(x) + x \frac{\partial I_m(x)}{\partial x} = (m+1) I_m(x) - x I_{m+1}(x);$$

mnożąc obie strony przez $x I_m(x)$ i całkując, mamy:

$$\int x I_m(x) \frac{\partial}{\partial x} [x I_m(x)] dx = (m+1) \int x [I_m(x)]^2 dx - \int x^2 I_m(x) I_{m+1}(x) dx,$$

a więc

$$\int x^2 I_m(x) I_{m+1}(x) dx = (m+1) \int x [I_m(x)]^2 dx - \frac{1}{2} [x I_m(x)]^2;$$

ale

$$\int x [I_m(x)]^2 dx = \frac{x^2}{2} \left\{ [I_m(x)]^2 - I_{m-1}(x) I_{m+1}(x) \right\};$$

stąd

$$\int x^2 I_m(x) I_{m+1}(x) dx = \frac{x^2}{2} \left\{ m [I_m(x)]^2 - (m+1) I_{m-1}(x) I_{m+1}(x) \right\}.$$

Podstawiając u nas $x = kr$ i wstawiając granice, mamy:

$$\int_0^a I_m(kr) I_{m+1}(kr) r^2 dr = \frac{a^2}{2k} \left\{ m [I_m(ka)]^2 - (m+1) I_{m-1}(ka) I_{m+1}(ka) \right\}.$$

Stąd siła K_{\perp} :

$$K_{\perp} = \frac{\pi A \sigma L a^2}{(w+ah)^2} \Re e \sum_0^{+\infty} \frac{1}{k} b_m \bar{b}_{m+1} \left\{ m [I_m(ka)]^2 - (m+1) I_{m-1}(ka) I_{m+1}(ka) \right\}. \quad (17b)$$

¹⁾ Przyjmując w (17) i (20) pod znakiem sumowania $\sigma = 0$, podajemy rozkład wewnątrz walca abstrahując od absorpcji, natomiast zatrzymując σ przed znakiem sumy, uwzględniamy wytworzone przez to pole ciepło Joule'a.

²⁾ J a h n k e - E m d e, l. c. p. 166.

Przybliżone wzory na funkcje cylindryczne dla dużych argumentów.

Dla walców o promieniu dużym wobec długości fali będziemy korzystali ze wzorów przybliżonych Debye'a¹⁾, które otrzymujemy, biorąc w odpowiednich rozwinięciach funkcji cylindrycznych na szeregi półzbieżne pierwszy wyraz.

Oznaczamy, $k_0 a = \varrho$; wobec tego $ka = nk_0 a = n\varrho$.

Rozróżniamy 3 przypadki:

1. $m < \varrho < n\varrho$.
2. $\varrho < m < n\varrho$.
3. $\varrho < n\varrho < m$.

Dla wypadku 1 ($m < \varrho < n\varrho$) ważne są wzory:

$$\left. \begin{aligned} H_m^{(1)}(\varrho) &= \sqrt{\frac{2}{\pi \varrho}} \frac{e^{i(\varrho f_0 - \pi/4)}}{\sqrt{\sin \tau_0}} \\ I_m(n\varrho) &= \sqrt{\frac{2}{\pi n \varrho}} \frac{\cos(n\varrho f - \pi/4)}{\sqrt{\sin \tau}} \end{aligned} \right\} (24)$$

gdzie τ_0 , τ , f i f_0 są zdefiniowane przez:

$$\left. \begin{aligned} \cos \tau_0 &= \frac{m}{\varrho} \dots \dots \dots 0 < \tau_0 < \frac{\pi}{2}, \\ \cos \tau &= \frac{m}{n \varrho} \dots \dots \dots 0 < \tau < \frac{\pi}{2}, \end{aligned} \right\} (25)$$

$$\left. \begin{aligned} f_0 &= \sin \tau_0 - \tau_0 \cos \tau_0, \\ f &= \sin \tau - \tau \cos \tau. \end{aligned} \right\} (26)$$

Podajmy jeszcze wartości $H_{m+1}^{(1)}(\varrho)$ względnie $I_{m+1}(n\varrho)$ w zależności od wartości $H_m^{(1)}(\varrho)$ względnie $I_m(n\varrho)$.

Oznaczmy przez τ_0' wartość kąta τ_0 dla wskaźnika $m+1$ i przez f_0' wartość f_0 dla wskaźnika $m+1$, i przyjmijmy przytem $r_0' = r_0 + \Delta r_0$, to

$$\text{otrzymamy: } \cos \tau_0' = \cos \tau_0 - \sin \tau_0 \Delta r_0 = \frac{m+1}{\varrho},$$

¹⁾ P. Debye, Math. Ann. 67, p. 535, 1909.

²⁾ Jahnke-Emde, l. c. p. 102.

skąd

$$\left. \begin{aligned} -\sin \tau_0 \Delta \tau_0 &= \frac{1}{\rho}; \\ \text{analogicznie} \quad -\sin \tau \Delta \tau &= \frac{1}{n\rho} \end{aligned} \right\} (27)$$

i

$$\left. \begin{aligned} f'_0 &= f_0 + \tau_0 \sin \tau_0 \Delta \tau_0 = f_0 - \frac{\tau_0}{\rho} \\ \text{i analogicznie} \quad f' &= f + \tau \sin \tau \Delta \tau = f - \frac{\tau}{n\rho}. \end{aligned} \right\} (26a)$$

Wyliczając następnie wartość funkcji dla wskaźnika $m+1$, będziemy, jako dostateczne przybliżenie brali: $\sin \tau_0' = \sin \tau_0$, $\sin \tau' = \sin \tau$, $\cos \tau_0' = \cos \tau_0$, $\cos \tau' = \cos \tau$, natomiast wyrażenie $\rho f_0'$ zastąpimy przez $\rho f_0 - \tau_0$ i $n\rho f'$ przez $n\rho f - \tau$, gdyż tu oba składniki są wielkościami tego samego rzędu.

Korzystając z tych zależności, otrzymamy:

$$\left. \begin{aligned} H_{m+1}^{(1)}(\rho) &= \sqrt{\frac{2}{\pi\rho}} \frac{e^{i(\rho f_0 - \tau_0 - \pi/4)}}{\sqrt{\sin \tau_0}}, \\ I_{m+1}(n\rho) &= \sqrt{\frac{2}{\pi n\rho}} \frac{\cos(n\rho f - \tau - \pi/4)}{\sqrt{\sin \tau}}. \end{aligned} \right\} (24a)$$

Dla pochodnych zaś otrzymujemy:

$$\left. \begin{aligned} H_m^{(1)'}(\rho) &= \sqrt{\frac{2}{\pi\rho}} e^{i(\rho f_0 + \pi/4)} \sqrt{\sin \tau_0}, \\ I_m'(n\rho) &= \sqrt{\frac{2}{\pi n\rho}} \cos(n\rho f + \frac{\pi}{4}) \sqrt{\sin \tau}. \end{aligned} \right\} (24b)$$

Korzystając z wyżej podanych przybliżonych wzorów, możemy obliczyć współczynniki b_m :

$$H_m^{(1)}(\rho) I_m'(n\rho) = e^{i(\rho f_0 - n\rho f)} \left(e^{2in\rho f} - i \right) \frac{1}{\pi\rho} \frac{\sqrt{\sin \tau}}{n\sqrt{\sin \tau_0}},$$

$$H_m^{(1)'}(\rho) I_m(n\rho) = e^{i(\rho f_0 - n\rho f)} \left(e^{2in\rho f} + i \right) \frac{1}{\pi\rho} \frac{\sqrt{\sin \tau_0}}{\sqrt{n}\sqrt{\sin \tau}}.$$

Zauważmy, że wobec (25):

$$\cos \tau_0 = n \cos \tau, \quad (25a)$$

to otrzymamy zależności:

$$\left. \begin{aligned} \sin \tau_0 + n \sin \tau &= \frac{\sin (\tau + \tau_0)}{\cos \tau}, \\ n \sin \tau_0 + \sin \tau &= \frac{\sin (\tau + \tau_0) \cos (\tau - \tau_0)}{\cos \tau}. \end{aligned} \right\} (28)$$

Oznaczając za Debye'em¹⁾ współczynniki odbicia:

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= \frac{n \sin \tau_0 - \sin \tau}{n \sin \tau_0 + \sin \tau} = \frac{\operatorname{tg} (\tau_0 - \tau)}{\operatorname{tg} (\tau_0 + \tau)}, \\ r_2 &= \frac{\sin \tau_0 - n \sin \tau}{\sin \tau_0 + n \sin \tau} = \frac{\sin (\tau_0 - \tau)}{\sin (\tau_0 + \tau)} \end{aligned} \right\} (28a)$$

i uwzględniając (28) i (28a), otrzymamy ostatecznie współczynniki b_m w postaci:

$$b_m = \frac{2 i^m \sqrt{n} \sqrt{\sin \tau_0 \sin \tau} \cos \tau}{e^{i(\tau_0 - n\tau)} \sin (\tau + \tau_0) (1 - r_2 e^{2in\tau})},$$

stąd wynika dla $b_m \tilde{b}_{m+1}$ wyrażenie:

$$b_m \tilde{b}_{m+1} = \frac{i^3 4 n \sin \tau_0 \sin \tau \cos^2 \tau}{\sin^2 (\tau + \tau_0)} \frac{e^{i(\tau_0 - n\tau)}}{e^{i(\tau_0 - n\tau)}} \frac{1}{(1 - ir_2 e^{2in\tau}) (1 + ir_2 e^{-2in\tau})}$$

Przy tworzeniu wartości zespolonych uwzględniamy, że f i f_0 są tu wielkościami rzeczywistymi.

Uwzględniając (26a), mamy:

$$\begin{aligned} & \frac{e^{i(\tau_0 - n\tau)}}{e^{i(\tau_0 - n\tau)}} \frac{1}{(1 - ir_2 e^{2in\tau}) (1 + ir_2 e^{-2in\tau})} = \\ & = \frac{e^{i(\tau - \tau_0)}}{(1 - ir_2 e^{2in\tau}) (1 + ir_2 e^{-2i(n\tau - \tau)})} \end{aligned}$$

rozwijając to wyrażenie na szereg, otrzymujemy:

$$\begin{aligned} & \frac{e^{i(\tau - \tau_0)}}{(1 - ir_2 e^{2in\tau}) (1 + ir_2 e^{-2in\tau})} = e^{i(\tau - \tau_0)} \sum_{p=0}^{+\infty} (ir_2 e^{2in\tau})^p \cdot \\ & \cdot \sum_{q=0}^{+\infty} (-ir_2 e^{-2in\tau})^q e^{2i\tau q} \end{aligned}$$

Gdy w powyższym wykonamy mnożenie, to otrzymamy w każdym składniku sumy czynnik $e^{n\tau q} (p - q)$. Otóż dyskusja tego wyrażenia²⁾ pokazuje, że istotny przyczynek dadzą tylko składniki, w których e jest w zerowej potędze: $p - q = 0$. Ostatecznie mamy więc:

$$\frac{e^{i(\tau - \tau_0)} \sum_{p=0}^{+\infty} (ir_2 e^{2in\tau})^p \sum_{q=0}^{+\infty} (-ir_2 e^{-2in\tau})^p e^{2i\tau p}}{1 - r_2^2 e^{2i\tau}}$$

¹⁾ P. Debye, Ann. d. Phys. 30, p. 57, 1909.

²⁾ A. Rubinowicz, l. c. p. 736.

i wkońcu:

$$b_m \bar{b}_{m+1} = \frac{i^3 4n \sin \tau_0 \sin \tau \cos^2 \tau}{\sin^2 (\tau + \tau_0)} \frac{e^{i(\tau - \tau_0)}}{1 - r_2^2 e^{2i\tau}}. \quad (29)$$

Potrzebne jest nam jeszcze wyrażenie przybliżone na wyrażenie:

$$m[I_m(nq)]^2 - (m+1) I_{m-1}(nq) I_{m+1}(nq) = Y_m,$$

ale możemy się ograniczyć przy wyliczaniu tego wyrażenia do wyrazów, w których q występuje w najwyższej potędze. Wobec tego zamiast powyższego wyliczamy następujące wyrażenie:

$$\bar{Y}_m = m \{ [I_m(nq)]^2 - I_{m+1}(nq) I_{m-1}(nq) \}.$$

przytem uwzględniamy, że wedle (25) m można zastąpić przez $nq \cos \tau$. Otrzymujemy ostatecznie:

$$\bar{Y}_m = \frac{2 \cos \tau \sin^2 \tau}{\pi \sin \tau} = \frac{1}{\pi} \sin 2\tau \quad (30)$$

Dla wypadku 3. $m > nq > q$ ważne są wzory:

$$\left. \begin{aligned} H_m^{(1)}(q) &= -\frac{i e^{-iql_0}}{\sqrt{i \sin \tau_0}} \sqrt{\frac{2}{\pi q}}, \\ I_m(nq) &= \frac{e^{inql}}{\sqrt{i \sin \tau}} \sqrt{\frac{2}{\pi nq}}, \end{aligned} \right\} (31)$$

gdzie τ i τ_0 zdefiniowane są jako ujemne, urojone pierwiastki równań (25) zaś f i f_0 dane są przez równania (26).

if , względnie if_0 , jest tu wyrażeniem rzeczywistym ujemnym, zaś $i \sin \tau_0$ wzgl. $i \sin \tau$, wyrażeniem rzeczywistym, dodatnim. Postępując analogicznie jak poprzednio, otrzymujemy:

$$\left. \begin{aligned} H_{m+1}^{(1)}(q) &= -\frac{i e^{-i(qf_0 - \tau_0)}}{\sqrt{i \sin \tau_0}} \sqrt{\frac{2}{\pi q}}, \\ I_{m+1}(nq) &= \frac{e^{i(nql - \tau)}}{\sqrt{i \sin \tau}} \sqrt{\frac{2}{\pi nq}}, \end{aligned} \right\} (31a)$$

$$\left. \begin{aligned} H_m^{(1)r}(q) &= i e^{-ql_0} \sqrt{i \sin \tau_0} \sqrt{\frac{2}{\pi q}}, \\ I_r^m(nq) &= e^{inql} \sqrt{i \sin \tau} \sqrt{\frac{2}{\pi nq}}. \end{aligned} \right\} (31b)$$

Przechodzimy do obliczania dla tego przypadku Y_m i, uwzględniając jak poprzednio tylko najwyższe potęgi ϱ , otrzymujemy:

$$m \left\{ \left[I_m(n\varrho) \right]^2 - I_{m+1}(n\varrho) I_{m-1}(n\varrho) \right\} = m \frac{2}{\pi n \varrho i \sin \tau} \cdot \left[e^{2in\varrho l} - e^{i(n\varrho l + l)} e^{i(n\varrho l - \tau)} \right] = 0.$$

Wobec znikania Y_m nie obliczamy już dla tego wypadku współczynników $b_m \tilde{b}_{m+1}$.

Dla wypadku 22, $\varrho < m < n\varrho$, ważne są wzory: dla $I_m(n\varrho)$ wzory (24) i (24a), zaś dla $H_m^{(2)}(\varrho)$ wzory (3I) i (3Ia). Stąd otrzymujemy:

$$b_m = \frac{2 i^{m-1} \sqrt{n}}{\pi \varrho \frac{2}{\pi \varrho} \left[-ie^{-i\varrho l_0} \cos\left(n\varrho l + \frac{\tau}{4}\right) \frac{n | \sin \tau}{i \sin \tau_0} - ie^{-i\varrho l_0} \cos\left(n\varrho l - \frac{\pi}{4}\right) \frac{i \sin \tau_0}{i \sin \tau} \right]}{2 i^{m-2} \sqrt{n} e^{i\varrho l_0} \left[\cos\left(n\varrho l + \frac{\pi}{4}\right) \frac{n | \sin \tau}{i \sin \tau_0} + \cos\left(n\varrho l - \frac{\pi}{4}\right) \frac{i \sin \tau_0}{i \sin \tau} \right]} \quad (32)$$

W tym wyrażeniu mianownik jest skończony, a licznik znika jak $e^{-\varrho}$, a więc dla dużych ϱ współczynniki znikają.

Wyrażenia Y_m nie rozpatrujemy ze względu na ten wypadek, bo ono zależy tylko od argumentu $n\varrho$; będzie to ważny na Y_m wzór (30).

Możemy już przejść do obliczenia siły K_{\perp} . Wykonywując sumowanie we wzorze (17b), będziemy najpierw sumowali od wskaźnika $m=0$ do wskaźnika $m=m^*=\varrho$, następnie od $m=m^*$ do $m=+\infty$.

Oznaczmy wyrażenie: $\sum_{m=0}^{m^*} b_m \tilde{b}_{m+1} Y_m$ przez S' , zaś wyrażenie $\sum_{m=m^*}^{+\infty} b_m \tilde{b}_{m+1} Y_m$ przez S'' .

Dla wyliczenia S' ważne są wzory (29) i (30). Stąd:

$$S' = \sum_{m=0}^{m^*} \frac{4 i^3 n \sin \tau_0 \sin \tau \cos^2 \tau \sin 2\tau}{\pi \sin^2(\tau + \tau_0)} \frac{e^{i(l-l_0)}}{1 - r_2^2 e^{2i\tau}}$$

Mnożąc całe wyrażenie przez $-\varrho \sin \tau_0 A \tau_0 = 1$ (27) i uwzględniając, że w miarę jak m przebiega kolejne wartości od 0 do m^* ($m^* = \varrho$ duża wielkość), to τ zmienia się od $\frac{\pi}{2}$ do 0, możemy znak sumy zastąpić przez całkę i mamy:

$$S' = \int_0^{\pi/2} \frac{8 i^3 n \varrho \sin^2 \tau \sin^2 \tau_0 \cos^3 \tau}{\pi \sin^2 (\tau + \tau_0)} \frac{e^{i(\tau - \tau_0)}}{1 - r_2^2 e^{2i\tau}} d\tau_0.$$

Przy wyliczeniu S'' zauważymy, że gdy sumujemy od $m = m^* = \varrho$ do $m = n\varrho$, to dla Y_m należy nadal korzystać ze wzoru (30), ale na b_m , już ze wzoru (32). Ponieważ if_0 jest tu ujemne rzeczywiste, to w iloczynach $b_m \bar{b}_{m+1}$ wystąpią wyrazy $e^{2i\varrho f_0}$, które znikają ze wzrastającym ϱ . A więc te wyrazy szeregu można przyjąć za równe 0.

Gdy tworzymy dalsze wyrazy sumy od $m = n\varrho$ do $m = +\infty$, to Y_m znika. Widzimy, że możemy przyjąć $S'' = 0$.

I ostatecznie podstawiając S' w (17b) i uwzględniając że $A = \frac{\delta \phi}{4T}$, mamy:

$$\mathfrak{R}_1 = -K_1 = \frac{2L a^3 \delta \sigma \phi}{(w + ah) T} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2 \tau \sin^2 \tau_0 \cos^3 \tau}{\sin^2 (\tau + \tau_0)} \Re \left[\frac{ie^{i(\tau - \tau_0)}}{1 - r_2^2 e^{2i\tau}} \right] d\tau_0.$$

Wyliczmy jeszcze wyrażenie $\Re \left[\frac{ie^{i(\tau - \tau_0)}}{1 - r_2^2 e^{2i\tau}} \right]$, przyczem znak tego wyrażenia będzie zarazem znakiem siły \mathfrak{R}_1 .

$$\Re \left[\frac{ie^{i(\tau - \tau_0)}}{1 - r_2^2 e^{2i\tau}} \right] = \frac{\sin (\tau_0 - \tau) (1 - r_2)}{1 + r_2^4 - 2r_2^2 \cos 2\tau}.$$

Uwzględniając, że wedle (25) $0 < \tau - \tau_0 < \frac{\pi}{2}$ i że $|r_2| < 1$, widzimy, że powyższe wyrażenie, a co za tem idzie siła \mathfrak{R}_1 , mają znak ujemny. A więc siła działa w kierunku odwrotnym do rozchodzenia się światła.

Podstawiając, mamy dla \mathfrak{R}_1 wyrażenie:

$$\mathfrak{R}_1 = \frac{2L a^3 \delta \sigma \phi}{(w + ah) T} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2 \tau \sin^2 \tau_0 \cos^3 \tau \sin (\tau_0 - \tau) (1 - r_2)}{\sin^2 (\tau + \tau_0) (1 + r_2^4 - 2r_2^2 \cos 2\tau)} d\tau_0.$$

Uwzględnijmy jeszcze, że σ można wyrazić: $\sigma = \frac{4\pi c}{\lambda} n^2 \bar{k}$, i oznaczmy całkę występującą powyżej przez Z_1 , to mamy:

$$\mathfrak{R}_1 = \frac{8\pi L a^3 \delta \phi}{(w + ah) T} \frac{n^2 \bar{k}}{\lambda} Z_1. \quad (33)$$

9. Siła $K_{||}$ dla dużych walców.

Aby wyliczyć siłę $K_{||}$ dla dużych walców, wykonamy najpierw całkowanie zaznaczone w (20), przyjmując jak poprzednio, że mamy walce słabo absorbujące.

Chcemy wyliczyć wyrażenie:

$$\int_0^a \left[(m+1) m I_m(kr) I_{m+1}(\bar{k}r) + r^2 \frac{\partial I_m(kr)}{\partial r} \frac{\partial I_{m+1}(\bar{k}r)}{\partial r} \right] dr = X_m.$$

Ponieważ:

$$\frac{\partial I_m(x)}{\partial x} = \frac{m}{x} I_m(x) - I_{m+1}(x) = -\frac{m}{x} I_m(x) + I_{m-1}(x),$$

to

$$X_m = \int_0^a \left[\bar{k} m I_m(\bar{k}r) I_{m+1}(\bar{k}r) r + k(m+1) I_{m+1}(kr) I_{m+1}(\bar{k}r) r - \right. \\ \left. - k \bar{k} I_{m+1}(kr) I_m(\bar{k}r) r^2 \right] dr.$$

Ponieważ dla walców słabo absorbujących $k = \bar{k}$, możemy łatwo wykonać powyższą całkę¹⁾:

$$\int_0^a k r m [I_m(kr)]^2 dr = \frac{m k a^2}{2} \left\{ [I_m(ka)]^2 - I_{m-1}(ka) I_{m+1}(ka) \right\}; \\ \int_0^a k r (m+1) [I_{m+1}(kr)]^2 dr = \frac{(m+1) k a^2}{2} \left\{ [I_{m+1}(ka)]^2 + \right. \\ \left. + [I_m(ka)]^2 \right\} - a(m+1)^2 I_{m+1}(ka) I_m(ka); \\ \int_0^a k^2 I_{m+1}(kr) I_m(kr) r^2 dr = \frac{a^2 k}{2} \left\{ m [I_m(ka)]^2 - (m+1) I_{m-1}(ka) I_{m+1}(ka) \right\}$$

Ostatecznie otrzymujemy:

$$K_{||} = \frac{2 L A \sigma \pi}{(w+a h) \frac{\varepsilon^2 \omega^2}{c^2}} \sum_{m=0}^{+\infty} \left\{ \frac{a^2 k}{2} \left[I_{m-1}(ka) I_{m+1}(ka) + (m+1) [I_{m+1}(ka)]^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + (m+1) [I_m(ka)]^2 \right] - (m+1)^2 a I_m(ka) I_{m+1}(ka) \right\} d_m \bar{d}_{m+1}. \quad (20a)$$

Dla wyrażeń, stojących pod znakiem sumy, korzystamy z przybliżonych wzorów Debye'a, przyjmując jak poprzednio $\varrho = k_0 r$, $n \varrho = kr$. Zajmijmy się najpierw wypadkiem:

$$I. \quad m < \varrho < n \varrho.$$

¹⁾ Korzystając ze wzorów: Jahnke - Emde, l. c. p. 165 i 166.

Przy wyliczaniu współczynników d_m korzystamy ze wzorów (24), (24b), (28) i (28a) i uwzględniając, że wobec przyjętego przybliżenia $\sigma = 0$ i $\mu = 1$, występujący w wyrażeniu na d_m współczynnik $\beta = \varepsilon + \frac{i\sigma}{\omega}$ równa się n^2 , otrzymujemy:

$$d_m = \frac{2 i^m n \sqrt{n \cos r} \sqrt{\sin r \sin r_0}}{e^{i(\varrho r_0 - n \varrho r)} \sin(r + r_0) \cos(r_0 - r) [1 - i r_1^2 e^{2i n \varrho r}]}, \quad (34)$$

$$d_m d_{m+1} = \frac{4 i^3 n^3 \cos^2 r \sin r \sin r_0 e^{i(r - r_0)}}{\sin^2(r + r_0) \cos^2(r - r_0) (1 - r_1^2 e^{2i r})}. \quad (34a)$$

Musimy jeszcze wyliczyć wyrażenie:

$$X_m = \frac{a^2 k}{2} \left\{ I_{m-1}(n \varrho) I_{m+1}(n \varrho) + (m+1) [I_{m+1}(n \varrho)]^2 + (m+1) [I_m(n \varrho)]^2 \right\} - \\ - a(m+1)^2 I_m(n \varrho) I_{m+1}(n \varrho),$$

ale ponieważ wystarczy uwzględnić tylko najwyższe potęgi ϱ , to zamiast powyższego będziemy wyliczali następujące wyrażenie:

$$\bar{X}_m = \frac{a^2 k}{2} m [I_{m+1}(n \varrho)]^2 + \frac{a^2 k}{2} m [I_m(n \varrho)]^2 - m^2 a I_m(n \varrho) I_{m+1}(n \varrho)$$

Kładąc $m = n \varrho \cos r$ i korzystając ze wzorów (24) i (24a), otrzymujemy:

$$\bar{X}_m = \frac{a n \varrho \sin 2r}{2\pi}. \quad (35)$$

2. $n \varrho > m > \varrho$.

Dla X_m , ponieważ to wyrażenie zależy tylko od argumentu $n \varrho$, jest nadal ważny wzór (35), zaś przy wyliczaniu współczynników d_m korzystamy na $I_m(n \varrho)$ ze wzorów (24) i (24a), zaś na $H_m^{(1)}(\varrho)$ ze wzorów (31) i (31a). W wyrażeniu na d_m wystąpią ujemne rzeczywiste potęgi e i współczynniki d_m znikają dla dużych ϱ

3. $\varrho < n \varrho < m$.

Dla X_m otrzymujemy, ograniczając się do wyższych potęg ϱ i korzystając ze wzorów (31), (31b) i (25):

$$\bar{X}_m = \frac{2 a \cos r}{i \sin r} e^{2i n \varrho r - i r}. \quad (36)$$

Wykładnik potęgowy jest rzeczywisty ujemny, a więc \bar{X}_m znika dla dużych ϱ , współczynniki $\bar{d}_m \bar{d}_{m+1}$ również znikają.

Możemy przejść do wyliczenia siły $K_{||}$.

Oznaczmy wyrażenie $\sum_{m=0}^{m^*} \bar{d}_m \bar{d}_{m+1} X_m$ przez R' i wyrażenie $\sum_{m=m^*}^{+\infty} \bar{d}_m \bar{d}_{m+1} X_m$ przez R'' ($m^* = \varrho$).

Dla R' ważne są wzory (34a) i (35), a więc otrzymujemy:

$$R' = \sum_{m=0}^{m^*} \frac{2 i^3 n^4 a \varrho \sin r \sin r_0 \cos^2 r \sin 2 r e^{i(r-r_0)}}{\pi \sin^2(r+r_0) \cos^2(r-r_0) (1-r_1^2 e^{2i r})},$$

mnożąc przez $-\varrho \sin r_0 \Delta r_0 = 1$ i zastępując sumowanie przez całkowanie, mamy:

$$R' = \int_0^{\tau} \frac{4 i^3 n^4 a \varrho^2 \sin^2 r \sin^2 r_0 \cos^3 r e^{i(r-r_0)}}{\pi \sin^2(r+r_0) \cos(r-r_0) (1-r_1^2 e^{2i r})} d r_0.$$

Dla R'' przy sumowaniu od $m = m^* = \varrho$ do $m = n \varrho$, znikają współczynniki \bar{d}_m , zaś przy sumowaniu od $m = n \varrho$ do $m = \infty$ znika X_m i współczynniki \bar{d}_m . Przyjmujemy więc $R'' = 0$.

Ostatecznie podstawiając R' w (20a), mamy:

$$\begin{aligned} \bar{\mathfrak{K}}_{||} = -K_{||} &= \frac{8 L a^3 A \sigma k^2 n^2}{(w+ah) \left(\frac{v^2 + c^2 \omega^2}{c^2} \right)} \int_0^{\tau} \frac{\sin^2 r \sin^2 r_0 \cos^3 r}{\sin^2(r+r_0) \cos^2(r-r_0)} \\ &\cdot \Re \frac{i e^{i(r-r_0)}}{1-r_1^2 e^{2i r}} d r_0. \end{aligned}$$

Przyjmując σ w mianowniku tego wyrażenia równe 0 i uwzględniając, że $A = \frac{\delta \dot{\phi}}{4T}$, mamy:

$$\bar{\mathfrak{K}}_{||} = \frac{2 L a^3 \sigma \delta \dot{\phi}}{(w+ah) T} \int_0^{\tau/2} \frac{\sin^2 r \sin^2 r_0 \cos^3 r}{\sin^2(r+r_0) \cos^2(r-r_0)} \Re \frac{i e^{i(r-r_0)}}{1-r_1^2 e^{2i r}} d r_0$$

Wyliczmy jeszcze wyrażenie $\Re i \frac{e^{i(r-r_0)}}{1-r_1^2 e^{2i r}}$, przyczem znak tego

wyrażenia będzie znakiem siły $\bar{\mathfrak{K}}_{||}$. Uwzględniając (28), mamy:

$$\Re \left[i \frac{e^{i(r-r_0)}}{1-r_1^2 e^{2i r}} \right] = \frac{\sin(r_0-r) (1-r_1) [1 + \sin(r_0-r) \sin(r_0+r)]}{1+r_1^4 - 2r_1^2 \cos 2r}$$

Ponieważ $\sin(\tau_0 - \tau)$ jest ujemny, to powyższe wyrażenie, a wraz z niem siła \mathfrak{R}_{\parallel} są ujemne. Siła działa więc w kierunku przeciwnym do postępowania światła wpadającego.

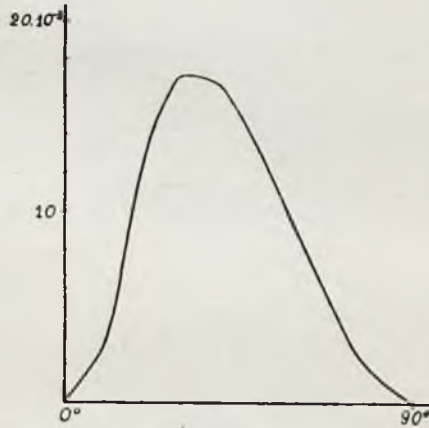
Podstawiając powyższe, mamy dla K_{\parallel} wyrażenie:

$$\mathfrak{R}_{\parallel} = \frac{2 L a^3 \sigma \delta p}{(w + ah) T} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2 \tau \sin^2 \tau_0 \cos^3 \tau \sin(\tau_0 - \tau) (1 - r_2) [1 + \sin(\tau_0 - \tau) \sin(\tau_0 + \tau)]}{\sin^2(\tau + \tau_0) \cos^4(\tau - \tau_0) (1 + r_1^4 - 2 r_1^2 \cos 2\tau)} d\tau_0.$$

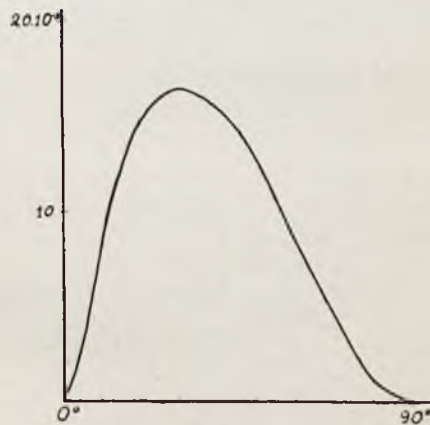
Uwzględniając, że σ można wyrazić: $\sigma = \frac{4 \pi c}{\lambda} n^2 \bar{k}$, i oznaczając występującą powyżej całkę przez Z_{\parallel} , mamy:

$$\mathfrak{R}_{\parallel} = \frac{8 \pi L a^3 \delta p n^2 \bar{k} c}{(w + ah) T \lambda} Z_{\parallel}. \quad (37)$$

Całki, występujące w wyrażeniach na siły radjometryczne, dadzą się wyliczyć tylko numerycznie lub graficznie.



Rys. 1.



Rys. 2.

Zostały one wyliczone graficznie dla $n=1,5$ i mają następujące wartości: $Z_{\perp} = -1,314 \cdot 10^{-2}$ (rys. 1) i $Z_{\parallel} = -1,409 \cdot 10^{-2}$ (rys. 2).

Podamy jeszcze przybliżone oszacowanie sił \mathfrak{R}_{\perp} i \mathfrak{R}_{\parallel} co do rzędu wielkości dla pewnych (zresztą dość dowolnie przyjętych)¹⁾ warunków pomiaru.

Gdyby przyjęć stałe materiału odpowiadające selenowi, to dla: $L = 1 \text{ cm}$, $a = 10^{-3} \text{ cm}$, $p = 0,5 \cdot 10^3 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $\lambda = 6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$, $T = 300^{\circ} \text{ K}$, $w = 4,7 \cdot 10^{-4}$, $4,188 \cdot 10^7 \text{ erg/grad. cm. sec.}^2)$, $N = 2,79$ — i $0,45$, otrzymamy $\mathfrak{R}_{\perp} = 1,2 \cdot 10^3 \delta Z_{\perp} \text{ dyn}$ i $\mathfrak{R}_{\parallel} = 1,2 \cdot 10^3 \delta Z_{\parallel} \text{ dyn}$.

Należałoby również wyliczyć graficznie całki Z_{\perp} i Z_{\parallel} dla $n \cong 3$. Z podobnego wyliczenia otrzymuje się dla Z_{\perp} przybliżoną wartość $-0,4 \cdot 10^{-2}$. Stąd $\mathfrak{R}_{\perp} \cong 5 \delta \text{ dyn}$.

Powyższe wartości siły odpowiadają wypadkowi, gdy fala wpadająca ma amplitudę równą 1. Dla amplitudy A należy wartość siły pomnożyć przez A^2 , albo przyjmując, że mamy falę elektromagnetyczną płaską, przez $2W$, gdzie W jest energią, zawartą w 1 cm^3 fali wpadającej. Czynniki te obniżają wprawdzie wartość siły, ale zawsze będą to siły mierzalne.

Lwów, Zakład Fizyki Teoretycznej Politechniki Lwowskiej.

Rękopis otrzymany d. 25 marca 1930.

1) Nie szacujemy dla pomiarów Westphal'a, gdyż Westphal eksperymentuje nitką kwarcową okopconą, a więc pomiary te nie nadają się do sprawdzenia naszej teorii. Zresztą, używając nieokopconej nitki kwarcowej należałoby robić pomiary w dziedzinie fal pozaczerwonych, gdyż w widmie widzialnym współczynnik absorpcji kwarcu równy jest zeru.

2) Przyjmujemy w dla selenu takie jak dla siarki. Wogóle największa trudność pochodzi stąd, że dla nielicznych tylko ciał znamy jednocześnie \bar{k} i w .

S. Kalandyk.

Termjonowa emisja metali w parach jodu.

Die termionische Emission der Metalle in Joddämpfen.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit stellt die Fortsetzung der Veröffentlichungen, die ich in Journal de Physique, t. IX, p. 231 und t. X, p. 337 mitgeteilt habe ¹⁾.

Die Apparatur ist durch Fig. 1 dargestellt. Der untersuchte Draht *K* in Form einer Schleife ist in die *Wheatstonsche* Brücke eingeschaltet. Die Temperatur des Drahtes wurde durch Schmelzen von *NaCl* und *K₂SO₄*, Körnchen bestimmt. Die Anode *A* ist mit dem Elektrometer oder Galvanometer verbunden. Das Jod befindet sich am Boden der Röhre *F*. Die Dampfspannung des Jods wurde durch Regulierung seiner Sättigungstemperatur geändert. Für Sättigungstemperaturen, die tiefer als Zimmertemperatur waren, wurde der untere Teil des Rohres *F* in schmelzendes Eis oder in Wasser von bestimmter Temperatur getaucht; für Sättigungstemperaturen, die höher als Zimmertemperatur lagen, wurde die Röhre an Stelle *D* abgeschmolzen und in zwei vertikalen elektrischen Öfen untergebracht. Im oberen Ofen wurde die Temperatur etwas höher gehalten, als in dem unteren, um die Kondensation des Jods an den Elektroden zu verhindern. Alle Strommessungen wurden bei konstanter Spannung 100 Volt ausgeführt.

Die Messungen wurden im Vacuum und bei Sättigungstemperaturen 0, 16, 38 und 68° C, denen die Jodspannungen 0,03, 0,14, 0,9, 7,3 mm Hg. entsprechen, ausgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefasst und in Fig. 2 graphisch dargestellt. Die Kurve stellt den Log. der Emission als Funktion von $\frac{1}{K}$ vor, worin *K* die absolute Temperatur bedeutet. Oberhalb 500° C besitzt die Emission im Joddampf

¹⁾ Siehe auch Phys. Ber., X, p. 1262 und XI, p. 331. Die zweite Publikation wurde in Phys. Ber. nicht richtig referiert.

einen konstanten Wert, der sich fast momentan einstellt. Unterhalb dieser Temperatur zeigt die Emission im Laufe der Zeit bedeutende Schwankungen (vermindert sich bei fortwährendem Glühen) und unterliegt grossen Ablenkungen bei Wiederholungen der Experimente unter verschiedenen Bedingungen. Um auf diesen Umstand aufmerksam zu machen, ist der untere Teil der Kurve als unterbrochene Linie dargestellt. Ich nehme an, dass die Emission auf diesem Kurventeil nicht von einer Einwirkung des Jods auf das Platin, sondern von an dem Platin occludierten Gasen oder anderen Verunreinigungen abhängt. Ausserdem weisen die Kurven folgende charakteristische Eigentümlichkeiten auf:

1. Die negative Emission in den Joddämpfen wächst langsamer, als die Elektronenemission des reinen Metalls im Vacuum an; dadurch ist die Einwirkung des Jods in tieferen Glühtemperaturen sehr bedeutend und nimmt fast bis zu Null bei ungefähr $1300^{\circ}C$ ab. Das Verhältnis der Emissionsströme, die den Dampfspannungen 7,3 und 0,03 mm für die verschiedenen Glühtemperaturen entsprechen, ist in Tabelle II zusammengefasst. Das Verhältnis der negativen Emissionen im Joddampf bei 0,03 mm Druck zu der Emission des Platins im Vacuum bei verschiedenen Glühtemperaturen finden wir in Tabelle III. Beide Tabellen zeigen, in welchem Grade der Einfluss des Jods bei Temperaturerhöhung der Kathode verschwindet.

2. Die sich auf kleine Dampfspannungen von 0,03 und 0,14 mm beziehenden Kurven weisen deutliche Knicke bei ca. 700 und $1000^{\circ}C$ auf und es ist auffallend, dass nach den Angaben von Meyer die Dissoziation des Joddampfes gerade bei ca. 700° beginnt und bei $1000^{\circ}C$ beendet ist.

3. Bei Erhöhung der Joddampfspannung nähert sich die Emissionskurve einer geraden Linie. Den plötzlichen Knick in der oberen Kurve (7,3 mm) bei $1222^{\circ}C$ schreibe ich der Anhäufung von Raumladungen zu.

In der Diskussion zeigt der Verfasser, dass die Erscheinung nicht durch Adsorption von Jod an Metalloberflächen gedeutet werden kann, da bekanntlich die elektronegativen Gase (z. B. Sauerstoff) die Austrittsarbeit vergrössern und die Elektronenemission des reinen Metalls erniedrigen. Auch steht die Annahme, dass die Moleküle des Joddampfes beim Zusammenstoss mit dem Metall in Form von negativen Ionen abspringen, nicht im Einklang mit dem Experiment. Der Verfasser nimmt an, dass die beobachtete negative Emission durch die Dissoziation der auf dem Metall entstandenen Platinjodide verursacht ist. Das allmähliche Verschwinden der Emission in hohen Temperaturen erklärt der Verfasser durch die Verflüchtigung der Jodide von der Metalloberfläche als neutrale Moleküle.

I. W s t ę p.

Współczesna literatura obfituje w prace, poświęcone zjawiskom termjonowym, zachodzącym w atmosferze rozmaitych par i gazów¹⁾. L a n g m u i r i jego uczniowie wykazali, że atomy par lub gazów, adsorbując się na powierzchni rozżarzonego metalu, wytwarzają warstwy monomolekularne, które mogą zasadniczo zmienić elektronową i jonową emisję samego metalu. Tak np. drut wolframowy, umieszczony w parach rubidu lub cezu, już około 500^o C wykazuje wybitną elektronową i dodatnią, jonową emisję, w której to temperaturze nie obserwujemy żadnych śladów emisji czystego wolframu. Inne gazy znów posiadają działanie wręcz przeciwne — minimalne ilości tlenu lub pary wodnej obniżają gwałtownie elektronową emisję wolframu.

Niniejsza praca ma na celu zbadanie ujemnej i dodatniej emisji rozmaitych metali w parach jodu. Wymieniony temat wyłonił się w czasie badań przewodnictwa płomienia chlorowodorowego²⁾. Pragnąc wyjaśnić mechanizm zjawiska, zmierzylem emisję rozżarzonej platyny w czystym chlorze pod atmosferycznym ciśnieniem, rozliczając, że chlor jako gaz wybitnie elektronegatywny będzie obniżał ujemną emisję platyny. Wynik pomiaru był jednak nieoczekiwany: ujemna emisja w atmosferze chloru była większa, a dodatnia mniejsza, niż w przypadku platyny, żarzonej w powietrzu.

Ze względu na techniczne trudności, z jakimi połączone są manipulacje z chlorem, w naszym zakładzie podjęte były przez p. J e ż a³⁾ analogiczne doświadczenia z jodem, które wykazały, że działania jego są identyczne z działaniem chloru. Oprócz stwierdzenia tego zasadniczego faktu p. J e ż próbował określić zależność pomiędzy wielkością emisji w parze jodu, a temperaturą żarzenia platyny. Posługując się aparatem, z którego można było wypompowywać powietrze do kilku dziesiątych mm Hg, p. J e ż wykazał, iż w obrębie od ca. 900 do 1 100^o C ujemna emisja podlega prawu R i c h a r d s o n a⁴⁾.

Pierwszym etapem dalszych badań, prowadzonych przeze mnie⁵⁾, było wynalezienie najbardziej odpowiedniego materiału do doświadczeń. Przypuszczałem, iż wpływ jodu najwybitniej przejawia się na pierwiastkach,

1) Handbuch der Experimentalphysik, t. 13, p. 204.

2) K a l a n d y k, Spr. i Pr. P. T. F., t. II (1925), str. 38 i Journal de Physique, t. V, (1924), p. 345.

3) J e ż, Spr. i Pr. P. T. F., t. II (1926), str. 21 i Journal de Physique, t. 8 (1927), p. 245.

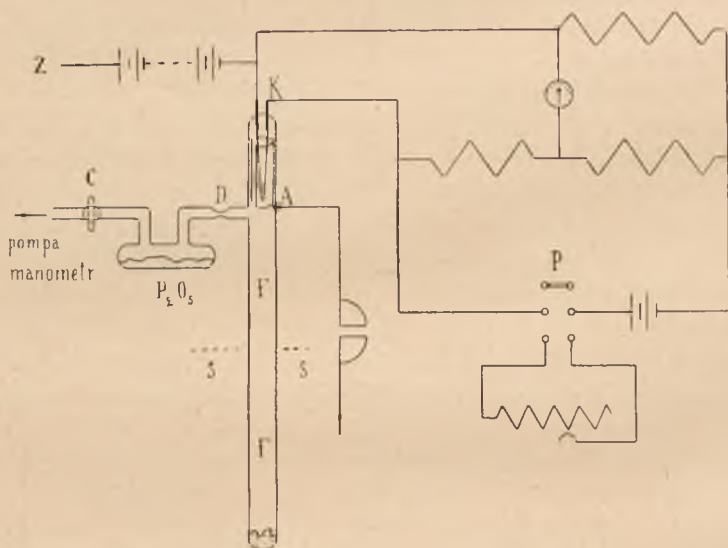
4) Na podstawie moich późniejszych badań przypuszczam, że p. J e ż miał do czynienia z prężnością pary, odpowiadającą pokojowej temperaturze, a nie temperaturze pieców, jak to podaje.

5) K a l a n d y k, Referat na IV zjeździe fizyków w Wilnie oraz Journal de Physique t. IX (1928), p. 231 i t. X (1929), p. 337.

które energicznie reagują z jodem, w tym celu żarzyłem w parach jodu, drucziki z *Ag*, *Cu*, *Fe*, *Ni*, *W* i *Pt*. Orientacyjne doświadczenia wykazały że pierwsze trzy materiały przepalają się niemal momentalnie, nieco trwalszy jest nikiel, lecz również nadaje się tylko do jakościowych obserwacji; z tego względu dalsze badania z wspomnianymi drutami zostały zaniechane i wszystkie ilościowe pomiary zostały wykonane z platyną i wolframem, które przez dłuższy czas mogą być żarzone w jodzie bez widocznych zmian.

2. Aparatura i metoda doświadczeń.

W czasie kilkoletniej pracy aparatura niejednokrotnie ulegała zmianom, zasadniczo, jednak, doświadczenia były wykonywane w następujący sposób.



Rys. 1.

Badany drut *K*, zgięty w kształcie pętli (Rys. 1), był przytapiany do dwóch grubych platynowych sztyftów, które potem były wtapiane do szklanej rurki *FF*. W tej postaci drut najmniej ulega zniekształceniu podczas ogrzewania. Dokola rozżarzonego drutu umieszczona była cylindryczna blaszka platynowa ca 1 cm średnicy, przylegająca do wewnętrznej ściany rurki. Opróżnianie naczynia wykonywane było przy pomocy pompy dyfuzyjnej *Volmera* przez boczną rurkę *D*, która w razie potrzeby mogła być zatopiona w zwężeniu.

Prąd emisyjny był mierzony przy pomocy galwanometru lub kwadrantowego elektrometru z wzorcową pojemnością, połączonych z elektrodą *A*. Rozżarzony drut doczepiony był do jednego bieguna baterji małych akumulatorów, drugi biegun której był uziemiony. Żarzenie drutu dokonywało się powszechnie znanym sposobem¹⁾ przez włączenie go w obwód mostu *Wheatstone'a*. Metoda ta pozwala dokładnie regulować i kontrolować temperaturę drutu. W niektórych wypadkach potrzebowałem przeżarzyć drut przed pomiarem w celu usunięcia adsorbowanych na nim gazów. Dla ułatwienia tego zabiegu baterja żarzenia była włączona w obwód przez przełącznik *P*, który pozwalał z łatwością wyeliminować opornicę żarzenia. Cała aparatura była umieszczona na płytach parafinowych, a połączenia, które tego wymagały, wykonane były w elektrostatycznej osłonie.

Jod znajdował się na dnie rurki *F*, wprowadzanie go do przyrządu odbywało się w następującej kolejności: po wsypaniu do rurki jod był zamrażany w mieszaninie CO_2 z eterem i przyrząd był opróżniany przy pomocy pomp dyfuzyjnych do ca 10^{-1} mm *Hg*, poczem kurek *C* zamykał się i jod dwukrotnie był destylowany w próżni celem usunięcia absorbowanych w nim gazów. Po ponownem skondensowaniu jodu na dnie rurki *F* przez oziębianie jej w CO_2 wydzielone gazy były odpompowywane. Specjalne zabiegi do osuszania przyrządu i usuwania adsorbowanych na szkle i platynie gazów nie były stosowane ze względu na obecność jodu. Przyrząd pozostawał zazwyczaj przez dłuższy czas (czasem po parę miesięcy) w połączeniu z naczynkiem, zawierającym P_2O_5 . Ciśnienie jodu w aparacie regulowano przez zmianę jego temperatury nasycenia. Gdy dolny koniec rurki *F* był zanurzony do mieszaniny CO_2 z eterem, prężność jodu była uważana za zero, dalej pomiary były wykonywane przy zanurzeniu rurki *F* do topniejącego lodu i do wody nieco chłodniejszej od powietrza w pracowni. Te zabiegi wymagały tylko zamknięcia kurka *C*. Dla uzyskania większych prężności rurka *F* była zatapiała w *D*, oddzielana od pomp i umieszczana w dwóch pionowych, elektrycznych piecach. Uzwojenie pieców było obliczone w ten sposób, iż dolny piec (nie wyobrażony na rys.), sięgający mniej więcej do poziomu *SS*, wytwarzał zawsze temperaturę o parę stopni niższą od temperatury górnego pieca; w ten sposób unikało się kondensacji jodu na górnych częściach rurki. Prężności, odpowiadające rozmaitym temperaturom pary nasyconej jodu, były czerpane z *International Critical Tables*, t. III, p. 201 (1928). Wnętrze pieców było wyścielone metalową blachą, połączoną z ziemią — w celu usunięcia oddziaływań indukcyjnych. Rurka *F* była umieszczona w pionowem położeniu na krążkach z miki.

¹⁾ O. W. Richardson. Emission of electricity from hot bodies, p. 17. 2 ed., 1921.

3. O g ó l n y c h a r a k t e r z j a w i s k a .

Charakterystyczne cechy emisji w jodzie występują najwyraźniej przy porównaniu ich z właściwościami emisji w innych gazach; w tym celu przytaczamy niektóre liczby, odnoszące się do emisji platyny w tlenie i azocie ¹⁾.

Powszechnie wiadomo, że druty, żarzone przez dłuższy czas w próżni, wykazują tylko elektronową emisję, dodatnia emisja ukazuje się, jeżeli ogrzewany drut w jakimkolwiek gazie, przytem zależność pomiędzy wielkością emisji a prężnością gazu przypomina krzywą nasycenia prądu w jonizowanym gazie. Dodatnia emisja w niskich temperaturach jest znacznie większa od elektronowej, ta ostatnia wzrasta, jednak, bardzo szybko wraz z temperaturą i w wysokich temperaturach przewyższa dodatnią.

Tlen 1,47 mm Hg.

$T^{\circ} C$	708	826	1 058	1 227
+ i w 10^{-12} amp.	1,6	15	380	1 700

Azot 2,8 mm Hg.

$T^{\circ} C$	827	984	1 071
+ i w 10^{-12} amp.	0,3	27,6	99

Emisja elektronowa w próżni.

$T^{\circ} C$	883	1 058	1 227
-- i w 10^{-12} amp.	0,01	6	1 600

Jak wspomnieliśmy już na wstępie, jod potęguje ujemną emisję i obniża dodatnią, działanie jego jest więc wręcz odmienne od działania innych gazów. Zjawisko występuje bez dostrzegalnego opóźnienia, z czego można wnioskować, iż odbywa się ono na powierzchni metalu i nie polega na przenikaniu jodu w głąb rozżarzonego drutu. Ujemna emisja w jodzie daje się zmierzyć już w temperaturze żarzenia ca $300^{\circ} C$. Przy podwyższaniu temperatury żarzenia emisja wzrasta, zbliżając się stopniowo do wielkości elektronowej emisji metalu w próżni. Działanie jodu występuje więc najwybitniej przy słabem żarzeniu drutu. Jod obniża początkową dodatnią emisję świeżych drutów. W drutach starannie wyżarzonych i pozbawionych początkowej dodatniej emisji jod nie wywołuje żadnej dodatkowej dodatniej emisji, działanie jego jest ściśle unipolarne.

Prąd nasycenia w atmosferze jodu jest zaznaczony bardzo niewyraźnie i zwiększenie różnicy potencjałów powoduje zazwyczaj większy lub mniejszy

¹⁾ O. W. Richardson, l. c. p. 231.

wzrost natężenia prądu. Tak np. w jednym typowym przypadku otrzymane były następujące liczby:

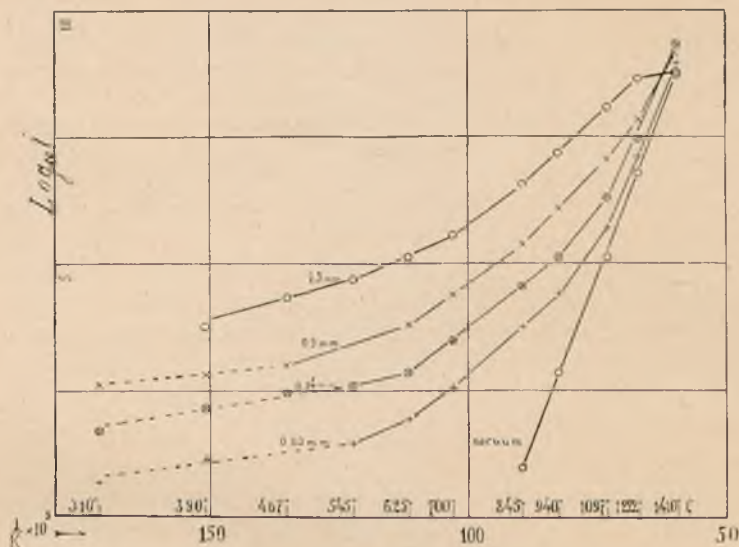
Przyłożone napięcie w woltach	10	50	100	250
Natężenie prądu w 10^{-7} amp.	1	2,6	4,8	8,2

Jak należało spodziewać się, stan nasycenia występuje wybitniej przy słabem żarzeniu drutu i mniejszej prężności pary jodu. Zjawisko to utrudnia w znacznej mierze porównywanie rezultatów pomiędzy sobą.

4. Platyna. Zależność ujemnej emisji od temperatury żarzenia i od prężności pary jodu.

Drut platynowy, stosowany w doświadczeniach, posiadał długość 54 mm i średnicę 0,08 mm. Temperatura żarzenia była oznaczana przez pomiar opo. u drutu. Poprzednio była ustalona zależność oporu drutu od jego temperatury przez stapianie w środkowej części małych ziarenek $NaCl$ i K_2SO_4 , obserwowanych przez lupę. Drut platynowy nie był poddawany żadnym specjalnym zabiegom (gotowanie w kwasie azotowym, długotrwałe wyżarzanie w próżni), jednak przytoczone dalej końcowe wyniki otrzymane były po paromiesięcznych doświadczeniach, wobec czego badany drut można kwalifikować jako „stary”. Elektronowa emisja drutu była większa od tych liczb, jakie przytacza R i c h a r d s o n (ca 100 razy), wiadomo jednak, iż nawet najnowsze pomiary prowadzą do bardzo rozbieżnych rezultatów w zależności od stopnia odgazowania metalu¹⁾. Zasadniczo mierzyłem wyłącznie emisję ujemną, uważając emisję dodatnią, która się obserwuje w pierwszych okresach, za zjawisko poboczne. Bardzo staranne osuszenie aparatu, który pozostawał w połączeniu z P_2O_5 w próżni około dwóch miesięcy, usunęło przepelzanie prądu przez powierzchnię szkła i pozwoliło zbadać zjawisko w bardzo niskich temperaturach żarzenia. Jak było wspomniane wyżej, prężność pary jodu była regulowana przez ogrzewanie dolnej części rurki do tej lub innej temperatury. Pomiary były wykonane przy czterech temperaturach: 0° , 16° , 38° , $68^{\circ} C$, którym odpowiadają prężności 0,03; 0,14; 0,9; i 7,3 mm Hg. Odczyty robione były po upływie 2—3 godzin po ustaleniu się temperatury. Wszędzie stosowana była ta sama różnica potencjałów 100 woltów. W opisanych warunkach otrzymane były rezultaty, zestawione w tabl. I. Dla ułatwienia orjentacji wyniki przedstawione są graficznie na rys. 2, w którym na osi odciętych odłożona jest odwrotność bezwzględnej temperatury, a na osi rzędnych \log_{10} natężenia prądu.

¹⁾ Handbuch der Experimentalphysik, t. 13, p. 52.



Rys. 2.

5. Dyskusja rezultatów, otrzymanych z platyną.

Jak wynika z rys. 2, zależność pomiędzy emisją w jodzie, a temperaturą żarzenia przedstawia się w postaci zawyłych krzywych, znacznie odbiegających od prostej linii, którą — zgodnie z prawem Richardsona — daje platyna w próżni.

Wielokrotne pomiary wykazują, że powyżej ca 700° C emisja w jodzie jest zjawiskiem, które prawie nie ulega zmianie z biegiem czasu i daje się ze znaczną ścisłością reprodukować w rozmaitych warunkach i w dowolnej kolejności nawet z różnymi próbkami drutu. Inaczej przedstawia się sprawa w niskich temperaturach żarzenia (300—700° C), w tym obrębie temperatur występują następujące zjawiska: 1) zmniejszanie się prądu emisyjnego, które w pierwszych chwilach po rozżarzeniu drutu zachodzi gwałtownie, a z biegiem czasu odbywa się w coraz to wolniejszym tempie, w ten sposób emisja stopniowo zbliża się asymptotycznie do pewnej granicznej wartości, 2) znaczne wahania emisji przy powtarzaniu pomiarów z dłuższymi przerwami. Obydwa zjawiska występują tem wybitniej, im niższa jest temperatura żarzenia drutu. Krzywe na tym odcinku mają raczej charakter orjentacyjny i dla zaznaczenia tej okoliczności poprowadzone są linią przerywaną. Dla ilustracji wymienionych zjawisk przytaczam kilka seryj pomiarów, odnoszących się do temperatury żarzenia 310° C i prężności pary jodu 0,14 mm Hg (16° C).

Doświadczenie 8. I 1930: początkowy ruch elektrometru tak zmienny, że nie poddaje się obserwacji, po kilkudziesięciu sekundach otrzymujemy następujące odczyty:

$t =$	0 min.	1 min.	4 min.	6 min.
	$20 \cdot 10^{-13} A$	$10 \cdot 10^{-13} A$	$5,7 \cdot 10^{-13} A$	$5,3 \cdot 10^{-13} A$

Po wykonaniu serii pomiarów jod był skondensowany przy pomocy mieszaniny CO_2 z eterem i przyrząd ponownie wypompowany. Następnego dnia, gdy doświadczenie było powtórzone, emisja miała ten sam przebieg, jednakże wielkość jej była znacznie mniejsza i końcowa wartość wynosiła tylko $9 \cdot 10^{-11} A$. Po dłuższej przerwie w doświadczeniach, w czasie której drut był w kontakcie z powietrzem, emisja powróciła do swej pierwotnej wielkości i analogiczna serja odczytów dała rezultaty:

$t =$	0 min.	2 min.	4 min.
	$9 \cdot 10^{-13} A$	$6,4 \cdot 10^{-13} A$	$5,5 \cdot 10^{-13} A$

Opisany przebieg zjawiska naprowadza na myśl, że emisja w niskich temperaturach nie jest spowodowana bezpośrednio oddziaływaniem jodu na platynę, lecz raczej na okludowane w niej gazy lub inne zanieczyszczenia, które mogą zmieniać swoje stężenie na powierzchni metalu.

Obserwując początkowy ruch elektrometru, mogłem stwierdzić istnienie emisji, przy prężności pary jodu 0,9 mm nawet w temperaturze żarzenia 230° (kolejność manipulacji była taka, iż w pierw był zamykany obwód żarzenia, a potem przerywane było połączenie elektrometru z ziemią, wobec tego wychylenie listka nie mogło być spowodowane oddziaływaniem indukcyjnym).

Zależność pomiędzy emisją a temperaturą zasadniczo ma charakter eksponencjalny i może być wyrażona wzorem analogicznym do prawa *Richardsona*, z tem zastrzeżeniem, że praca wyjścia nie zachowuje stałej wartości, lecz w określonych temperaturach zmienia swą wielkość. Tak np. krzywe, odnoszące się do mniejszych prężności 0,03 i 0,14 mm, można przedstawić w postaci trzech prostolinijnych odcinków, odpowiadających temperaturom: $1410-1097^{\circ}$, $940-625^{\circ}$ i $545-310^{\circ} C$. Zmiana kierunku krzywej występuje około 1000° i $700^{\circ} C$. Na uwagę zasługuje ta okoliczność, że zagięcia krzywej mają miejsce w tych temperaturach, przy których zachodzą zmiany w strukturze pary jodu, a mianowicie, według pomiarów *Meyera*¹⁾ gęstość pary jodu w rozmaitych temperaturach wyraża się następującymi liczbami:

temperatura w $^{\circ}C$ 253—450	680	1 027	1 570
gęstość 8,8	8,06—8,58	5,75	5,7

¹⁾ *A b e g g s' Handbuch der anorganischen Chemie*, t. *IV*, 2, str. 359 (1913).

Z przytoczonych liczb wynika, że para jodu do ca $700^{\circ}C$ składa się z cząsteczek I_2 , pomiędzy 700° i 1000° odbywa się coraz to intensywniejsza dysocjacja i powyżej 1000° para jodu zawiera tylko atomy I .

W miarę zwiększania się prężności pary jodu poszczególne zagięcia tracą na swej wyrazistości i krzywa zbliża się do prostej linii, posiadającej mniejsze pochylenie do osi odciętych, niż linja, odpowiadająca elektronowej emisji w próżni.

Wreszcie, w podanym wykresie zasługuje na uwagę zachowanie się emisji w temperaturze $1410^{\circ}C$, przy największej badanej prężności jodu 7,3 mm. Prąd emisyjny jest w tym wypadku mniejszy, niż przy prężnościach 0,9, 0,14 a nawet 0,03. Prawdopodobnie mamy tu do czynienia z przestrzennym ujemnym nabojem, tamującym ruch wylatujących jonów. Podwyższenie napięcia do 260 woltów (zamiast powszechnie stosowanego 100 V) zwiększyło natężenie prądu emisyjnego siedmiokrotnie, wtedy gdy przy nieco niższym żarzeniu i tej samej prężności stosunek prądów, odpowiadających 260 i 100 woltom był tylko 1,5. Wyższe napięcia nie były stosowane z obawy przed iskrowem rozbrojeniem.

Stosunek prądów emisyjnych, odpowiadających dwóm prężnościom, jest uzależniony od temperatury katody i waha się w ogromnych granicach. Tak np., jeżeli porównamy emisje w parach jodu przy temperaturze 68° i $0^{\circ}C$ (stosunek prężności wynosi 243), to otrzymamy następujące liczby (dane, odnoszące się do niskich temperatur żarzenia, jako mniej pewne, zostały pominięte):

T a b l i c a II.

Temperatura żarzenia	545	625	700	845	940	1097	1222	1410 ^o C
Stosunek prądów emisyjnych przy prężnościach 7,3 i 0,03 mm	1660	1550	1000	635	593	242	33,8	$\frac{2}{3}$

Powyższe zestawienie prowadzi do wniosku, że działanie jodu jest najwybitniejsze w niskich temperaturach i maleje w miarę podwyższania temperatury żarzenia. Do tego samego wniosku prowadzi również porównanie emisji w parze jodu z elektronową emisją metalu w próżni, przedstawione w tabl. III (dla porównania wybrana była emisja, odpowiadająca temperaturze nasycenia $0^{\circ}C$).

T a b l i c a III.

Temperatura żarzenia	845	940	1 097	1 222	1 410 ⁰ C
Stosunek emisji w parze jodu 0,03 mm do emisji w próżni	600	35	3,8	2,08	1,73

Reasumując otrzymane wyniki, możemy powiedzieć, że emisja platyny w jodzie posiada następujące charakterystyczne cechy: 1) wyraźna unipolarność, 2) eksponencjalna zależność od temperatury (ze zrobionymi powyżej zast. zeżeniami) i 3) stopniowe zmniejszanie się działania jodu przy podwyższaniu temperatury platyny.

Wytłumaczenie opisanych zjawisk nie może być oparte na teorii monomolekularnych warstw Langmuira, gdyż gazy elektronegatywne adsorbując się na powierzchni metalu, wytwarzają podwójną warstwę nabożów, odwróconą ujemną stroną nazewnątrż, i w ten sposób redukują jego elektronową emisję. (Przykładem mogą służyć wspomniane wyżej badania nad działaniem tlenu i pary wodnej na wolfram). Ten zasadniczy wniosek jest w sprzeczności z materiałem doświadczalnym, odnoszącym się do par jodu.

Możnaby przypuścić dalej, że cząsteczki pary jodu, jako pierwiastku wybitnie elektronegatywnego, porywają elektrony przy zderzeniu z powierzchnią metalu i odskakują w postaci ujemnych jonów. Na korzyść tej teorii przemawiałyby fakty: 1) unipolarność zjawiska i 2) zmniejszanie się działania jodu w miarę podwyższania temperatury metalu. W rzeczy samej, działanie jodu ograniczone jest gęstością jego pary, natomiast emisja elektronowa wzrasta według prawa eksponencjalnego wraz z temperaturą, wobec tego emisja metalu przy pewnej temperaturze powinna przewyższyć emisję jonową. Z przytoczonej teorii wynikałoby jednak, iż emisja przy stałej prężności jodu powinna być niezależna od temperatury żarzenia. Tego rodzaju zjawisko, które obserwuje się np. w parach cezu (dodatnia emisja), nie zostało stwierdzone w parach jodu, dlatego też powyższe tłumaczenie wydaje się mało prawdopodobne.

Wreszcie możemy założyć, że emisja platyny w jodzie spowodowana jest jodkami platyny, które tworzą się przy ogrzewaniu na jej powierzchni. Teoria ta daje się uzgodnić ze wszystkimi obserwowanymi szczegółami doświadczalnymi. Emisja rozmaitych związków w wysokich temperaturach jest zjawiskiem znanym; jednokierunkowość emisji uzależniamy od większej ruchliwości jednego z jonów, na które związek dysocjuje się. Niejednokrotnie też było stwierdzone, że emisja ogrzanych soli wzrasta wraz

z temperaturą według prawa Richardsona¹⁾). Stopniowy zanik działania jodu może być wytłumaczony w ten sposób, iż w miarę podwyższania temperatury jodki w coraz to większej ilości ulatniają się z powierzchni metalu w postaci obojętnych cząsteczek. Istotnie tego rodzaju osad tworzy się na anodzie i przylegających częściach rurki, o ile drut jest żarzony przez dłuższy czas do wysokiej temperatury.

6. Wolfram. Badania nad dodatnią emisją w parze jodu.

Z wolframem, który posiada w parach jodu te same właściwości emisyjne, co platyna, były wykonane następujące badania: 1) pomiary dodatniej emisji, 2) badania nad wpływem jodu na torowany wolfram, 3) działanie jodu na oksydowany wolfram i 4) badania ujemnej emisji w rozmaitych próżnościach i temperaturach żarzenia. Na osobliwą uwagę zasługują trzy pierwsze serie pomiarów, gdyż analogiczne badania z platyną nie były wykonywane.

Powszechnie wiadomo, że dodatnia emisja, występująca tak wybitnie w „świeżych“ drutach, może być usunięta przez wyżarzenie. Ciekawem jest, że atmosfera jodu przyspiesza zanik dodatniej emisji wolframu nie tylko wtedy, gdy drut jest żarzony w parach jodu, lecz nawet i w tym wypadku, jeżeli drut pozostaje pewien czas w atmosferze jodu przy pokojowej temperaturze, a samo żarzenie odbywa się w próżni. Zjawisko to było obserwowane w następujący sposób. W starannie oczyszczonym przyrządzie (rys. 1), nie zawierającym jodu, był umieszczony kawałek „świeżego“ drutu, dolna część rurki *F* była zanurzona w mieszaninie CO_2 z eterem, aby skondensować resztki pary wody i rtęci. Przyrząd był połączony z pompą dyfuzyjną, która utrzymywała próżnię na wysokości ca 10^{-4} mm Hg. Drut pozostawał w próżni kilka dni, przyczem był żarzony tylko ca 10 minut dziennie do temperatury $975^{\circ}C$ (stałość temperatury żarzenia była ustawicznie sprawdzana mostem *Wheatstone'a*). Tego rodzaju kolejność doświadczenia była ustalona w tym celu, aby przekonać się, że sam pobyt drutu w próżni nie powoduje obniżenia jego dodatniej emisji. Żarząc w określonych odstępach drut w próżni, można było oznaczyć przebieg dodatniej emisji, która, jak było wspomniane, w pierwszych chwilach żarzenia opada gwałtownie, a potem maleje coraz to wolniej. Po kilkudniowych obserwacjach do rurki *F* wsypany był jod, dolna część *F* została zanurzona w mieszaninie CO_2 z eterem i cały przyrząd wypompowany. Po sprawdzeniu, iż zabieg ten nie wpłynął na końcową wartość dodatniej emisji, naczynie z CO_2 było usunięte i dolny koniec rurki *F* został zanurzony

¹⁾ Richardson, I. c. p. 268.

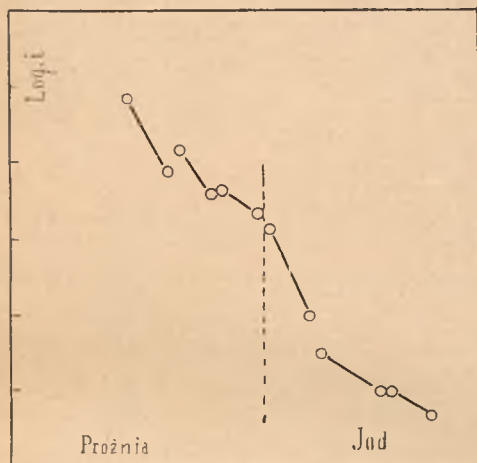
do wody o temperaturze $15^{\circ}C$. Po rozżarzeniu drutu do poprzedniej temperatury ($975^{\circ}C$) można było stwierdzić, że atmosfera jodu spowodowała gwałtowny spadek dodatniej emisji, która po 10 min. żarzenia w parach jodu zmniejszyła się do $\frac{1}{3}$, swej końcowej wartości w próżni. Dalsze obserwacje były prowadzone w ten sposób, iż drut pozostawał przez całą dobę w atmosferze jodu przy pokojowej temperaturze, poczem jod był kondensowany przy pomocy CO_2 , przyrząd wypompowywał się i dodatnia emisja była mierzona w próżni. W ten sposób wytwarzane były warunki doświadczenia identyczne z poprzednimi. Parokrotne zastosowanie opisanego zabiegu wykazało, że wpływ jodu jest najwybitniejszy w pierwszych chwilach, poczem działanie jego słabnie, to zn., iż dodatnia emisja opada z początku gwałtownie, a potem wolniej. Zaznaczyć należy, że przez cały cykl doświadczeń drut był żarzony do tej samej temperatury 975° . Chwilowe przeżarzenie drutu do wyższej temperatury może zupełnie zmodyfikować przebieg zjawiska.

Wyniki opisanych pomiarów zestawione są w tabl. IV i wyobrażone graficznie na rys. 3. Wykres ułożony jest w ten sposób, iż każdy odcinek

T a b l i c a IV.

		Dodatnia emisja w 10^{-10} amp. wartość	
		początkowa	końcowa
1 dzień	Żarzenie 3 min. <i>in vacuo</i>	3 000	1 000
2 dzień	„ 10 „ „	700	80
3 dzień	„ 8 „ „	150	40
4 dzień	„ 9 „ „	45	23
	Żarzenie 10 min. w atm. jodu o prężności 0,13 mm	14	1
1 doba w parze jodu przy temp. $15^{\circ}C$			
	Żarzenie 15 min. <i>in vacuo</i>	0,3	0,1
1 doba w parze jodu przy temp. $15^{\circ}C$			
	Żarzenie 10 min. <i>in vacuo</i>	0,1	0,047

wyobraża w skali logarytmicznej spad dodatniej emisji podczas każdorazowego żarzenia. Pomiędzy odcinkami istnieje przerwa jednego dnia; w tym czasie drut pozostawał w próżni, lub też w atmosferze jodu (obserwacje pierwszego dnia, jako mające charakter orientacyjny, zostały na rysunku pominięte).



Rys. 3.

Dodatnia emisja metali, jak było niedawno udowodnione¹⁾, składa się przeważnie z jonów *Na* i *K*, które znajdują się w rozżarzonej metalu w postaci zanieczyszczeń. Przypuszczam, że pod wpływem jodu pierwiastki te przechodzą w jodki, które z większą łatwością ulatniają się z powierzchni wolframu; tym można wytłumaczyć działanie jodu na dodatnią emisję świeżego drutu. Po wyczerpaniu się zasobów *Na* i *K* w powierzchniowej warstwie wolframu, szybkość działania jodu powinna maleć, co istotnie obserwuje się.

W drutach starannie wyżarzonych dodatnia emisja w próżni stanowi znikomo mały ułamek ujemnej emisji (ca 10^{-4}). Atmosfera jodu albo nie wywiera żadnego wpływu w tych warunkach, lub też powoduje dalsze nieznaczne obniżenie dodatniej emisji; z tego względu możemy uważać działanie jodu za zjawisko unipolarne. Powyższy wynik dowodzi jednocześnie, że w opisywanych zjawiskach nie mamy do czynienia z objętościową jonizacją pary jodu, lecz z procesem, zachodzącym na powierzchni metalu.

7. Działanie jodu na torowany wolfram.

Działanie jodu na torowany wolfram jest zupełnie odmienne od działania jego na czysty wolfram i przejawia się w obniżeniu ujemnej emisji. Do doświadczeń użyty był drut wolframowy, zawierający 0,75% *Th*; drut ten przez pewien czas był grzany do białego żaru, poczem w temperaturze 1400°C posiadał w próżni emisję $6 \cdot 10^{-7}$ amp. (znacznie większą od emisji drutu wolframowego w tych samych warunkach). Po rozżarzeniu drutu w atmosferze jodu o prężności 0,15 mm nastąpiło stopniowe (nie momentalne!) obniżenie emisji do ca 10^{-7} amp. Po skondensowaniu jodu i wyżarzeniu drutu emisja jego wróciła do pierwotnej wielkości.

¹⁾ K u n s m a n n, Phys. Rev., t. 27 (1926), p. 739.

8. Działanie jodu na oksydowany wolfram.

Aparat po skondensowaniu jodu wypełniony był tlenem pod ciśnieniem 0,1 mm i w tych warunkach drut wolframowy był żarzony przez krótką chwilę do ca 1000°C. Po wypompowaniu tlenu zmierzona była jego elektronowa emisja w próżni, poczem w aparacie wytworzona była atmosfera jodu. Pomiary nie wykazały, jednak, żadnego wpływu jodu na wielkość ujemnej emisji utlenionego metalu. Przytoczony fakt również przemawia na korzyść podanej w ust. 5 teorii działania jodu na emisję rozżarzonych metali.

Główne rezultaty, uzyskane w powyższej pracy, można zestawić w następujący sposób:

1. Metale, żarzone w atmosferze jodu, wykazują wybitną ujemną emisję, nie okazują, natomiast, emisji dodatniej.
2. Emisja ujemna w atmosferze jodu wzrasta wraz z temperaturą, zbliżając się do wielkości elektronowej emisji metalu w próżni. Ujemna emisja platyny daje się zmierzyć już w temperaturze żarzenia ca 300°C.
3. W niskich temperaturach żarzenia emisja wzrasta prędszej od prędnosci pary jodu, w wysokich — wolniej. W pewnej określonej temperaturze (dla Pt — ca 1000°C) prąd emisyjny jest proporcjonalny do prędnosci pary jodu.
4. Para jodu przyspiesza zanik dodatniej emisji świeżego drutu.
5. Atmosfera jodu nie okazuje żadnego wpływu na ujemną emisję oksydowanego wolframu.
6. Para jodu obniża ujemną emisję torowanego wolframu.
7. Opisane zjawiska tłumaczymy sobie powstawaniem jodków, metalu, które przy dysocjacji emitują ujemne jony.

Mieczysław Wolfke.

Teorja asocjacji w ciekłych dielektrykach.

Une théorie de l'association dans les diélectriques liquides.

S o m m a i r e.

L'auteur développe une théorie statistique de l'association des molécules dipôles dans les liquides diélectriques, en se basant sur les conceptions de la théorie de Debye.

Deux cas différents sont traités: l'association simple et l'association multiple.

Dans les phénomènes de l'association simple, deux molécules dipôles associées ont un moment électrique résultant nul. La polarisation moléculaire d'une telle substance diminue régulièrement avec sa concentration dans une solution binaire. L'auteur a calculé, d'après cette théorie, le „degré d'association“ pour les substances suivantes: éther, chlorobenzène, nitrobenzène et quinoléine; ces résultats sont tout à fait d'accord avec les mesures de J. Roliński et avec celles de L. Lange.

Les phénomènes de l'association multiple se manifestent dans toute substance dont les solutions binaires présentent une polarisation moléculaire passant par un maximum, comme par exemple dans les alcools. D'après la théorie développée ici, le moment électrique de deux molécules dipôles associées est double; la troisième molécule dipôle, en s'associant aux deux précédentes neutralise tout le système. L'auteur a calculé deux courbes de la polarisation moléculaire d'une telle substance dipôle en fonction de la concentration dans une solution binaire et il a comparé ses résultats avec les mesures de L. Lange pour différents alcools. Les valeurs ainsi obtenues sont bien d'accord avec les expériences connues.

Manuscrit reçu le 10 juin 1930.

Zarówno według dawniejszych teoryj, jak i według teoryj D e b y e'a, w mieszaninach ciekłych dielektryków polaryzacja molekularna każdej ze składowych mieszaniny powinna być stałą — od koncentracji niezależną. Tymczasem wszystkie znane mieszaniny cieczy dipolowych wykazują wyraźną zależność polaryzacji molekularnej tych cieczy od ich koncentracji w mieszaninie. Zjawiska te D e b y e ¹⁾ tłumaczy jakościowo przy pomocy asocjacji dipolowych molekuł między sobą, która wywołana jest przez wzajemne przyciąganie się ich dipoli elektrycznych.

Zjawiska asocjacji w dielektrykach są dotychczas jeszcze mało zbadane, posiadają one jednak doniosłe znaczenie nie tylko dla teoryj samych dielektryków, ale również dla poznania wewnętrznej struktury cieczy wogóle. Z tego też powodu zająłem się wypracowaniem teoryj tych zjawisk, której rozwinięcie tutaj podaję.

Ze względu na charakter przebiegu polaryzacji molekularnej składowej dipolowej w zależności od jej koncentracji w mieszaninach z cieczą niedipolową rozróżniamy dwa typy cieczy dipolowych: jedne takie, których polaryzacja molekularna ze wzrastającą koncentracją stale maleje, drugie zaś takie, które posiadają przy pewnej koncentracji maximum polaryzacji molekularnej.

W pierwszym z powyżej wymienionych wypadków, dla wytłumaczenia spadku polaryzacji molekularnej składowej dipolowej ze wzrastającą jej koncentracją, zakładamy, że momenty elektryczne dwóch ze sobą zasocjowanych molekuł tego typu cieczy neutralizują się wzajemnie tak, iż ich moment wypadkowy jest równy zeru. Tego rodzaju zjawiska asocjacji, w których tylko jeden akt asocjacji występuje, będziemy nazywali *asocjacją pojedynczą*.

W drugim wypadku zakładamy, że moment elektryczny wypadkowy dwóch ze sobą zasocjowanych molekuł jest dwa razy większy, aniżeli moment molekuly pojedynczej i że dopiero trzecia molekula, asocjując się z parą zasocjowanych, neutralizuje cały system i wytwarza układ trzech ze sobą zasocjowanych molekuł o momencie wypadkowym równym zeru. Tego typu zjawiska asocjacji będziemy nazywali *asocjacją wielokrotną*.

W dalszym ciągu przejdziemy do rozpatrywania obu tych wypadków oddzielnie.

I. Asocjacja pojedyncza ²⁾.

Według założeń, jakie poczyniliśmy powyżej, w cieczach dipolowych, w których zachodzi asocjacja pojedyncza, moment elektryczny pary ze

¹⁾ P. D e b y e, M a r x, Hdb. d. Radiologie, t. VI, str. 633, 1925.

²⁾ M. W o l f k e, Helv. Acta Phys. t. I, str. 443, 1928, Phys. ZS. t. 29, str. 713, 1928.

sobą zasocjowanych molekuł dipolowych znika. Oznaczmy przez E energję asocjacji, czyli tę pracę, jaką należy wykonać, aby oddzielić od siebie w ten sposób ze sobą zasocjowane dwie molekuly. Energja ta będzie równą różnicy pomiędzy energją elektrostatyczną dwóch molekuł dipolowych, gdy znajdują się one w nieskończenie wielkiej odległości jedna od drugiej, a ich wzajemną energją elektrostatyczną, gdy są ze sobą zasocjowane. Prosty rachunek wykazuje, że wielkość ta będzie wprost proporcjonalną do drugiej potęgi momentu elektrycznego dipoli i odwrotnie proporcjonalną do trzeciej potęgi ich wzajemnej odległości w stanie zasocjowanym. Możemy zatem w przybliżeniu napisać:

$$E \cong \frac{\mu^2}{r^3}, \quad (1)$$

gdzie μ oznacza moment elektryczny dipola jednej molekuly, zaś r jest odległością wzajemną dipoli dwóch ze sobą zasocjowanych molekuł.

Wyobraźmy sobie jeden mol mieszaniny cieczy dipolowej z niedipolową; całkowita zatem liczba molekuł w tej mieszaninie będzie równą liczbie Avogadro N . Liczbę molekuł cieczy dipolowej w tej mieszaninie oznaczamy przez n , przyczem niechaj n_a z tych molekuł będzie zasocjowanych parami, zaś pozostałe n_0 niechaj będą w stanie niezasocjowanym; zatem będzie:

$$n = n_a + n_0. \quad (2)$$

Stosunek liczby molekuł dipolowych zasocjowanych do liczby ich całkowitej nazywamy stopniem asocjacji i będziemy oznaczali grecką literką η :

$$\eta = \frac{n_a}{n}. \quad (3)$$

Zadaniem naszym jest wyrażenie stopnia asocjacji w funkcji koncentracji i temperatury. Do tego celu użyjemy metody, która jest znana w mechanice statystycznej pod nazwą „twierdzenia Einsteina”¹⁾. W myśl tej metody rozpatrujemy przedewszystkiem tak zwany „stan normalny”, który w naszym wypadku odpowiada temu rozkładowi przestrzennemu molekuł dipolowych w mieszaninie, jaki powinienby się ustalić w równowadze termodynamicznej, gdyby pomiędzy nimi nie egzystowały żadne siły asocjujące. Zauważymy jednocześnie, że asocjacja dwóch molekuł dipolowych między sobą może jedynie wtedy nastąpić, gdy znajdują się one w sferze wzajemnego działania, t. j. w odpowiedniej wzajemnej odległości i ewentualnie przy odpowiednim ich wzajemnym geometrycznym położeniu. Oznaczmy liczbę molekuł dipolowych, które w stanie normalnym warunki te spełniają, przez n_a^0 i nazwijmy je przestrzenniem związaniem; jedynie takie molekuly mogą tworzyć pary ze sobą zasocjowane pod wpływem

¹⁾ Porówn. Cl. Schaefer, Einführung in die Theoret. Physik, t. II, str. 467, 1921.

sił asocjujących. Liczbę zaś tych molekuł dipolowych, które nie spełniają powyższych warunków i znajdują się zatem poza możliwością asocjacji, oznaczymy przez n_0^0 i nazwiemy przestrzenie swobodnymi. Wobec tego, że całkowita liczba molekuł dipolowych w stanie normalnym pozostaje bez zmiany, będzie:

$$n = n_a^0 + n_0^0, \quad (4)$$

gdzie indeks 0 ponad literkami oznacza przynależność do stanu normalnego.

Obliczamy obecnie liczbę molekuł przestrzennie związanych w następujący sposób. Wyobraźmy sobie, że dodajemy do naszej mieszaniny jedną nową molekułę dipolową, zastępując nią jedną z molekuł cieczy niedipolowej. Prawdopodobieństwo tego, że ta molekuła okaże się przestrzennie związaną z jedną ze swobodnych molekuł dipolowych, będzie oczywiście proporcjonalne do stosunku liczby tych ostatnich do całkowitej liczby molekuł mieszaniny. Prawdopodobieństwo to oznaczamy przez w_a^0 i piszemy:

$$w_a^0 = v \cdot \frac{n_0^0}{N}, \quad (5)$$

gdzie v jest stałą proporcjonalności, zależną od indywidualnych własności mieszanych cieczy. Przy dodaniu dn nowych molekuł dipolowych do naszej mieszaniny powstaną wobec tego $w_a^0 dn$ nowe pary przestrzennie ze sobą związanych molekuł i liczba tych molekuł wzrośnie o następującą wielkość:

$$dn_a^0 = \frac{2v}{N} (n - n_a^0) \cdot dn \quad (6)$$

gdzie n_0^0 zastąpiliśmy na zasadzie równości (4) przez różnicę $n - n_a^0$. Proste całkowanie powyższego równania różniczkowego daje nam szukaną liczbę molekuł dipolowych przestrzennie związanych:

$$n_a^0 = n - \frac{N}{2v} \left(1 - e^{-\frac{2v \cdot n}{N}} \right), \quad (7)$$

gdzie jako warunek graniczny założono $n_a^0 = 0$ dla $n = 0$.

Przechodzimy obecnie od stanu normalnego do rzeczywistego stanu naszej mieszaniny przez uwzględnienie sił asocjujących. Pod wpływem tych sił część molekuł dipolowych przestrzennie związanych ulegnie asocjacji, reszta zaś wskutek działania cieplnego ruchu molekularnego pozostanie w stanie niezasocjowanym. Według twierdzenia E i n s t e i n a liczba tych niezasocjowanych molekuł będzie równa:

$$n_a^0 \cdot e^{-\frac{E}{kT}},$$

gdzie E oznacza ich energję potencjalną (1) w stanie niezasocjowanym. W ten sposób z n_a^0 przestrzennie związanych molekuł dipolowych tylko

$$n_a^0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{E}{kT}} \right)$$

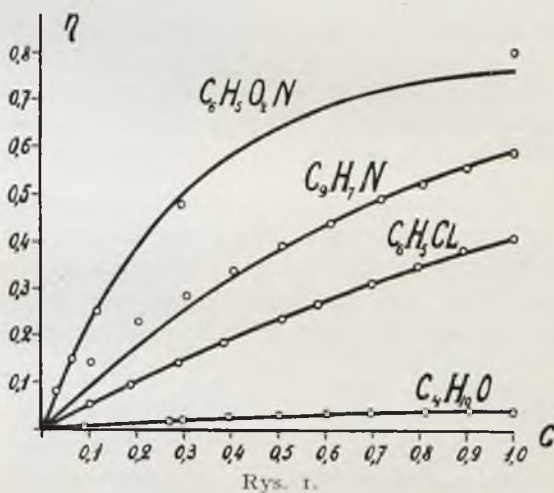
będą faktycznie zasocjowane. Przez podstawienie wielkości (7) do powyższego wyrażenia otrzymujemy liczbę n_a zasocjowanych molekuł dipolowych w naszej mieszaninie:

$$n_a = \left[n - \frac{N}{2\nu} \left(1 - e^{-\frac{2 \cdot n}{N}} \right) \right] \cdot \left(1 - e^{-\frac{E}{kT}} \right), \quad (8)$$

co według definicji (3) daje nam szukany stopień asocjacji:

$$\eta = \left[1 - \frac{N}{2\nu n} \left(1 - e^{-\frac{2 \cdot n}{N}} \right) \right] \cdot \left(1 - e^{-\frac{E}{kT}} \right). \quad (8a)$$

Otrzymałą tutaj teoretycznie funkcję dla stopnia asocjacji porównamy z danymi doświadczalnymi. W tym celu został obliczony stopień asocjacji w zależności od koncentracji $C = \frac{n}{N}$ według wzoru (8a) dla następujących cieczy: eter etylowy, chlorobenzol, chinolina i nitrobenzol. Odnośne krzywe są podane na wykresie (rys. 1). Punkty oznaczone na tym rysunku kółeczkami odpowiadają wartościom obliczonym z pomiarów J. Rolińskiego¹⁾ dla eteru, chlorobenzolu i chinoliny, dla nitrobenzolu zaś z pomiarów L. Lange²⁾. Z wykresu tego widzimy, że zgodność wartości teoretycznych z danymi doświadczalnymi jest prawie zupełna, za wyjątkiem niewielkich odchyłek przy chinolinie, gdzie jednak zjawiska są prawdopodobnie bardziej skomplikowane ze względu na zachodzącą tam polimeryzację.



Rys. 1.

Poza tem podane są dla wyżej wymienionych cieczy ich momenty dipolowe i wartości stałej prawdopodobieństwa ν , energii asocjacji E i odległości r środków dipoli zasocjowanych, jakie należało przyjąć, aby otrzymać krzywe podane na wykresie (rys. 1).

¹⁾ J. Roliński, „Badania nad asocjacją w ciekłych dielektrykach”. Rozprawa doktorska, Wydz. Elektr. Politechn. Warsz., 1928, stron 60. Nakładem Akad. Nauk. Techn.; Sprawozd. Tow. Naukowego Warsz. Wydz. III, t. XXI, str. 142, 1928; Phys. ZS. t. 29, str. 658, 1928.

²⁾ L. Lange, ZS. f. Phys. t. 33, str. 169, 1925.

	μ	ν	E	r
Eter etylowy . . .	$0.99 \cdot 10^{-18}$ es	1	$0.32 \cdot 10^{-14}$ erg	$6.7 \cdot 10^{-8}$ cm
Chlorobenzol . . .	1.55 „ „	1.1	4.7 „ „	3.7 „ „
Chinolina	2.25 „ „	2	6.3 „ „	4.3 „ „
Nitrobenzol . . .	3.84 „ „	5	7.5 „ „	5.8 „ „

Z powyższego zestawienia widzimy, że zarówno stała prawdopodobieństwa, jak i energia asocjacji, rośnie wraz z momentem dipolu elektrycznego, co jest zupełnie zrozumiałe. Wielkość r jest tego samego rzędu wielkości, co wymiary molekularne.

II. Asocjacja wielokrotna¹⁾.

Przejdziemy teraz do bardziej skomplikowanych zjawisk asocjacji wielokrotnej. W tym wypadku dwie ze sobą zasocjowane molekuly cieczy dipolowej posiadają moment elektryczny wypadkowy dwa razy większy od momentu pojedynczej molekuly i dopiero trzecia molekula, asocjując się z dwiema poprzednimi, neutralizuje je i tworzy wraz z niemi system trzech zasocjowanych molekul o momencie równym zeru. Według Debye a²⁾ zjawiska te zachodzą w tych mieszaninach cieczy dipolowych z niedipolowemi, w których polaryzacja molekularna składnika dipolowego posiada przy pewnej koncentracji maximum, jak np. w alkoholach.

Dla teoretycznego ujęcia tych zjawisk asocjacji zastosujemy tę samą metodę statystyczną, jaką stosowaliśmy do asocjacji pojedynczej, przyczem zajmiemy się mieszaniną dwuskładnikową: cieczy dipolowej z niedipolową. Zadaniem naszym będzie obliczenie polaryzacji molekularnej składnika dipolowego w zależności od jego koncentracji i temperatury mieszaniny.

Niechaj będzie jeden mol mieszaniny, w której znajduje się n molekul cieczy dipolowej i $N - n$ molekul cieczy niedipolowej. Zakładamy, że z tych n molekul dipolowych w równowadze termodynamicznej mieszaniny będzie n_1 niezasocjowanych, n_2 zasocjowanych po dwie, zaś n_3 zasocjowanych po trzy, tak iż możemy napisać:

$$n = n_1 + n_2 + n_3. \quad (9)$$

Zadanie nasze polega zatem na wyrażeniu wielkości n_1 i n_2 w funkcji koncentracji n/N składowej dipolowej i od temperatury T mieszaniny, co umożliwi nam następnie obliczenie szukanej polaryzacji molekularnej P'' składowej dipolowej mieszaniny. Według wyżej cytowanej teorii Debye a

¹⁾ M. Wolfke, Sprawozd. Tow. Naukowego Warsz. Wydz. III, t. XXIII, str. 78, 1930; Phys. ZS. t. 31, str. 498, 1930.

²⁾ P. Debye, loc. cit. str. 633.

polaryzacja molekularna składowej dipolowej wyrazi się w naszym wypadku następującym wzorem:

$$P'' = \frac{4\pi N u^2}{9 k T n} \cdot (n_1 + 2n_2). \quad (10)$$

Przedewszystkiem zajmiemy się rozkładem molekuł dipolowych w mieszaninie w stanie tak zwanym „normalnym“. Stosownie do definicji podanych w pierwszej części tej pracy wprowadzamy następujące oznaczenia: n_1^0 — liczba przestrzennie swobodnych molekuł dipolowych, n_2^0 — liczba przestrzennie związanych po dwie i n_3^0 — liczba tych molekuł dipolowych, które są ze sobą przestrzennie związane po trzy, przyczem musi być spełnione równanie:

$$n = n_1^0 + n_2^0 + n_3^0. \quad (11)$$

Powiększamy koncentrację składowej dipolowej, zastępując dn molekuł niedipolowych przez molekuły dipolowe. Oznaczamy przez w_2^0 prawdopodobieństwo tego, że jedna z dodanych molekuł dipolowych znajdzie się w takim położeniu w stosunku do jednej ze swobodnych molekuł dipolowych mieszaniny, że utworzy wraz z nią parę przestrzennie ze sobą związanych molekuł dipolowych. Stosownie do równania (5) piszemy:

$$w_2^0 = r_2 \cdot \frac{n_1^0}{N}. \quad (12)$$

Zupełnie analogicznie możemy napisać:

$$w_3^0 = r_3 \cdot \frac{n_2^0}{N}, \quad (13)$$

gdzie w_3^0 oznacza prawdopodobieństwo, iż jedna z dodanych molekuł dipolowych utworzy wraz z jedną z par ze sobą przestrzennie związanych molekuł układ trzech ze sobą przestrzennie związanych molekuł dipolowych. Stałe prawdopodobieństwa r_2 i r_3 charakteryzują daną mieszaninę. W ten sposób liczba na nowo powstałych, parami ze sobą związanych molekuł dipolowych wzrośnie o $2 w_2^0 \cdot dn$, liczba zaś po trzy ze sobą przestrzennie związanych molekuł dipolowych powiększy się o $3 w_3^0 \cdot dn$. Jednocześnie z poprzedniej liczby molekuł dipolowych n_2^0 ubywają wszystkie te, które obecnie potworzyły układy molekuł związanych ze sobą przestrzennie po trzy; przyczem ubywa ich po dwie na każde trzy tych nowych układów, t. j. $\frac{2}{3} w_3^0 \cdot dn$. Całkowite zatem przyrosty dn_2^0 i dn_3^0 będą:

$$\left. \begin{aligned} dn_2^0 &= \frac{2 r_2}{N} \cdot n_1^0 \cdot dn - \frac{2 r_3}{3N} \cdot n_2^0 \cdot dn; \\ dn_3^0 &= \frac{3 r_3}{N} \cdot n_2^0 \cdot dn. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Zakładamy: $v_2 = v$ i $v_3 = \alpha v$. Eliminując w pierwszym z powyższych równań n_1^0 przy pomocy równania (11), otrzymujemy następujący układ równań różniczkowych:

$$\left. \begin{aligned} n_2^{0'} &= \frac{2v}{N} \cdot (n - n_2^0 - n_3^0) - \frac{2}{3} n_3^{0'} \\ n_3^{0'} &= \frac{3\alpha v}{N} \cdot n_2^0 \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Różniczkujemy pierwsze z tych równań względem n i eliminujemy z niego $n_3^{0'}$ przy pomocy drugiego równania. W taki sposób otrzymujemy:

$$n_2^{0''} + \frac{2(1+\alpha)v}{N} \cdot n_2^{0'} + \frac{6\alpha v^2}{N^2} \cdot n_2^0 = \frac{2v}{N}. \quad (16)$$

Równanie to jest drugiego stopnia znanego typu równań różniczkowych dla drgań tłumionych. Posiada ono dwa różne rozwiązania, zależnie od tego, czy pierwiastki równania charakterystycznego:

$$\lambda^2 + \frac{2(1+\alpha)v}{N} \cdot \lambda + \frac{6\alpha v^2}{N^2} = 0$$

są rzeczywiste, czy też urojone.

Pierwszy z tych wypadków jest uwarunkowany w następujący sposób:

$$\alpha \leq 2 - \sqrt{3}; \quad \text{lub} \quad \alpha \geq 2 + \sqrt{3}.$$

Rozwiązanie posiada w tym wypadku następujący kształt:

$$n_2^0 = \frac{N}{3\alpha v} \cdot [1 + A \cdot e^{-(a+b)n} + B \cdot e^{-(a-b)n}], \quad (17)$$

gdzie:

$$a = \frac{v(1+\alpha)}{N}; \quad b = \frac{v}{N} \sqrt{(1+\alpha)^2 - 6\alpha}. \quad (18)$$

Przez podstawienie wyrażenia (17) w drugie równanie (15) i powtórne całkowanie otrzymujemy:

$$n_3^0 = n - \frac{A}{a+b} \cdot e^{-(a+b)n} - \frac{B}{a-b} \cdot e^{-(a-b)n} + C. \quad (19)$$

Stałe całkowania w równaniach (17) i (19) otrzymuje się przy pomocy pierwszego równania (15), zakładając jako warunki graniczne: $n_2^0 = 0$ i $n_3^0 = 0$ dla $n = 0$. Prosty rachunek daje:

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{N(1+\alpha)}{6\alpha v} \cdot \frac{a^2 - b^2}{b} - \frac{a+b}{2b}; \\ B &= -(A+1); \\ C &= \frac{A}{a+b} - \frac{A+1}{a-b}. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

W drugim wypadku, gdy:

$$2 + \sqrt{3} > a > 2 - \sqrt{3},$$

rozwiązanie równania (16) posiada następujący kształt:

$$n_2^0 = \frac{N}{3av} [1 + e^{-an} \cdot (A_1 \cdot \cos b_1 n + B_1 \sin b_1 n)], \quad (21)$$

gdzie:

$$a_1 = a = \frac{v(1+a)}{N}; \quad b_1 = \frac{v}{N} \sqrt{6a - (1+a)^2}.$$

Po podstawieniu wyrażenia (21) w drugie równanie (15) i po scałkowaniu otrzymujemy:

$$n_3^0 = n - \frac{N^2}{6av^2} \cdot e^{-an} \cdot [(A_1 a + B_1 b_1) \cos b_1 n + (B_1 a - A_1 b_1) \sin b_1 n] + C_1. \quad (22)$$

Stałe całkowania w tym wypadku są:

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= -1; \\ B_1 &= -\frac{a}{b_1}; \\ C_1 &= -\frac{2N^2}{6av^2} \cdot a. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Zależnie od wyboru wartości dla stałej α możemy przy pomocy pierwszego, lub drugiego rozwiązania równania (16) obliczyć wielkości n_2^0 i n_3^0 , a tem samym na podstawie równania (11) i wielkość n_1^0 . Wielkości te wyrażają się jako funkcje koncentracji n/N składowej dipolowej naszej mieszaniny.

Wprowadzamy teraz siły asocjujące pomiędzy molekułami dipolowymi. Oznaczmy przez E_1 energję elektrostacyjną dwóch niezasocjowanych ze sobą molekuł dipolowych, czyli tę pracę, jaką należy wykonać, aby oderwać od siebie dwie zasocjowane molekuły; niechaj E_2 oznacza energję elektrostacyjną jednej molekuły dipolowej względem pary zasocjowanych molekuł, czyli pracę, która jest konieczna do oderwania jednej molekuły dipolowej od układu trzech ze sobą zasocjowanych; w końcu E_3 niechaj będzie energją elektrostacyjną układu trzech ze sobą niezasocjowanych molekuł dipolowych, to znaczy tą pracą, jaką należy wykonać przy rozdzieleniu trzech ze sobą zasocjowanych molekuł na pojedyncze molekuły swobodne. Na zasadzie prawa zachowania energii jest jasnym, iż zachodzi pomiędzy temi energjami następujące równanie:

$$E_3 = E_1 + E_2.$$

Obliczamy teraz wielkości n_1 i n_2 , stosując twierdzenie Einsteina. Przedewszystkiem zauważymy, że wszystkie molekuły n_1^0 , które w stanie

normalnym były przestrzennie swobodne, po wprowadzeniu sił asocjujących asocjacji nie ulegną. Z liczby n_2^0 molekuł, parami ze sobą przestrzennie związanych, pewna liczba

$$n_2^0 \cdot e^{-\frac{E_1}{kT}}. \quad (24)$$

pozostanie wskutek ruchu cieplnego molekularnego w stanie niezasocjowanym, reszta zaś

$$n_2^0 \left(1 - e^{-\frac{E_1}{kT}} \right) \quad (25)$$

utworzy pary zasocjowanych ze sobą molekuł dipolowych. W liczbie n_3^0 molekuł przestrzennie ze sobą związanych po trzy, część pozostanie w stanie zupełnej dysocjacji, jako trzy molekuły swobodne; liczba ich będzie:

$$n_3^0 \cdot e^{-\frac{E_2}{kT}}. \quad (26)$$

Część tych molekuł utworzy układy złożone z pary ze sobą zasocjowanych molekuł i jednej swobodnej; ich liczba całkowita będzie:

$$n_3^0 \cdot e^{-\frac{E_2}{kT}}; \quad (27)$$

z nich jedna trzecia będą molekuły swobodne:

$$\frac{1}{3} n_3^0 \cdot e^{-\frac{E_2}{kT}}; \quad (28)$$

dwie trzecie zaś utworzą pary ze sobą zasocjowanych molekuł:

$$\frac{2}{3} n_3^0 \cdot e^{-\frac{E_2}{kT}}. \quad (29)$$

Z powyżej wymienionych możliwości obliczamy teraz liczbę molekuł niezasocjowanych; do nich należą oprócz wszystkich n_1^0 molekuł, jeszcze te, których liczby podane są w wyrażeniach: (24), (26) i (28). Sumując te wyrażenia, otrzymujemy:

$$n_1 = n_1^0 + n_2^0 \cdot e^{-\frac{E_1}{kT}} + n_3^0 \left(\frac{1}{3} \cdot e^{-\frac{E_2}{kT}} + e^{-\frac{E_3}{kT}} \right) \quad (30)$$

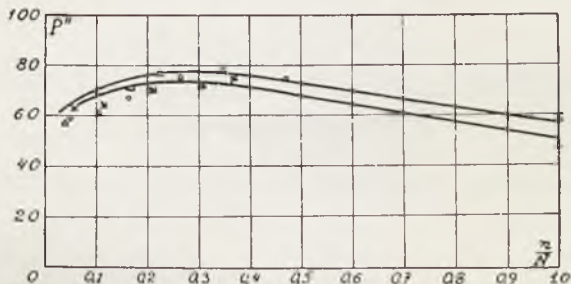
Liczba molekuł, które tworzą pary ze sobą zasocjowanych, jest równa sumie wyrażeń: (25) i (29), co daje:

$$n_2 = n_2^0 \left(1 - e^{-\frac{E_1}{kT}} \right) + \frac{2}{3} n_3^0 \cdot e^{-\frac{E_2}{kT}}. \quad (31)$$

Podstawiając otrzymane wyrażenia (30) i (31) w równanie (10), znajdujemy szukaną polaryzację molekularną składowej dipolowej naszej mieszaniny:

$$P'' = \frac{4\pi N \mu^2}{9kTn} \left[n_1^0 + n_2^0 \left(2 - e^{-\frac{E_1}{kT}} \right) + n_3^0 \left(\frac{5}{3} e^{-\frac{E_2}{kT}} + e^{-\frac{E_3}{kT}} \right) \right]. \quad (32)$$

Dla porównania otrzymanego wyrażenia (32) ze znanymi wartościami doświadczalnymi, przedstawione są na wykresie (rys. 2) dwie krzywe, wyrażające zależność polaryzacji molekularnej P'' od koncentracji n/N . Krzywe te zostały obliczone według wzoru (32), przy użyciu pierwszego rozwiązania równania różniczkowego (16), zakładając: $\alpha = 0,2$ i $r = 3,5$. Dla odnośnych energii elektrostatycznych asocjacji zostały przyjęte wartości:



Rys. 2.

$$E_1 = 10^{-13}; \quad E_2 = \frac{7}{8} \cdot 10^{-13}; \quad E_3 = \frac{15}{8} \cdot 10^{-13}$$

dla górnej krzywej i:

$$E_1 = \frac{5}{8} \cdot 10^{-13}; \quad E_2 = \frac{10}{8} \cdot 10^{-13}; \quad E_3 = \frac{15}{8} \cdot 10^{-13}$$

dla dolnej krzywej, w ergach. Punkty, oznaczone na wykresie, odpowiadają wartościom, obliczonym z pomiarów L. Lange, cytowanych powyżej, dla następujących alkoholi: n — butylowy (\circ), izobutylowy (\times) i propylowy (\triangle). Widzimy z tego wykresu, że zgodność przebiegu krzywych teoretycznych z wartościami mierzonymi jest zupełnie zadawalniająca.

Poza tym prostym wypadkiem asocjacji wielokrotnej, gdzie już układ, złożony z trzech ze sobą zasocjowanych molekuł dipolowych, jest pod względem elektrycznym neutralny, czyli posiada moment wypadkowy dipolu równy zero, są do pomyślenia bardziej skomplikowane typy tego rodzaju asocjacji. Nie jest wykluczonem, że w niektórych cieczach dipolowych molekuly mogą tworzyć łańcuchy wielu zasocjowanych ze sobą molekuł o bardzo dużym momencie elektrycznym wypadkowego dipolu, aż dopiero po przekroczeniu pewnej liczby krytycznej w ten sposób zasocjowanych molekuł następuje zamknięcie się tego łańcucha w neutralny pierścień o momencie elektrycznym równym zero. Takie zjawiska zachodzą prawdopodobnie w cieczach wykazujących wewnętrzną anizotropję.

*Zakład Fizyczny I
Politechniki Warszawskiej.*

Rękopis otrzymany dnia 10 czerwca 1930.

P. Pringsheim.

Über die Leuchtdauer von Lumineszenzprozessen¹⁾.

O czasie trwania świecenia w zjawiskach luminescencji²⁾.

Streszczenie.

Autor podaje definicje, pozwalające wprowadzić rozróżnienie między zjawiskami fluorescencji i fosforescencji: fluorescencją nazywa taką luminescencję, w której przejścia wewnątrzatomowe lub wewnątrzcząsteczkowe następują spontanicznie, w której zatem czas świecenia jest wielkością, związaną z atomem lub cząsteczką promieniującą; natomiast cechą charakterystyczną fosforescencji jest zależność jej przebiegu i czasu trwania od warunków zewnętrznych.

Autor wymienia dalej i analizuje 4 metody pomiaru czasu świecenia w zjawiskach luminescencji; są to: metoda promieni kanalikowych W i e n a, metoda fluorymetru, badanie depolaryzacji promieniowania rezonansowego w podłużnym polu magnetycznym i pomiar szerokości próżków widmowych. Wszystkie te metody dają zgodne rezultaty w ocenie czasu świecenia (por. tabl. 2 tekstu niemieckiego).

W szczególności autor zatrzymuje się nad ostatnią z nich: wygaszanie i rozszerzanie prążków przy dodaniu gazów obcych do gazu fluoryzującego dostarcza nam sposobu bliższego badania zderzeń między atomami i cząsteczkami w różnych stanach wzbudzenia i wymiany energii, która przy tem ma miejsce.

Indem ich für die ehrenvolle Einladung danke, die mir von Seiten der Polnischen Physikalischen Gesellschaft zuteil wurde, muss ich gleich um Entschuldigung bitten, wenn ich Ihnen nicht über irgend welche ganz neue Entdeckungen berichten kann, ja wohl eher voraussehen muss, dass ich

¹⁾ Vortrag, gehalten in der Sitzung der Polnischen Physikalischen Gesellschaft, Warschau, den 6. Juni 1930.

²⁾ Odczyt, wygłoszony na posiedzeniu Polskiego Towarzystwa Fizycznego w Warszawie, dnia 6 czerwca 1930.

vielen der Anwesenden zum Teil lange Bekanntes wiederhole. Aber das lässt sich nur schwer vermeiden an einem Ort, an dem über das Thema, das den Hauptgegenstand meiner eigenen Forschung seit Jahren bildet, so viel gearbeitet wird wie hier: vor einem Parkett von Spezialisten ist es nicht leicht, originell zu sein. So habe ich denn aus dem grossen Gebiet der Lumineszenz einen Fragenkomplex ausgewählt, der mich in letzter Zeit besonders beschäftigt hat; ich möchte versuchen, Ihnen einige Gedanken, die ich mir darüber gebildet habe, auseinanderzusetzen und sie zum grössten Teil durch Beispiele, die in unserem Berliner Institut ¹⁾ bearbeitet worden sind, zu belegen, wobei ich mir natürlich wohl bewusst bin, dass dasselbe vielfach auch von anderen gedacht, vieles auch an anderen Stellen ganz ähnlich gearbeitet worden ist.

Sie alle wissen, dass in den älteren Büchern die Lumineszenzphaenomene ganz allgemein in zwei Hauptkapitel geteilt werden: Fluoreszenz und Phosphoreszenz, und zwar rein phaenomenologisch als Leuchten während bzw. nach der Erregung. Eine Trennung dieser Art ist nicht mehr durchzuführen, seitdem immer verbesserte Methoden uns auch die Nachleuchtdauer der schnellst abklingenden Fluoreszenzprozesse messend zu verfolgen gestatten. Gleichwohl kann niemand zweifeln, dass jener klassischen Einteilung eine sehr vernünftige Idee zu Grunde liegt, dass es sich in der Hauptsache wirklich um zwei Phaenomene von prinzipiell verschiedener Natur handelt; nur muss man aber jetzt versuchen, als Einteilungsprinzip statt der reinen Phaenomenologie Merkmale zu wählen, die sich auf den Mechanismus der Prozesse beziehen: es sollen unter Fluoreszenz von jetzt ab alle die Prozesse verstanden werden, die den spontan verlaufenden Übergängen im Inneren eines Atoms oder Moleküls entsprechen, bei denen also die natürliche Leuchtdauer eine Moleküleigenschaft ist. Phosphoreszenz dagegen sollen Lumineszenzerscheinungen dann heissen, wenn sie in ihrem Ablauf wesentlich durch die äusseren Bedingungen, wie Temperatur oder Dichte bestimmt sind. Danach kann unter Umständen die Leuchtdauer einer Fluoreszenz viel grösser sein als die einer Phosphoreszenz; ein Beispiel solch lang dauernder Fluoreszenz bildet die Emission der „verbotenen“ Linie 2 656 Å des *Hg*-Dampfes aus dem metastabilen Zustand 2^3P_0 , deren Leuchtdauer, als nur die angeregten Atome nicht durch Stösse gestört werden, von der Grössenordnung $\tau = 10^{-1}$ sec beträgt: trotz dieser millionenfach grösseren Abklingungsperiode ist es sicher logisch hier die gleiche Bezeichnung, nämlich Fluoreszenz anzuwenden, wie für die Emission der „erlaubten“ *Hg*-Resonanzlinie. Ähnlich ist nach F. P e r r i n das phosphoroskopisch leicht zu verfolgende Nachleuchten von Uransalzen als eine Fluoreszenz von grosser Dauer anzusprechen. Als experimentelles Kriterium zur Unterscheidung zwischen beiden Arten von Lumineszenz erscheint zunächst die Beeinfluss-

¹⁾ Physikalisches Institut der Universität Berlin.

barkeit durch äussere Bedingungen: während das Abklingen einer Phosphoreszenz durch Temperaturerhöhung, also Vermehrung der Zusammenstösse unter Erhaltung der „Lichtsumme“ bzw. der Ausbeute beschleunigt werden kann, wird die mittlere Lebensdauer fluoreszierender Moleküle durch Zusammenstösse nur insofern herabgesetzt, als die langlebigen Individuen vor dem Emissionsakt vernichtet werden: die Verkürzung der Leuchtdauer geht dann immer parallel mit einer Verminderung der Ausbeute, wie das z. B. von H a n l e an der *Hg*-Resonanzlinie bei Zusatz von Wasserstoff zum Quecksilberdampf quantitativ gemessen wurde.

Dass sich im allgemeinen unsere neue Definition mit der älteren deckt, sieht man leicht ein; gewisse Grenzfälle sind auch jetzt noch zu konstruieren, in denen die Einordnung nicht ganz ohne Willkür gelingt: die gewöhnliche „sensibilisierte Fluoreszenz“ muss fraglos weiter als Fluoreszenz bezeichnet werden; als Leuchtdauer ergibt sich der Mittelwert aus der natürlichen Lebensdauer beider beteiligten Erregungszustände (etwa eines *Hg*- und *Tl*-Atoms). Ist dagegen ein metastabiler Zustand, etwa *Hg* $2^3 P_0$, eingeschaltet, so müsste nun wohl die Emission des zugesetzten Thalliumdampfes als Phosphoreszenz gelten, da ja die Zeit, in der das Thalliumleuchten erfolgt, von der Schnelligkeit abhängt, mit der die Zusammenstösse zwischen *Tl*- und metastabilen *Hg*-Atomen eintreten, also von Temperatur und Dichte.

Doch dieses ist im Grunde nur ein Streit um Worte. Bedenklicher für die praktische Anwendbarkeit wird die Frage, ob durch nicht auslöschende Zusammenstösse angeregter Moleküle mit fremden Atomen (etwa eines Edelgases), die Fluoreszenzemission beschleunigt werden kann, d. h. ob strahlende Übergänge im Molekülinnern erzwungen werden können: dann würde das in der Wirkung von der L e n a r d s c h e n „Ausleuchtung“ eines Phosphors nicht zu unterscheiden sein. Eine wirkliche Messung eines solchen Phaenomens ist zur Zeit noch nicht gelungen, obwohl darauf hinzielende Versuche schon seit längerer Zeit im Gange sind. Gewisse im weiteren Verlauf meines Vortrages zu bringende Überlegungen könnten für seine Existenz sprechen, die Theorie, auch in ihrer neuesten Entwicklung, scheint auf die Frage noch keine eindeutige Antwort zu geben.

Zur Messung der Leuchtdauer angeregter Moleküle gibt es bekanntlich vier Hauptmethoden: zwei direkte, zwei mehr indirekte. Von den ersten ist die scheinbar anschaulichste, die W i e n s c h e Kanalstrahlenmethode nur sehr bedingt brauchbar, da man nicht mit eindeutig definierten Anfangszuständen der Erregung arbeitet: diese sind nur sicher gegeben, wenn man die Erregung durch Einstrahlung oder allenfalls durch den Stoss langsamer Elektronen, die nur eben die Resonanzenergie besitzen, hervorruft. Es ist daher wohl nicht unberechtigt, wenn ich die in unserem Laboratorium entwickelte Fluorometermethode für zuverlässiger halte — sie hat freilich den Nachteil geringer Lichtstärke und der Beschränkung

auf das Sichtbare. Ein mit ihr in der letzten Zeit erzieltcs Nebenresultat darf ich wohl kurz erwähnen: es ist ganz allgemein sehr bemerkenswert, dass die mittlere Leuchtdauer τ zwar selbst für spektral eng benachbarte Linien eines Elements (z. B. die Hg-Linien 2 537 und 2 656) um viele Zehnerpotenzen variiert, dass aber doch für die ganz normalen Übergänge, bei denen keinerlei Auswahlregel verletzt wird, nicht einmal ein „Interkombinationsverbot“, τ sehr angenähert dem aus der klassischen Strahlungsdämpfung berechneten Wert $\frac{3}{4\pi^2} \frac{mc}{e^2 v^2} \left(\infty \frac{10^{22}}{v}, \infty 10^{-8} \text{ sec für } \lambda = 5000 \text{ \AA} \right)$ entspricht. Einer meiner Schüler hat nun kürzlich gefunden, dass, wenn man die durch weisses Licht angeregte grünelbe Joddampf- fluoreszenz durch Heliumzusatz ohne merkliche Schwächung in eine rötliche Farbe überführt, die mittlere Leuchtdauer nicht etwa absonder um ca 10% zunimmt, was im Sinne der klassischen Theorie einer Vergrösserung der mittleren Wellenlänge von 5 500 Å auf 5 750 Å entspricht, während wir eigentlich eine Herabsetzung von τ infolge einer wohl doch vorhandener geringer Auslöschung erwartet hatten.

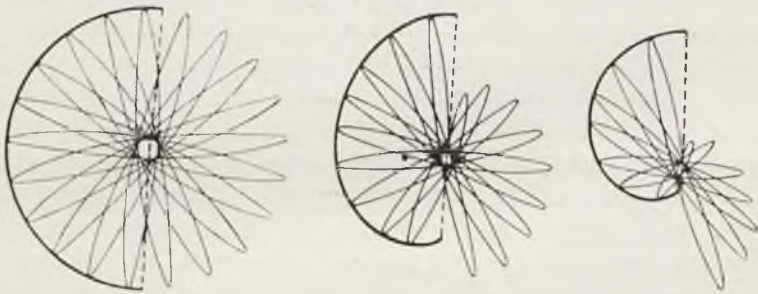


Fig. 1.

Als dritte, halb indirekte Methode ist die Depolarisation der Resonanzstrahlung im longitudinalen Magnetfelde zu nennen; ich darf Sie wohl kurz an die wohlbekanntc, von Hanle angegebene Figur (Fig. 1), erinnern: der durch das angeregte Atom repräsentierte Oszillator durchläuft unter der Wirkung der magnetischen Kräfte eine Präzessionsrosette, so dass eine ohne das Feld vorhandene lineare Polarisation zerstört wird; klingt die Fluoreszenz aber schneller ab als die Dauer eines Präzessionsumlaufes, so ist die Depolarisation nur partiell: der Depolarisationsgrad bei einer gegebenen Feldstärke ermöglicht die Berechnung von τ . Ich möchte auch für diese Methode ein sehr schönes Beispiel anführen, das zwar nicht in seinem experimentellen Teil aus unserem Laboratorium stammt, aber meines Wissens sonst noch nicht voll gedeutet worden ist: Hg, Cd und Zn besitzen analog gebaute Spektren; die der Hg-Linie 2 537 Å entsprechenden Linien des Cd und Zn haben die Wellenlängen, die aus Tabelle 1 unter λ

zu ersehen sind; ihre mittlere Nachleuchtdauern findet man ebendort unter τ , so wie sie für *Hg* von Hanle, für *Cd* und *Zn* von Soleillet nach der Depolarisationsmethode gefunden wurden; h ist die magnetische Feldstärke in Gauss bei der die Polarisation auf die Hälfte des Maximal-

Tabelle 1.

	λ (Å)	h (Gauss)	τ (sec)	δ (Volt)	Δ (Volt)	$\left(\frac{\Delta}{\delta}\right)^2 \cdot \frac{1}{\tau}$
<i>Hg</i>	2 537	0,3	$1,1 \cdot 10^{-7}$	0,77	2,01	$6,08 \cdot 10^7$
<i>Cd</i>	3 261	0,2	$2,3 \cdot 10^{-6}$	0,22	1,60	$2,6 \cdot 10^7$
<i>Zn</i>	3 076	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,07	1,74	$6,2 \cdot 10^7$
<i>He</i>			(0,2)	ca 10^{-4}	0,3	$(6 \cdot 10^7)$

wertes gesunken ist. Nun sind diese Linien ja nicht die eigentlichen dem Singulettssystem angehörenden Resonanzlinien der Elemente sondern Interkombinationslinien $1^1S_0 \rightarrow 2^3P_1$, und solche Interkombinationsübergänge sind desto weniger „erlaubt“, je grösser der Abstand Δ des Singulettterms P_1 vom Schwerpunkt der Triplettterme im Vergleich zur Tripletttaufspaltung δ selbst wird (vergl. Fig. 2): die Übergangswahrscheinlichkeit ist mit $\left(\frac{\delta}{\Delta}\right)^2$ proportional, oder τ mit den reziproken Wert hiervon; das Produkt $\left(\frac{\Delta}{\delta}\right)^2 \cdot \frac{1}{\tau}$ muss also eine Konstante ergeben, was in

Anbetracht der sehr schwierigen Messung so kleiner magnetischer Feldstärken nach der letzten Kolonne von Tabelle 1 durchaus befriedigend erfüllt ist. Setzt man in den so ermittelten Wert von $6 \cdot 10^7$ für δ und Δ die dem Spektrum des Heliums entsprechenden Zahlen ein, so erhält man für die mittlere Lebensdauer des metastabilen Parheliumatoms 0,2 sec.

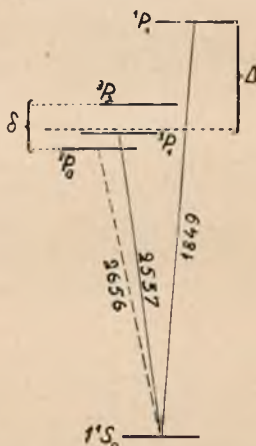


Fig. 2. Die untersten Energieniveaus des Hg-Atoms.

Die letzte häufig verwendete Methode zur Bestimmung der Nachleuchtdauer besteht in einer Messung der Linienbreite — sie ist die indirekteste von allen, aber theoretisch vollkommen begründet, und in ihren Resultaten mit denen der anderen Methoden sehr gut übereinstimmend, wie die Zahlen der Tabelle 2 beweisen, in der nur die *Na*-Messungen nach der Kanalstrahlmethode ganz herausfallen. Eine absolute Bestimmung von τ auf diese Weise erfordert die Durchmessung der Intensitätsverteilung in so grosser Entfernung vom Linienschwerpunkt, dass dort die Verbreiterung

durch Dopplereffekt nicht mehr in Betracht kommt. Für mehr qualitative und relative Messungen genügt es, die Absorbierbarkeit der auf ihre Breite zu untersuchenden Emissionslinie in einem Dampf konstanter Dichte, oder umgekehrt die Absorbierbarkeit einer schmalen Resonanzlinie in einem Dampf, dessen Absorptionslinie durch verschiedene Ursachen verbreitert wird, zu bestimmen; wir haben uns meist dieser letzten Methode bedient und uns auf die *Hg*-Resonanzlinie $2\ 537\ \text{Å}$ beschränkt.

Tabelle 2.

		Kanalstr.	Fluorometer	Depolarisation	Linienbreite
<i>Na</i>	$\tau =$	3,7	1,5	1,35	$1,6 \cdot 10^{-8}$ sec
<i>Hg</i>	$\tau =$	1	—	1,1	$1,04 \cdot 10^{-7}$

Untersucht man die Wirkung von Zusammenstößen der erregten Atome mit anderen Molekülen auf die Emission dieser Linie, so findet man drei mögliche Wirkungen: 1. Auslöschung unter Überführung in den Normalzustand, also unter vollständiger Energieentziehung von 4,9 Volt; 2. Auslöschung durch Überführung in den eng benachbarten metastabilen Zustand 2^3P_0 unter Entziehung von 0,2 Volt; 3. keine merkliche Energieentziehung. Als Beispiel für 1 ist vor allem H_2 und O_2 zu nennen; dass durch N_2 hauptsächlich der Fall 2 verursacht wird, hat zuerst Wood gezeigt, wir haben es quantitativ durch Photometrierung des in den metastabilen Atomen absorbierten Lichtes verfolgt; das gleiche hat durch sehr schöne Beobachtungen über sensibilisierte Fluoreszenz Beutler auch für CO_2 nachgewiesen; schliesslich wirkt auch Erhöhung des *Hg*-Dampfdruckes selbst im nämlichen Sinne, wie auch wieder durch Versuche über die sensibilisierte Fluoreszenz von Orthmann und mir gezeigt worden ist. Die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz ist im übrigen an sich kein ausreichendes Mass für die Häufigkeit dieser „metastabilisierenden“ Stösse, vielmehr werden selbst bei Zimmertemperatur die metastabilen Atome auch wieder rückwärts durch Stösse in den emissionsfähigen Zustand 2^3P_1 befördert. Fast gar keine Wirkung schliesslich — sehr geringe Auslöschung, sehr geringe Überführung nach 2^3P_0 — rufen Zusammenstösse mit Atomen der Edelgase He und A hervor.

Nun ist es eigentlich heutzutage kaum noch statthaft bei Besprechung derartiger optischer Probleme von Stössen schlechthin zu sprechen. Ursprünglich dachte man dabei natürlich an gegenseitige Annäherung der Atome auf einen Abstand gleich der Summe der gaskinetischen Molekülradien; dies ging, solange die Ausbeute der Stösse (etwa die Auslöschung) unter 100% blieb. Wurde dieser Wert aber überschritten, so musste nun natürlich ein vergrößerter Atomradius eingesetzt werden, wie man ihn etwa dem angeregten Atom zuschrieb. Dann aber zeigte es sich, dass man

unter Umständen mit Wirkungsradien rechnen muss, die die gaskinetischen um mehrere Zehnerpotenzen übertreffen — nämlich immer dann, wenn zwischen dem angeregten Atom und dem „kollidierenden“ Molekül Resonanzbeziehungen bestehen, derart, dass die von dem ersten beim Übergang in einen anderen stationären Zustand abgegebene Energie möglichst vollkommen in Erregungsenergie des anderen überführt wird. Das gilt z. B. für den Übergang des Hg von 2^3P_1 nach 2^3P_0 beim Zusammenstoss mit N_2 , dessen Kernschwingungsenergie aus Quanten fast derselben Grösse besteht — hier hat sich ein Wirkungsradius ergeben, der etwa das dreissigfache des gaskinetischen Radius beträgt; das gilt natürlich in noch höherem Grade für die Wechselwirkung mit artgleichen Atomen, zwischen denen die Energie über relativ sehr grosse Entfernungen hin und her pendelt.

Ich werde auf diese Fragen zum Schluss wieder zu sprechen kommen; zunächst aber wollen wir zu dem Problem zurückkehren, wie die verschiedenartigen Stösse auf die Breite der Hg -Resonanzlinie wirken. Experimentell hat sich, teils nach Messungen von *Orthmann* und mir, teils aus solchen die *Frl. Neumann* kürzlich durchgeführt hat, ergeben, dass wohl Erhöhung des Hg -Dampfdruckes selbst eine extreme Linienverbreiterung verursacht — wir müssen hier einen mindestens hundertfach vergrösserten Wirkungsradius einsetzen —, dass dagegen die Wirkung von He , H_2 , N_2 und A durchaus von derselben Grössenordnung ist, genauer: die Verbreiterung durch N_2 und A , berechnet auf gleiche gaskinetische Stosszahlen, ist praktisch gleich, die von H_2 merklich schwächer, die von He noch ein wenig geringer. In *Fig. 3* ist die Abnahme der Absorption als Mass der

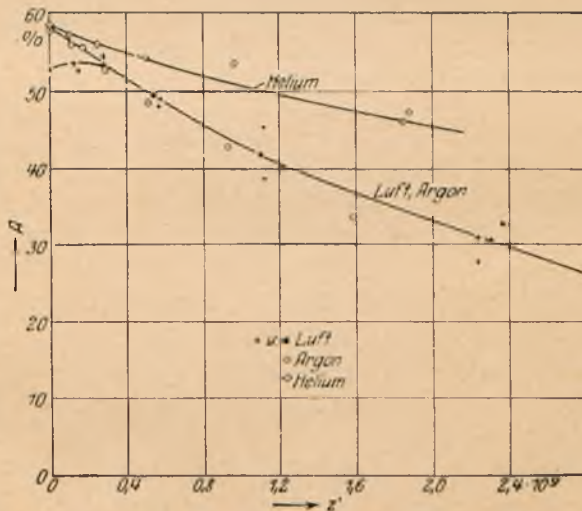


Fig. 3. Verbreiterung der Hg -Resonanzlinie durch Fremdgase ($p < 200$ mm Hg).

Verbreiterung für Luft, Argon, Helium bei Drucken zwischen 0 und 150 mm eingetragen, Fig. 4 zeigt die damit recht gut übereinstimmenden auch auf gleiche Stosszahlen umgerechnete Kurven nach F ü c h t b a u e r , bei

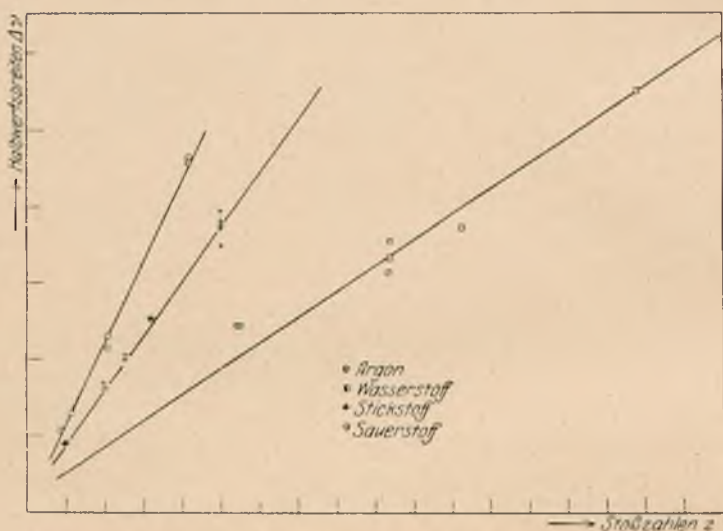


Fig. 4. Verbreiterung der Hg-Resonanzlinie durch Fremdgase (hohe Drücke).

Drucken bis zu 50 Atmosphären und zwar ist hier die Linienbreite selbst als Ordinate gewählt. Dabei ist nach Stuart jeder Zusammenstoß mit H_2 praktisch auslöschend mit normalem Wirkungsradius (vergl. Fig. 5 nach Stuart), die Zusammenstöße mit N_2 sind wenig auslöschend, überführen aber von 2^3P_1 nach 2^3P_0 mit ca 30-fachem Wirkungsradius, Argon wirkt weder in einem noch in anderem Sinne mit merklicher Ausbeute.

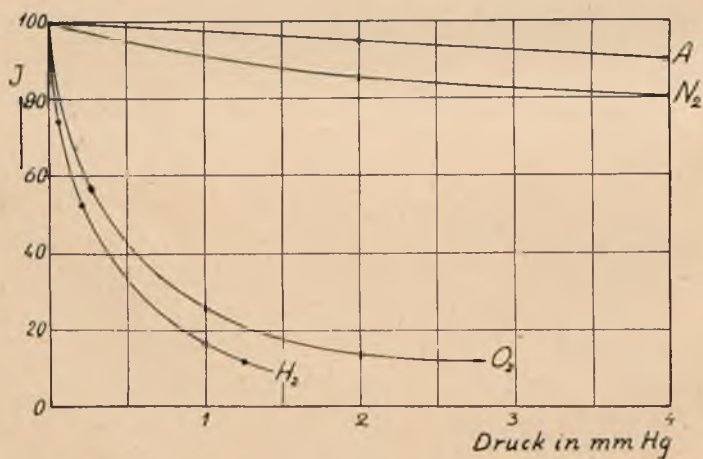


Fig. 5. Schwächung der Hg-Resonanzlinie durch Fremdgase.

In korrespondenzmässiger Auslegung der Lorentz'schen Stossdämpfungstheorie müsste man erwarten, dass jede Wirkung, die den oberen Erregungszustand für die Emission einer Linie verkürzt, eine entsprechende Verbreiterung zur Folge hat; dann müssten sicher Zusammenstösse mit N_2 die Hg-Resonanzlinie weit stärker verbreitern als solche mit A, da ja jene mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit den Zustand 2^3P_1 zerstört, freilich nicht durch Überführung nach 1^1S_0 sondern nach 2^3P_0 ; dass aber eine Verbreiterung nur dann eintritt, wenn der der betreffenden Linie entsprechende Übergang selbst (d. h. hier $2^3P_1 \rightarrow 1^1S_0$) beschleunigt wird, scheint im Widerspruch mit allen sonstigen Annahmen. Umgekehrt ist die Verbreiterung durch He gar nicht viel kleiner als die durch H_2 , obwohl durch Zusammenstösse mit He die Lebensdauer der angeregten Hg-Atome überhaupt nicht merklich verkürzt wird — es sei denn, dass die zum Anfang von mir erwähnten „erzwungenen“ leuchtenden Übergänge existieren.

Eine Möglichkeit, die geringen Unterschiede in der Verbreiterung durch die verschiedenen Fremdgase zu deuten, könnte in der Existenz der Hyperfeinstruktur des 2^3P_1 -Zustandes des Hg-Atoms sich bieten: die Energiedifferenzen zwischen diesen fünf Hyperfeinstruktur-niveaus sind derartig klein, dass ein Übergang zwischen ihnen bei jeder noch so kleinen Störung eintreten kann — andererseits sind solche Übergänge durch Auswahlregeln verboten, und durch die gegenseitige Kompensation dieser beiden Ursachen könnte sich wohl ein Wirkungsradius für die Stossverbreiterung ergeben, der den wirklich beobachteten entspricht und der von der Wirkung der fremden Moleküle auf sonstige Übergänge aus dem 2^3P_1 -Zustand ganz unabhängig wäre. Da anscheinend alle Atomzustände Hyperfeinstruktur besitzen, wäre die gleiche Überlegung auf jede Linienverbreiterung durch Stoss anwendbar, aber eben darum wäre auch die Prüfung der Richtigkeit der Hypothese sehr schwierig.

Im übrigen scheint, solange man sich an die ältere Bohrsche Quantentheorie hält, aus der ja diese korrespondenzmässigen Anschauungsweisen stammen, diese prinzipielle Gleichsetzung von „verkürzter mittlerer Lebensdauer“ eines Zustandes und Verbreiterung einer aus dem betreffenden Zustande emittierten Linie wenig befriedigend. Jedes Atom für sich strahlt rein monochromatisch nach einer durch ein Wahrscheinlichkeitsgesetz gegebenen Verweilzeit im erregten Zustand; durch auslöschende Stösse werden vornehmlich diejenigen Atome, die sonst eine grössere Verweilzeit besessen hätten, vorzeitig vernichtet; sie tragen überhaupt nicht zur Emission bei. Sollen darum die Atome, die keine Zusammenstösse erlitten haben und spontan in den Normalzustand zurückgekehrt sind, dabei eine veränderte Frequenz emittieren? Um konsequent zu bleiben, müsste man dann

schon eher annehmen, dass die früher zerfallenden Atome eben darum eine kürzere Verweilzeit besitzen, weil sie eine von der Linienmitte abweichende Frequenz ausstrahlen, d. h. weil ihre Erregungsenergie nicht genau mit dem eigentlichen durch die erste B o h r s c h e Quantenbedingung bestimmten Energieniveau übereinstimmt. Eine solche Annahme würde an Stelle der sonst für die Emissionsprozesse geltende Statistik eine vollkommene Determiniertheit setzen, während — worauf gleich zurückzukommen sein wird — die neue Quantenmechanik gerade den entgegengesetzten Weg geht.

Energetisch nimmt man umgekehrt wohl stets an, dass, wenn durch Zusammenstöße eine Emissionslinie verbreitert wird, sodass also das ausgestrahlte Quant $h\nu$ einen anderen Wert besitzt als die Erregungsenergie $h\nu_0$ des ungestörten Atoms, die Differenz in der Energiebilanz aus der kinetischen Energie der kollidierenden Atome gedeckt wird, sei es im positiven, sei es im negativen Sinne je nachdem $\nu >$ oder $< \nu_0$. Wenn also durch Stöße eine Verbreiterung einer Linie eintritt, so muss entweder ein Atom (dass nicht durch den Stoss „ausgelöscht“ wird) eine Weile mit veränderter Energie $h\nu \geq h\nu_0$ weiter bestehen, ehe es strahlt — falls nämlich τ unverändert bleiben soll — oder es muss diese veränderte Energie im Moment des Zusammenstosses als Strahlung abgeben und das wäre eben wieder jener schon zweimal erwähnte Fall eines erzwungenen strahlenden Überganges. Die Existenz eines solchen Phänomens ist tatsächlich einmal schon von O l d e n b e r g angenommen worden zur Erklärung gewisser Banden, die er unmittelbar an die Resonanzlinien des Hg sich anschliessend beobachtete, wenn er dem Quecksilberdampf Edelgase zusetzte. Mir scheint aber, dass genau das gleiche für jede Stossverbreiterung einer Linie gelten müsste.

Ein Teil der im Vorigen geschilderten Schwierigkeiten scheinen sich nach der neuen Wellenmechanik leichter lösen zu lassen. Nach ihr nämlich darf man nicht mehr annehmen, dass etwa bei „auslöschenden Stößen“ nur einzelne, ganz bestimmte, angeregte Atome, nämlich die, welche „ausgelöscht“ werden, mit den Fremdmolekülen reagieren, während die übrigen genau so ausstrahlen, als wären gar keine Störungen vorhanden. Sondern es findet eine Wechselwirkung zwischen a l l e n angeregten Atomen und Fremdmolekülen statt, jedesmal wenn sich zwei von ihnen einander nähern, fängt die Anregungsenergie zwischen ihnen hin und her zu pendeln an, um dann, wenn sie sich wieder entfernt haben, bei einem von beiden zu bleiben — beim Fremdenmolekül: dann ist Auslöschung die Folge; oder beim ursprünglich erregten Atom, das dann weiterhin ausstrahlen kann, immerhin aber doch infolge der erlittenen Störung mit veränderter Frequenz. Wieso freilich die Zusammenstöße oder jetzt richtiger gesagt die Wechsel-

wirkung mit einem Edelgasatom für ein angeregtes Hg -Atom die gleiche verbreiternde Wirkung haben soll, wie die mit einem H_2 -Molekül — und das war ja der experimentelle Befund an den wir diese Überlegungen knüpften — bleibt auch jetzt unbeantwortet, und so ist für Theorie und experimentelle Forschung dieser ganze Fragenkomplex, dessen gegenwärtigen Stand ich Ihnen vorzutragen gesucht habe, noch keineswegs erledigt.

Józef Mazur.

Stała dielektryczna ciekłego i stałego eteru etylowego i nitrobenzolu¹⁾.

Constante diélectrique de l'éther éthylique liquide et solide et du nitrobenzène.

S o m m a i r e.

En connexion avec la théorie d'association de M. M. Wolfke²⁾ j'ai commencé à étudier la relation qui existe entre la constante diélectrique de substances organiques liquides et la température; j'ai commencé la série de mesures avec l'éther éthylique³⁾ puisqu'il y a de nombreux points obscurs qui se rapportent à cette substance, comme par ex. la divergence d'opinion des physiciens au sujet de l'association, le manque d'explication du rôle de la température $-108^{\circ}C$ à laquelle, d'après les mesures de M. Isnardi⁴⁾, la constante diélectrique atteint un maximum etc.

En outre j'ai effectué l'étude du nitrobenzène, en ayant soin d'éviter une surfusion de la préparation et en prêtant une attention particulière aux phénomènes qui se passent au voisinage du point de solidification.

Ces questions ont été l'objet d'études de nombreux physiciens; cependant la plupart d'eux s'occupaient de la constante diélectrique du nitrobenzène à la température ordinaire; ce ne sont que les recherches de MM. A begg et Seitz, qui ont mesuré la constante diélectrique à des températures différentes par la méthode de Nernst, qui font exception.

¹⁾ Praca ta była referowana na V-tym Zjeździe Fizyków Polskich w Poznaniu 26. IX. 1930.

²⁾ M. Wolfke, Phys. ZS. 29, 713, 1928; Helv. Phys. Acta I, 443, 1928; Phys. ZS. 31, 498, 1930; Sprawozdania T-wa Nauk. Warsz. Wydz. III, tom XXIII, 78, 1930; Sprawozdania i Prace Polsk. T-wa Fizyczn., t. V, z. 2, 1930.

³⁾ Le texte polonais contient la bibliographie complète des travaux concernant l'éther et le nitrobenzène.

⁴⁾ H. Isnardi, ZS. f. Phys. 9, 153, 1922.

Comme la pureté de la préparation chez ces auteurs n'était pas irréprochable et comme le nitrobenzène était surfondu, les résultats de ce travail, d'après l'opinion des auteurs eux-mêmes, ne sont pas exacts.

Dans mon travail ¹⁾ les mesures ont été effectuées au moyen de la méthode des battements d'oscillations électriques de haute fréquence.

Un microcondensateur dont la capacité était de 5,2 cm, ce qui correspondait à 6000 divisions, formait une particularité du dispositif expérimental. Ce microcondensateur avait été employé pour la première fois par MM. M. Wolfke et W. H. Keesom dans leurs recherches sur la constante diélectrique de l'hélium liquide.

Le condensateur de mesures était en acier peu trempé; on a employé comme isolant une espèce particulière de galalithe qui satisfaisait aux exigences électriques, thermiques et chimiques poussées très loin.

Sur l'armature extérieure du condensateur était enroulé un thermomètre à résistance en platine isolé au moyen de mica et d'un tissu en soie.

Pendant les mesures le condensateur était placé dans un cryostat spécial, muni de deux systèmes d'agitateurs et rempli d'éther de pétrole; on le refroidissait au moyen de l'air liquide. Le thermomètre en platine avait été étalonné par comparaison avec l'étalon du Laboratoire Cryogénique de Leyde; on mesurait la température avec une précision de $\frac{1}{200}^{\circ}\text{C}$ d'après la méthode de compensation, en employant un potentiomètre Carpentier. Le microcondensateur était étalonné au moyen d'un condensateur normal.

En effectuant les mesures on tenait compte de l'influence de la température sur le condensateur; c'est pourquoi les valeurs de la constante diélectrique de l'éther qu'on trouve à la fin du texte polonais sont absolues; on pouvait constater une différence dans la quatrième et même dans la cinquième décimale de la valeur de la constante diélectrique.

Toutes les substances qu'on a employées soit pour l'étude (éther, nitrobenzène), soit en qualité de substances auxiliaires (benzène, sulfure de carbone, alcool) pour étalonner ou pour rincer le condensateur étaient prélevées d'une préparation „pro analysi“ et étaient purifiées avec soin à beaucoup de reprises d'après les méthodes chimiques les plus récentes ²⁾. Le produit final purifié était recueilli dans des ampoules en verre brun foncé qu'on scellait dans une atmosphère d'azote chimiquement pur.

¹⁾ Un rapport concernant ce travail a été présenté au V-e Congrès de physiciens polonais à Poznań, le 26 septembre 1930.

²⁾ A la fin de la note je cite la littérature récente complète qui traite la purification chimique.

Résultats.

1. On a mesuré la constante diélectrique de l'éther éthylique dans l'intervalle de températures -130° à $+30,6^{\circ} C$, ainsi que celle du nitrobenzène dans l'intervalle de -65° à $+30^{\circ} C$.

2. Les données numériques, de même que le trajet de la courbe, prouvent que la constante diélectrique de l'éther éthylique croît uniformément à partir de $4,18$ à $30,6^{\circ} C$ et atteint à la température de $-105,4^{\circ} C$ son maximum égal à $12,39$, puis baisse rapidement. A la température de $-117,2^{\circ} C$ on observe une variation brusque qui a été constatée pour la première fois dans le présent travail. A partir de $-118,9^{\circ} C$ (état solide) la constante diélectrique de l'éther tend vers la valeur limite $2,04$. La variation brusque de la constante diélectrique à la température de $-117,2^{\circ} C$ est intimement liée au passage de l'éther de l'état liquide à l'état solide.

On voit donc que le maximum de la valeur de la constante diélectrique à la température de $-105,4^{\circ} C$ (constaté également par M. I s n a r d i), se trouve certainement dans la phase liquide, la température de $-105,4^{\circ} C$ étant considérablement éloignée de la température de solidification.

3. Lorsque la température baisse, la constante diélectrique du nitrobenzène croît à partir de la valeur $35,41$ à la température $30,01^{\circ} C$ et atteint sa valeur maximum égale à $38,15$ à la température de $9,6^{\circ} C$, puis baisse rapidement jusqu'à la valeur $11,82$ à $7,710^{\circ} C$, enfin tend asymptotiquement vers la valeur limite $2,709$.

Une certaine irrégularité de la variation de la valeur de la constante diélectrique près du point de solidification, en particulier dans la chute de la constante diélectrique indique qu'une complication au passage du nitrobenzène de l'état liquide à l'état solide est possible.

Les résultats de ces mesures sont en accord avec les résultats que M. T u r n e r a trouvés pour cette substance vers $15^{\circ} C$ ainsi qu'avec ceux de M. J e ż e w s k i vers $18^{\circ} C$, par contre ils ne concordent pas du tout avec les données de M M. A b e g g et S e i t z pour les températures basses.

Manuscrit reçu le 28 octobre 1930.

W związku z teorią asocjacji M. W o l f k e g o¹⁾ rozpocząłem badania nad zależnością stałej dielektrycznej cieczy organicznych od temperatury; serję pomiarów rozpocząłem od eteru etylowego ze względu na cały szereg niewyjaśnionych dotąd kwestyj, dotyczących tej substancji, a mianowicie: rozbieżne zdania fizyków co do asocjacji, brak bliższych danych o roli

¹⁾ M. W o l f k e, Phys. ZS. 29, 713, 1928; Helv. Acta Phys. I, 443, 1928; Phys. ZS. 31, 498, 1930, oraz Sprawozdania T-wa Naukowego Warsz. Wydz. III, tom XXIII. 78, 1930 i Sprawozdania i Prace Polsk. T-wa Fizycznego V, zesz. 2, 1930.

punktu $-108^{\circ}C$, przy której to temperaturze stała dielektryczna według pomiarów Isnardi¹⁾ osiąga maximum i t. p.

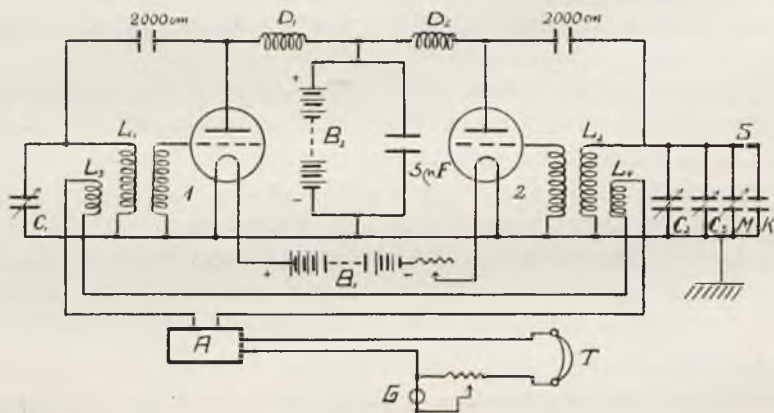
Poza eterem przeprowadziłem badania nad nitrobenzolem²⁾, unikając starannie przechłodzenia preparatu, przyczem szczególną uwagę zwróciłem na otoczenie punktu zestalenia.

Omawianem zagadnieniem zajmowało się dotąd wielu fizyków, prace ich jednak dotyczyły niemal wyłącznie pomiarów stałej dielektrycznej nitrobenzolu w temperaturze pokojowej; wyjątek stanowią A b e g g i S e i t z, którzy postawili sobie zagadnienie szersze, a mianowicie mierzyli stałą dielektryczną nitrobenzolu przy różnych temperaturach, posilkując się metodą N e r n s t'a.

Ponieważ czystość używanego przez nich preparatu nie była dostatecznie daleko posunięta, poza tem nitrobenzol był przechłodzony, rezultaty tej pracy nie są ścisłe, co sami wymienieni autorowie stwierdzają.

Aparatura i metoda pomiarów.

Wobec tego, że badania wymagały bardzo czulej i dokładnej metody, zastosowałem metodę dudnień drgań elektrycznych o wysokiej częstotliwości, która była użyta do pomiarów stałej dielektrycznej ciekłego helu przez M. Wolfkego i W. H. Keesom'a³⁾.



Rys. 1.

Dwa niezależne od siebie meissnerowskie generacyjne obwody drgań 1 i 2 zasilane są przez wspólną baterję żarzenia B_1 i wspólną baterję anodową

¹⁾ H. Isnardi, ZS. f. Phys. 9, 153, 1922.

²⁾ Literatura, dotycząca eteru etylowego i nitrobenzolu, podana została wyczerpująco przy końcu pracy niniejszej.

³⁾ M. Wolfke i W. H. Keesom, Proc. Acad. Amsterdam 31, 81, 1927; 31, 800, 1928; Sprawozdania T-wa Nauk. Warsz. Wydz. III, tom XX, 1928; Comm. Leiden Nr. 190 a oraz 192 a.

B_2 w układzie t. zw. „constant current”¹⁾). Cewki dławikowe D_1 i D_2 uniemożliwiają bezpośrednie sprzężenie między obwodami generacyjnymi. Poza cewkami dławikowymi włączony został do baterji kondensator stały o znacznej pojemności $5 \mu\text{F}$.

Obwód 1 składał się z cewek indukcyjnych L_1 i kondensatora obrotowego C_1 o pojemności około 2 500 cm.

Obwód 2 zawierał poza cewkami indukcyjnymi L_2 , które są identyczne z cewkami L_1 , układ kondensatorów, złożony z precyzyjnego normalnego obrotowego kondensatora C_2 , precyzyjnego obrotowego kondensatora o bardzo dużej pojemności C_3 , mierniczego kondensatora K , znajdującego się w poniżej opisanym kryostacie i precyzyjnego cylindrycznego obrotowego kondensatora M , regulowanego przy pomocy śruby mikrometrycznej, który w dalszym ciągu nazywać będę „mikrokondensatorkiem”.

Wtyczka kontaktowa S pozwalała na włączanie i wyłączanie z obwodu 2 kondensatora mierniczego.

Wszystkie kondensatory w układzie 2 były połączone równolegle.

Drgania obu obwodów generacyjnych 1 i 2 nakładają się na siebie przy pomocy cewek indukcyjnych L_3 i L_1 we wspólnym obwodzie, wywołując w ten sposób dudnienia.

Dudnienia te są wzmacniane przez amplifikator niskich częstotliwości A i następnie wytwarzają drgania akustyczne w słuchawkach telefonu T (względnie można wywołać powolne vibracje nitki galwanometru strunowego G).

Kondensator normalny obrotowy o pojemności około 300 cm firmy *Spindler i Hoyer* z Getyngi wycechowany został w P. T. R. w Berlinie. Kondensator ten posiada skalę, podzieloną na stopnie, zaopatrzoną w nonjusz; zmiana pojemności przypadająca na jeden stopień wynosi 1,35 cm.

Dla dokładniejszego odczytania pojemności umocowano na osi kondensatora tarczę okrągłą o średnicy 15 cm, podzieloną na stopnie, co pozwoliło na subtelną regulację i kompensowanie pojemności; obrót tarczy o jeden stopień odpowiadał zmianie pojemności około 0,16 cm.

Kondensator obrotowy precyzyjny firmy *Seibt'a*, włączony do obwodu 2, był również zaopatrzony w tarczę obrotową z podziałką co jeden stopień i służył do kompensowania bardzo dużych i nagłych zmian pojemności.

Mikrokondensatorek, wykonany w Zakładzie Fizycznym I Politechniki przez p. Czesława Skłodowskiego, służył do kompensowania bardzo małych zmian pojemności.

Rys. 2 przedstawia mikrokondensator w przekroju. Wewnątrz żelaznego cylindra A umieszczony jest mosiężny cylinderek B , izolowany przy pomocy bursztynowego korka C_2 i ebonitowego pierścienia C_1 . Cylinderek B

¹⁾ Dr. J. Zenneck und Dr. H. Rukop, „Lehrbuch der drahtlosen Telegraphie” 1925, S. 607, Fig. 547.

stanowi jedną zbroję mikrocondensatorka, drugą zaś zbroją uziemioną jest dokładnie współosiowy z nim cylinderek *D*, który może być przesuwany wzdłuż osi przy pomocy precyzyjnie naciętej śruby mikrometrycznej *E* o skoku 0,5 mm i zakończonej główką, której obwód podzielono na 100 części.

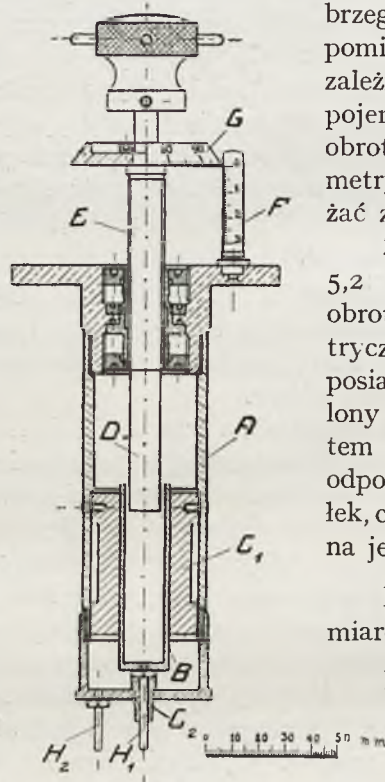
Skala *F* pozwala odczytać liczbę całkowitych obrotów. Przesunięcia cylinderka, nie przekraczające całkowitych obrotów, mogą być odczytane na bębnieku *G*. Całkowita pojemność mikrocondensatorka była zmierzona przy pomocy poprzednio opisanego kondensatora normalnego, przyczem jako przeciętną wartość 15 różnych pomiarów uzyskano 5,2 cm. Wartość ta różni się tylko o 1% od wartości, uzyskanej z obliczenia przy uwzględnieniu geometrycznej konstrukcji i wymiarów mikrocondensatorka.

W położeniu zerowym ruchomy cylinder *D* jest już wsunięty na odległość 10 mm do wnętrza izolowanego cylindra *B*; w położeniu końcowym cylinder *D* jest 40 mm w cylindrze *B* tak, że jest jeszcze o 20 mm odsu-

dem substancji zarówno badanych jak i używanych do przepłókiwania, niezbyt dużą pojemność objętościową oraz możliwość zupełnego zalewania cieczą badaną zarówno zbroi kondensatora jak i wszelkich wewnętrznych doprowadzeń.

Istotną rolę odgrywa również zachowanie się pod względem termicznym metalu, z jakiego skonstruowany jest kondensator; po licznych próbach za najwłaściwszą uznano stal mało hartowaną.

Kondensator mierniczy (rys. 3) składał się zatem z dwóch walców żelaznych, osadzonych współosiowo, przyczem wewnętrzny był zawieszony na przykrywie *P*.



Rys. 2.

nięty od dna. Wpływ brzegów może więc być pominięty, wobec czego zależność linjową zmiany pojemności od liczby obrotów śruby mikrometrycznej, należy uważać za zupełnie ścisłą.

Zmiana pojemności 5,2 cm odpowiada 60 obrotom śruby mikrometrycznej, której główka posiada obwód podzielony na 100 części, a zatem pojemność 5,2 cm odpowiada 6 000 podziałek, co czyni $8,7 \cdot 10^{-4}$ cm na jedną podziałkę.

Kondensator pomiarowy.

Przy projektowaniu kondensatora należało zwrócić uwagę na odpor-

ność chemiczną wzglę-

Dwie tulejki izolatorów powyżej i poniżej przykrywy izolują okładkę *W* i zapewniają mocne jej osadzenie, sama zaś przykrywa została przylutowana do walca zewnętrznego na gwint. Rurka *G*, wchodząca od spodu, przez denko *D*, służy do napełniania kondensatora cieczą, rurki *I*, wychodzące z pokrywy, umożliwiają ujście powietrza podczas nalewania cieczy przez rurkę *G*.

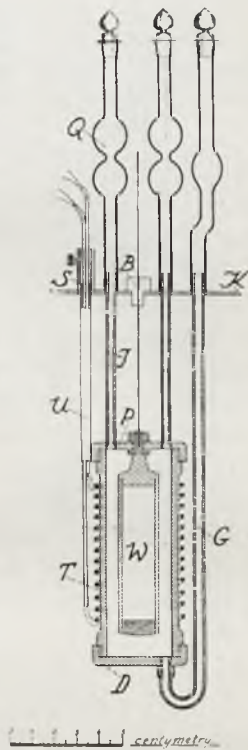
Krażek metalowy *K* chroni rurki przed odkształceniem, pozwala jednocześnie na odpowiednie osadzenie kondensatora w kryostacie.

Na rurki metalowe — jako ich przedłużenie — osadzone są szczelnie rurki kwarcowe *Q* z korkami doszlifowanymi. Wszelkie lutowania metali dokonane były na srebro.

Konstrukcja kondensatora ulegała licznym modyfikacjom, szczególnie duże trudności napotkano przy odpowiednim doborze izolatorów na tulejki. Zachowanie się tych izolatorów wobec prądów szybkozmiennych badano przez zdejmowanie krzywych rezonansu ¹⁾. Za najwłaściwszy izolator zarówno pod względem elektrycznym, jak i termicznym, uznano specjalny gatunek galalitu, zwłaszcza, że substancje badane nie działały na niego pod żadnym względem.

naftowym. Dwa systemy mieszadeł — *R* w naczyniu Dewar'a i *S* w naczyniu kryostatycznym, zawierającym bezpośrednio kondensator, cienka warstwa substancji chłodzącej, nader troskliwe uszczelnienie wszelkich otworów pozwalały utrzymywać temperaturę jednakową bardzo długo (rys.4).

Zbroja zewnętrzna kondensatora była doziemiona, wszystkie połączenia w obwodach były lutowane.



Rys. 3.

Przed każdym napełnieniem kondensator mierzniczy był starannie przepłukiwany benzolem, alkoholem, eterem, a następnie wysuszany strumieniem ciepłego powietrza, przechodzącego przez układ płódek z ługiem potasowym, stężonym kwasem siarkowym, chlorkiem wapnia.

Podczas pomiarów kondensator znajduje się w naczyniu mosiężnym *N* o grubości ścianki 0,5 mm, grubo poniklowanem i wypełnionem eterem naftowym, bądź też specjalnie oczyszczanym eterem etylowym.

Naczynie wspomniane umieszczone zostało w metalowem naczyniu Dewar'a *M*, zaopatrzonem w chłodnicę *Z* i wypełnionem podczas pomiarów eterem

¹⁾ W tym celu posiłkowałem się aparaturą dyplomantów Zakładu Fizycznego 1, pp. inż. Judyckiego i Kasprzykowskiego.

Niezwykle ważną kwestją w tych badaniach jest dobór odpowiedniej substancji chłodzącej, to też po licznych próbach stwierdziłem, że najlepiej do tych celów nadaje się eter naftowy oraz pentan. Jednakże eter naftowy już w okolicach $-120^{\circ}C$ staje się bardzo gęsty, wskutek czego ruch mieszadeł jest hamowany. Dla obniżenia punktu zamarzania eteru naftowego¹⁾ destylowano go nad tlenkiem wapnia, następnie nad wapniem metalicznym, otrzymanym na drodze elektrolitycznej, i wzięto tylko frakcję przedestylowaną poniżej punktu $+30^{\circ}C$. Po takim oczyszczeniu można było ochłodzić eter do $-150^{\circ}C$ bez obawy, że lepkość utrudni dalsze pomiary.

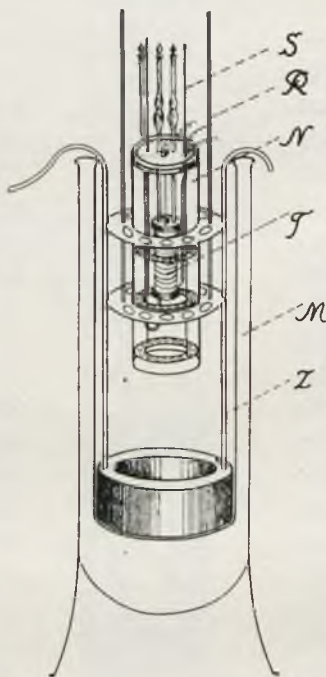
Należy zaznaczyć, że eter naftowy, jako substancja chłodząca, był używany w naczyniu metalowym Dewara, natomiast podczas ostatecznych pomiarów kryostat (o ile tylko warunki temperatury pozwalały) był naplany eterem etylowym.

Eter naftowy, bądź też etylowy, ochładzano początkowo w mieszaninie lodu z chlorkiem sodu, azotanem amonowym, sodowem, chlorku amonowego i w ten sposób uzyskiwano temperaturę około $-30^{\circ}C$.

Powietrze ciekłe przepędzano przy pomocy pompy rotacyjnej olejnej, przyczem przez odpowiednie regulowanie biegu pompy uzyskiwano bardziej gwałtowne lub powolniejsze ochładzanie²⁾.

Mieszadło *R* w naczyniu Dewara obejmowało podczas swego ruchu cały kryostat, pozwalając na uzyskanie jednolitej temperatury w całej masie eteru.

Temperatura była mierzona zapomocą platynowego termometru oporowego *T*, nawiniętego bezpośrednio na zewnętrzną powierzchnię konden-



Rys. 4.

Dalsze ochładzanie uskuteczniano w ten sposób, że stosowano mieszaninę stałego dwutlenku węgla ze spirytusem, bądź też eterem, przez co uzyskiwano punkt $-77^{\circ}C$, poczem tak ochłodzony eter wlewało do metalowego naczynia Dewara. Aby temperaturę eteru jeszcze bardziej obniżyć, przepuszczano ciekłe powietrze z metalowego zbiornika do specjalnej chłodnicy z blachy miedzianej o budowie pierścieniowej, do której były przylutowane rurki miedziane, umożliwiające dopływ i odpływ cieczy.

¹⁾ Stosowano tylko produkt „pro analysi“ firmy Schering-Kahlbaum.

²⁾ Szczegóły tego sposobu ochładzania podane są wyczerpująco w pracy: R. Gans und A. Fonseca, Ann. d. Phys., 61, 747, 1920.

satora. Średnica drutu platynowego, izolowanego odpowiednio mikiem i tkaniną jedwabną, wynosiła 0,03 mm, opór początkowy (przy 0° C) był 100,4153 Ω.

Termometr ten był kilkakrotnie w toku pomiarów cechowany i kontrolowany przy pomocy wzorca Laboratorium Kryogenicznego w Lejdzie.

Jak wiadomo, w okolicach -40° C traci wartość kwadratowa zależność Callendar'a na opór platyny

$$R_t = R_0 (1 + at + bt^2),$$

to też najdokładniejsze rezultaty pomiaru uzyskać można jedynie wówczas, gdy się mierzy

$$\frac{R}{R_0}$$

jako funkcję temperatury przez porównanie termometru platynowego z termometrem wodorowym (temperatura termometru wodorowego o stałej objętości).

Ponieważ w badaniach tych chodziło o bardzo dokładny pomiar temperatury, należało zatem nader starannie mierzyć zmianę oporu termometru platynowego, stąd też zastosowaną metodę kompensacyjną¹⁾ przy użyciu potencjometru firmy J. Carpentier; opór porównawczy firmy Hartmann i Braun, użyty do tych pomiarów, wycechowany został w Głównym Urzędzie Miar i Wąg i wynosił przy 18° C 99,998 Ω.

Czułość pomiaru temperatury można pośrednio scharakteryzować jako względną zmianę oporu, odpowiadającą przesunięciu obrazu nitki galwanometru o jedną podziałkę; w pomiarach niniejszych można było obliczyć względną zmianę wartości oporu w piątym znaku dziesiętnym; dla przykładu przytoczę konkretne dane: opór początkowy wynosi w pewnej chwili 82,269 Ω, zmiana oporu wynosi 0,021 Ω, tej zmianie oporu towarzyszy wychylenie galwanometru wysokooporowego o bardzo dużej czułości²⁾ o 10 podziałek skali, mamy zatem w odniesieniu do jednej podziałki skali

$$\frac{0,021}{82,269 \cdot 10} = 0,000025,$$

a zatem zmiany wartości oporu w piątym znaku po przecinku mogą być stwierdzone.

Wiążąc te rozważania z pomiarem temperatury, opartym na obliczaniu wartości stosunku

$$\frac{R_t}{R_0}$$

otrzymamy w naszym konkretnym przypadku: oporowi termometru platynowego 82,269 Ω odpowiada temperatura -44,345° C (opór przy 0° C wynosił

¹⁾ F. Henning, Die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung, 1915, S. 194, oraz W. Jaeger, Elektrische Messtechnik, 1928, S. 331.

²⁾ 1 mm wychylenia na skali w odległości 1 m od galwanometru odpowiadał prąd 7·10⁻¹⁰ Amp.

100,4153 Ω), oporowi tegoż termometru 82,248 Ω odpowiada temperatura $-44,395^{\circ}C$, czyli zmiana temperatury na 10 podziałek skali galwanometru wynosi 0,05 $^{\circ}C$, a zatem na jedną podziałkę skali otrzymamy 0,005 $^{\circ}C$ — dokładność pomiaru temperatury wynosi więc $1/200^{\circ}C$.

Jednym z zasadniczych warunków dobrego pomiaru stałej dielektrycznej jest stałość prądu w obwodzie zarówno pod względem natężenia jak i częstotliwości: koniecznym więc jest utrzymanie stałej temperatury zarówno żarzącej się katody, jak i całej lampki, pierwsza bowiem wywiera wpływ na natężenie prądu w lampce, zmiany drugiej wywołują zmiany pojemności pozornej lampki.

Stażłość prądu żarzenia była zapewniona przez użycie akumulatorów o bardzo dużej pojemności oraz przez zlutowanie wszystkich połączeń w obwodach.

Temperaturę kąpeli doprowadzano znacznie niżej od temperatury, w której badano stałą dielektryczną preparatu i zaczynało pomiar dopiero wówczas, gdy wzrost temperatury stawał się niewielki, a mianowicie 0,03 $^{\circ}/\text{min}$.

Pomiary stałej dielektrycznej były dokonywane zarówno wówczas, gdy temperatura po ochłodzeniu wzrastała, jak i wtedy, gdy spadała, co było szczególnie ważne w pobliżu punktu krzepnięcia lub też w samym punkcie krzepnięcia, gdzie zmiany stałej dielektrycznej mogły być duże i nagłe.

Wszelkie pomiary były wykonywane przy temperaturze pokojowej 18 $^{\circ}C$, przyczem wahania w jedną i drugą stronę, dzięki specjalnej regulacji, nie przekraczały 1 $^{\circ}C$.

Podczas napełniania kondensatora zwracałem baczną uwagę na poziom cieczy w rurkach kwarcowych, by nie dopuścić do tworzenia się komór powietrznych i parowych.

Kondensator obrotowy Seibt'a został wycechowany według skali prostolinjowej przy użyciu kondensatora normalnego.

Kompensowanie pojemności przy pomocy kondensatora normalnego, mikrocondensatorka, wprawianie w ruch mieszadeł kryostatu, wreszcie pomiar zmian oporu czyli pośrednio temperatury odbywało się w odległości 4,5 m od obwodów drgających — aby usunąć wszelki wpływ ruchu obserwatora na pojemność obwodów.

Dokładność tej metody pomiaru stałej dielektrycznej przy zachowaniu wszelkich środków ostrożności wynosi 5 podziałek mikrocondensatorka, co odpowiada średniemu błędowi $4,35 \cdot 10^{-3}$ cm. Wobec tego, że pojemność kondensatora mierniczego wynosiła 27 cm, średni błąd poszczególnego pomiaru nie przekraczał $1,6 \cdot 10^{-2}\%$, tak że zmiana w czwartym a nawet

piątym znaku dziesiątym wartości stałej dielektrycznej może być jeszcze stwierdzoną¹⁾.

Pojemność kondensatora cylindrycznego wzrasta przy podnoszeniu temperatury według wzoru

$$C = C_0 (1 + \alpha \Delta t),$$

gdzie C_0 oznacza pojemność początkową, Δt — wzrost temperatury, α — współczynnik rozszerzalności liniowej. Wzór ten wykazuje, że doświadczalnie można zmierzyć wzrost pojemności kondensatora przy ogrzaniu go o $1^{\circ}C$. Materiałem, z jakiego wykonano kondensator, była stal słabo hartowana o względnie małym współczynniku rozszerzalności ($\alpha = 1100 \cdot 10^{-8}$) następnie pojemność kondensatora pustego mierzono w całym obszarze badanych temperatur (od -150° do $+30^{\circ}C$); stwierdzono przytem daleko idącą zgodność między otrzymanymi bezpośrednio z pomiarów wartościami na pojemność przy różnych temperaturach oraz obliczonymi na podstawie wyżej podanego wzoru.

Przy obliczaniu wartości stałej dielektrycznej wszystkich substancyj uwzględniłem każdorazowo zmianę pojemności samego kondensatora z temperaturą. Wartość obliczeń stałej dielektrycznej, podane przy końcu niniejszej pracy, są zatem bezwzględne.

Oczyszczanie chemiczne cieczy.

Ponieważ stopień czystości chemicznej zarówno cieczy badanych, jak i używanych do przepłókiwania, odgrywał wielką rolę przy ostatecznych pomiarach, podaję przeto sposoby oczyszczania poszczególnych preparatów. Oczyszczanie wykonałem w Zakładach: Fizycznym I, Chemji Organicznej i Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej²⁾, używając do wszystkich czynności naczyń chemicznych ze szkła jenajskiego, wody kilkakrotnie destylowanej i t. p.

Baczną uwagę zwróciłem na najdalej posuniętą czystość naczyń i szczelne ich zamknięcie względnie zalutowanie po napełnieniu.

Oczyszczanie eteru etylowego.

Badany eter zawsze pochodził z produktu „pro analysi“; w celu należytego oczyszczenia postępowano w następujący sposób³⁾:

¹⁾ W toku pomiarów, trwających przeciętnie po 5 godzin, stan aparatury nie okazywał żadnych tendencji kierunkowych, które mogłyby spowodować błąd systematyczny.

²⁾ P. prof. Szperlowi i p. prof. Miłobędzkiemu składam podziękowanie za użyczenie mi miejsca w Zakładach, powierzonych Ich kierownictwu; wyrazy wdzięczności winienem również p. asyst. dr. Burhardtowi i p. inż. Szczypińskiemu za koleżeńską pomoc w pracy.

³⁾ J. Timmermans i F. Martin. Travaux du bureau international d'étalons physico-chimiques, III, 23, 1928.

1. w rozdzielaczu skłócono eter z wodnym roztworem chlorku wapnia, a po przemyciu go wodą destylowaną, skłócono go z wodnym roztworem sody (usunięto w ten sposób ewentualne ślady alkoholu);

2. po osuszeniu eteru chlorkiem wapnia gotowano go nad sodem metalicznym przez 12 godzin;

3. oddestylowano eter z nad sodu metalicznego;

4. środkową frakcję oddestylowanego eteru gotowano jeszcze nad sodem metalicznym przez 5 godzin;

5. oddestylowano eter po raz drugi, zbierając frakcję środkową do ampulek z ciemnobrunatnego szkła, przyczem cały proces napełniania odbywał się w atmosferze chemicznie czystego azotu;

6. ampulki po napełnieniu zalutowywano przy zachowaniu wszelkich środków ostrożności i przechowywano w ciemności.

Ten sposób oczyszczania wydawał mi się najwłaściwszy z punktu widzenia chemicznego; długotrwałe zetknięcie się eteru z czystym sodem było koniecznym, bowiem prace z ostatnich lat całego szeregu badaczy wykazały, że przy niedość starannem usuwaniu wody eter etylowy daje z 1,3% wody mieszaninę azeotropową o punkcie wrzenia $34,15^{\circ}\text{C}$, która zatem nie może być oddzielona od eteru przez zwykłą destylację¹⁾.

Oczyszczanie nitrobenzolu.

Punktem wyjścia był produkt z benzolu krystalicznego; proces oczyszczania był następujący:

1. przemywanie wodą kilkakrotnie destylowaną,

2. przemywanie bardzo słabym ługiem;

3. ponowne przemywanie wodą destylowaną;

4. osuszanie chlorkiem wapnia na łaźni wodnej;

5. destylacja z użyciem wielkiego deflegmatora, przyczem otrzymany w ten sposób produkt kilkakrotnie frakcjonowano i zbierano do ampulek, które następnie zalutowywano.

Czystość ostatecznych produktów po ich oczyszczeniu badano optycznie przy pomocy refraktometru Pulfricha — znajdując współczynnik załamania światła względem powietrza dla linii wodoru H_{α} i H_{β} oraz dla linii sodu. Rezultaty zarówno dla eteru jak i nitrobenzolu uzyskano najzupełniej zgodne z podanymi w tablicach Landolta i Börnsteina.

Oczyszczanie alkoholu etylowego, używanego do przepłókiwania kondensatora.

Alkohol „absolutny-luksusowy“ z Państwowego Monopolu Spirytusowego stał dwa tygodnie na wapnie palonem, przyczem co pewien czas wstrząsano kolbami; następnie gotowano alkohol na wapnie z chłodnicą zwrotną — wapno zabrało część wody, zmydliło estry i zobojętniło kwasy. Cały proces

¹⁾ J. Timmermans i F. Martin, loc. cit.

odbywał się w atmosferze chemicznie czystego azotu — nie mogły zatem powstać aldehydy (nie było procesu utlenienia); podczas gotowania z użyciem deflegmatora odpadł alkohol amyłowy. Śladów furfurołu nie stwierdzono zupełnie. Po 20-godzinnem gotowaniu nad wapniem metalicznym (otrzymanym elektrolitycznie) oddestylowano alkohol, wzięto środkową frakcję, poczem znowu gotowano go nad wapniem metalicznym. Po 30-godzinnem gotowaniu oddestylowano alkohol w atmosferze specjalnie chemicznie oczyszczonego azotu, napełniono ampułki, które niezwłocznie zalutowano.

Oczyszczanie benzolu.

Benzol — używany do cechowania i przepłókiwania kondensatora pomiarowego — zmieszano z wodnym roztworem sody i nadmanganianu potasu, poczem skłócono wszystko na mieszadle mechanicznem w ciągu 18 godzin. Po rozdzieleniu i przemyciu benzolu wodą destylowaną poduszano go chlorkiem wapnia i sodem metalicznym. Na aparaturze z kwarcową kolumną rektyfikacyjną i chłodnicą Liebiga oddestylowano benzol z nad sodu metalicznego. Do badań użyto frakcję środkową, której temperatura wrzenia przez cały czas destylacji wynosiła 79,6° C. Benzol — jak zresztą wszystkie ciecze, przechowywano w ampulkach koloru ciemno-brunatnego (dla uniknięcia reakcji fotochemicznej).

Oczyszczanie siarczku węgla.

Użyty do cechowania siarczek węgla zmieszano w odpowiednim stosunku z rtęcią (specjalnie oczyszczaną — firmy E. M e r c k) i skłócano na mieszadle mechanicznem 60 godzin; wystąpiło wyraźne zaczernienie rtęci.

Oddzielono rtęć, a siarczek węgla przefiltrowano dwukrotnie; następnie destylowano siarczek węgla, zmieszany z równą objętością oliwy nicejskiej na łaźni powietrznej przy możliwie niskiej temperaturze.

Po destylacji wsypano do kolby z CS_2 ziarnistego, specjalnie prażonego chlorku wapnia. Skłócono mieszaninę kilka godzin, poczem dla oddzielenia chlorku przesączano siarczek. Do kulistej kolby z siarczkiem węgla wsypano pięciotlenek fosforu, z nad którego oddestylowano siarczek z łaźni powietrznej na aparaturze kwarcowej z kolumną rektyfikacyjną i chłodnicą Liebiga. Do pomiarów zebrano środkową frakcję przy temperaturze 46° C.

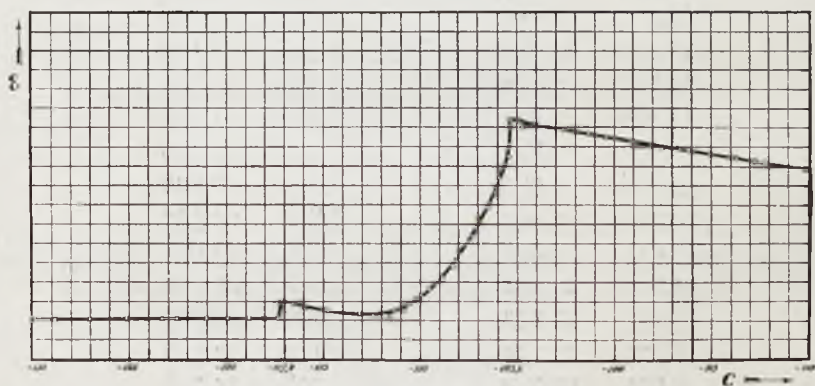
Tablica I

wartości stałej dielektrycznej eteru etylowego
w obszarze temperatur -131° — $+42^{\circ}$ C.

<i>T</i>	ϵ	<i>T</i>	ϵ
—131,847	2,040	—125,221	2,040
—128,921	2,040	—123,418	2,040
—127,153	2,040	—122,615	2,040

<i>T</i>	ε	<i>T</i>	ε
—121,115	2,040	— 95,150	10,651
—119,996	2,040	— 93,794	10,442
—118,923	2,040	— 92,307	10,209
—118,101	2,046	— 92,885	10,302
—117,493	2,064	— 90,207	9,977
—117,193	2,927	— 89,257	9,674
—116,598	2,786	— 87,975	9,721
—115,947	2,489	— 85,743	9,465
—114,811	2,417	— 83,731	9,233
—113,264	2,229	— 79,684	8,837
—112,493	2,134	— 77,978	8,628
—111,564	2,169	— 76,653	8,643
—111,401	2,363	— 76,290	8,502
—110,897	2,434	— 74,698	8,372
—110,711	2,671	— 71,467	8,267
—110,314	2,971	— 69,490	8,079
—109,929	3,217	— 68,734	7,938
—109,611	3,510	— 67,382	7,797
—109,495	3,884	— 64,032	7,609
—108,899	4,165	— 62,652	7,502
—108,394	4,738	— 62,470	7,491
—107,361	6,312	— 61,128	7,350
—106,547	7,721	— 59,415	7,233
—106,203	8,511	— 58,244	7,138
—106,002	9,334	— 56,785	7,072
—105,750	12,326	— 56,434	7,044
—105,626	12,256	— 56,163	7,056
—105,421	12,386	— 54,921	7,003
—104,798	11,997	— 54,114	6,927
—104,352	12,070	— 53,515	6,903
—102,675	11,814	— 52,416	6,785
—101,422	11,605	— 50,811	6,691
—100,041	11,372	— 47,940	6,597
—100,529	11,465	— 46,504	6,527
— 99,172	11,209	— 45,643	6,409
— 99,682	11,256	— 45,238	6,239
— 98,211	11,094	— 42,662	6,268
— 97,636	10,954	— 39,945	6,198
— 96,697	10,814	— 39,147	6,141
— 96,318	10,791	— 38,264	6,151
— 96,285	10,837	— 37,870	6,009

T	ϵ	T	ϵ
— 36,883	6,080	+ 0,141	4,786
— 35,841	6,060	2,547	4,739
— 34,020	5,939	5,165	4,669
— 33,411	5,892	5,165	4,669
— 30,362	5,845	8,865	4,645
— 29,210	5,680	10,480	4,598
— 28,021	5,657	12,947	4,575
— 25,944	5,586	13,228	4,551
— 25,288	5,156	14,795	4,504
— 24,070	5,468	14,866	4,528
— 23,885	5,445	16,924	4,481
— 20,650	5,398	18,927	4,381
— 19,323	5,351	21,542	4,363
— 17,862	5,304	23,449	4,293
— 16,570	5,257	25,954	4,246
— 16,028	5,233	27,589	4,222
— 13,897	5,186	29,657	4,203
— 13,218	5,175	30,632	4,184
— 11,404	5,139	31,914	4,132
— 10,923	5,116	34,217	4,093
— 8,638	5,006	35,162	4,072
— 7,223	5,045	36,352	4,050
— 4,600	4,975	38,112	4,002
— 3,773	4,904	39,108	3,968
— 2,894	4,881	40,503	3,952
— 0,580	4,873	40,923	3,942
		41,988	3,921



Rys. 5.

Stałą dielektryczną eteru etylowego mierzyłem w granicach -132°C do $+42^{\circ}\text{C}$; rezultaty pomiarów (po uwzględnieniu wpływu ochładzania na pojemność kondensatora) podane są w tablicy I; krzywa (rys. 5) daje obraz przebiegu wartości stałej dielektrycznej w obszarze temperatur -132°C — 90°C . Zarówno z danych liczbowych jak i przebiegu krzywej widzimy, że stała dielektryczna eteru etylowego, specjalnie według podanych wyżej metod oczyszczanego, rośnie monotonicznie od 3,921 przy $41,988^{\circ}\text{C}$ i osiąga w punkcie $-105,421^{\circ}\text{C}$ najwyższą swą wartość 12,39, poczem następuje gwałtowny skok.

W punkcie $-117,193^{\circ}\text{C}$ następuje ponownie wyraźny skok, który w tych badaniach został po raz pierwszy stwierdzony. Poczynając od temperatury $-118,923^{\circ}\text{C}$ w fazie stałej stała dielektryczna dąży do granicznej wartości 2,04.

Skok wartości stałej dielektrycznej w punkcie $-117,193^{\circ}\text{C}$ jest ściśle związany z przejściem eteru etylowego ze stanu ciekłego do stałego, co wykazuje zarówno bezpośrednia obserwacja jak i cały szereg prób, mających na celu ustalenie punktu zamarzania eteru.

Widzimy zatem, że maximum wartości stałej dielektrycznej, występujące w punkcie $-105,421^{\circ}\text{C}$, a więc w punkcie zbyt odległym od punktu zamarzania, leży wyraźnie w fazie ciekłej.

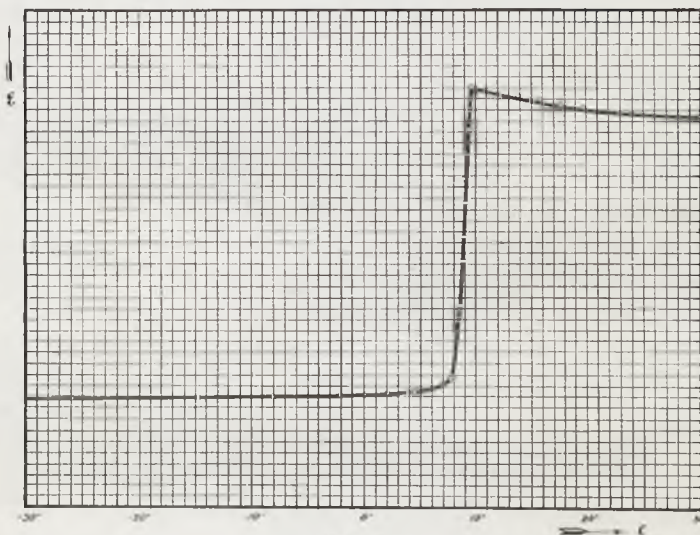
Tablica II

wartości stałej dielektrycznej nitrobenzolu w obszarze temperatur -65° — $+30^{\circ}\text{C}$.

T	ϵ	T	ϵ
-64,380	9,709	3,911	10,544
-64,340	9,723	4,617	10,635
-63,946	9,759	4,729	10,745
-62,830	9,796	7,055	12,606
-60,470	9,814	7,149	12,259
-59,600	9,814	7,156	11,292
-53,495	9,851	7,713	11,821
-49,377	9,887	8,543	17,916
-43,548	9,905	8,891	20,726
-39,266	9,923	8,891	22,332
-25,958	9,978	8,929	24,631
-14,743	10,051	9,018	27,661
- 8,178	10,142	9,124	29,759
- 2,124	10,234	9,177	32,332
+ 0,015	10,288	9,396	34,358
2,103	10,398	9,598	38,153

T	ϵ	T	ϵ
9,720	38,080	17,509	36,675
9,914	38,044	19,668	36,274
10,159	37,989	23,910	35,893
13,818	37,332	30,010	35,410
15,715	37,004		

Tablica II zawiera wartości stałej dielektrycznej nitrobenzolu w granicach temperatur od -65° do $+30^{\circ}$ C; rys. 6 wykazuje przebieg odpowiedniej krzywej (na osi poziomej odmierzone temperaturę, na pionowej wartość liczbową stałej dielektrycznej); w miarę obniżania się temperatury stała dielektryczna nitrobenzolu, specjalnie chemicznie oczyszczono-



Rys. 6.

nego, rośnie od wartości 35,41 przy temperaturze $30,01^{\circ}$ C, osiąga największą swą wartość, równą 38,15 przy $9,6^{\circ}$ C, t. j. w okolicy punktu zamarzania, poczem nagle spada do wartości 11,82 przy $7,713^{\circ}$ C, wreszcie asymptotycznie dąży do granicznej wartości 9,709.

Zaznaczam, że wartość stałej dielektrycznej nitrobenzolu w punktach $15,9^{\circ}$ oraz $18,4^{\circ}$ C, otrzymana w tych badaniach, zgadza się w zupełności w granicach błędów doświadczenia z wynikami pomiarów M. Jeżewskiego i Turner'a, natomiast przebieg wartości stałej dielektrycznej jako funkcji temperatury nie pokrywa się z rezultatami, uzyskanymi przez Abegg'a i Seitz'a przed laty trzydziestu; wzór empiryczny wymienionych badaczy

$$D = Ce^{-\frac{T}{190}}$$

w świetle moich pomiarów również traci aktualność.

Pewna nieregularność przebiegu wartości stałej dielektrycznej nitrobenzolu w okolicy punktu zestalenia, występująca przedewszystkiem w samym spadku, wskazuje na możliwość komplikacji przy przejściu omawianej substancji ze stanu ciekłego w stały.

Streszczenie wyników.

1. Wyznaczono przebieg wartości stałej dielektrycznej w zależności od temperatury dla specjalnie oczyszczonego eteru etylowego i nitrobenzolu w szerokich granicach temperatur ze szczególnem uwzględnieniem okolicy punktu zestalenia.

2. Stwierdzono, że dla eteru etylowego poza maximum wartości stałej dielektrycznej w punkcie $-105,421^{\circ}C$ istnieje również wyraźny skok wartości stałej dielektrycznej w punkcie $-117,193^{\circ}C$ t. j. przy przejściu z fazy ciekłej do stałej. Skok ten w badaniach niniejszych został po raz pierwszy stwierdzony. Maximum wartości stałej dielektrycznej w punkcie $-105,421^{\circ}C$, znalezione również przez H. Isnardięgo, leży wyraźnie w fazie ciekłej.

3. Stwierdzono, że wartość stałej dielektrycznej nitrobenzolu rośnie wraz ze spadkiem temperatury do punktu zestalenia, gdzie uzyskuje maximum, poczem następuje gwałtowny spadek, wreszcie już w fazie stałej dąży asymptotycznie do pewnej wartości granicznej.

Panu Prof. Dr. M. Wolfkem u za liczne i cenne rady, których mi w toku niniejszej pracy udzielał, składam i na tem miejscu serdeczne podziękowanie.

Zakład Fizyczny I Politechniki Warszawskiej.

Literatura:

- a) prace, poświęcone badaniom eteru etylowego:
- R. Abegg. Ann. d. Phys. 60, 54, 1897.
 P. Debye. Phys. ZS. 3, 97, 1912.
 P. Eversheim. Ann. d. Phys. 8, 539, 1902.
 P. Eversheim. Ann. d. Phys. 13, 492, 1904.
 J. Herweg. ZS. f. Phys. 3, 36, 1920.
 Herweg und Pötsch. ZS. f. Phys. 8, 1, 1922.
 H. Isnardi. ZS. f. Phys. 1, 134, 1928.
 J. Klemencic. Wiener Berichte 91, 712, 1885.
 L. Lange. ZS. f. Phys. 33, 169, 1925.
 P. Lebedew. Ann. d. Phys. 44, 288, 1891.
 P. Lertes. ZS. f. Phys. 6, 66, 1921.
 N. und W. Litwinow. ZS. f. Phys. 57, 134, 1920.
 G. Quincke. Wied. Ann. 19, 725, 1853.

- F. Ratz. *ZS. f. phys. Chem.* 19, 94, 1896.
J. Roliński. *Phys. ZS.* 29, 658, 1928.
J. Roliński. *Sprawozdania T-wa Nauk. Warsz. III Wydział, XXI tom,* 142, 1928.
R. Sānger. *Phys. ZS.* 28, 455, 1927.
R. Sānger und Steiger. *Helv. Phys. Acta* 2, 136—144.
K. Tangl. *Ann. d. Phys.* 10, 748, 1903.
J. Williams. *Phys. ZS.*, 6, 174, 1928.
J. Williams and K r c h m a. *Journ. Amer. Chem. Soc.* 49, 1676, 1927.

b) prace, poświęcone badaniom nad nitrobenzolem:

- A begg und Seitz. *ZS. f. phys. Chem.* 29, 247, 1899.
Dewar and Fleming. *Proc. Roy. Soc.* 61, 316, 1897.
Dewar und Fleming. *ZS. f. phys. Chem.* 24, 561, 1897.
Debye. *Verhandlungen d. deutschen phys. Ges.* 777, 1913.
Jeżewski. *Rozprawy Akademji Umiejętności. T.* 20, 1920.
Turner. *ZS. f. phys. Chem.* 35, 39, 1900.

c) prace, poświęcone chemicznemu oczyszczaniu badanych substancyj (zwłaszcza eteru).

- Ch. Baskerville and W. Hamor. *J. ind. Eng. Chem.* 3, 301 i 378, 1911.
A. L. Clarke. *Tr. R. Soc. Canada.* 18. III, 329, 1924.
M. E. Dawson. *J. Ch. Soc. London* 97, 1048, 1910.
O. Dobrosserdow. *J. Soc. Ph. Ch. russe* 43, 115, 1911.
44, 396 i 688, 1912.
F. Dolezalek und A. Schulze. *ZS. f. phys. Chem.* 83, 68, 1913.
F. V. Grimm and W. Patrick. *J. Am. Chem. Soc.* 45, 2799, 1923.
E. J. Hartung. *Chemical News* 116, 273, 1917.
F. Mündel. *ZS. f. phys. Chem.* 85, 435, 1913.
J. Mathews. *J. Amer. Chem. Soc.* 48, 569, 1926.
R. L. Perkins. *J. Chem. Soc.* 69, 1203, 1896.
J. R. Pound. *J. Chem. Soc. London* 99, 698, 1911.
A. W. Rowe. *J. Ind. Eng. Chem.* 16, 896, 1924.
A. W. Rowe and P. Phelps. *J. Am. Chem. Soc.* 46, 2078, 1924.
Th. Richards and H. Chadwell. *J. Am. Chem. Soc.* 47, 2285, 1925.
A. Smith and A. Menzies. *J. Amer. Chem. Soc.* 31, 1183, 1909.
A. Smith and A. Menzies. *J. Amer. Chem. Soc.* 32, 903, 1910.
W. Strecker und R. Spitaler. *Ber.* 59, 1774, 1926.
F. Schwers. *J. Ch. Ph.* 9, 48, 1911.
F. Schwers. *J. Chem. Soc. London* 101, 1898, 1912.
E. Squibt. *Am. Chem. Journ.* 17, 199, 1895.

- J. Timmermans i F. Martin. *Journal de Chim. phys.* 14, 6, 1928.
D. Tyrer. *J. Chem. Soc. London* 97, 2627, 1910.
D. Tyrer. *J. Chem. Soc. London* 105, 2535, 1914.
R. Taylor and L. Smith. *J. Am. Chem. Soc.* 44, 2456, 1922.
J. Wade and H. Finnemore. *J. Chem. Soc. London* 95, 1909.
S. Young. *Journ. Chem. Soc. London* 73, 923, 1898.
S. Young. *Phil. Mag.* 5, 50, 291, 1900.

d) prace, poświęcone oczyszczaniu siarczku węgla (substancja pomocnicza).

- A. H. Aten. *ZS. f. phys. Chem.* 88, 366, 1914.
S. Bugarsky. *ZS. f. phys. Chem.* 71, 710, 1911.
M. E. Dawson. *Journ. Ch. Soc. London* 97, 1048, 1910.
E. Flatow. *Ann. d. Phys.* 4, 12, 1903.
F. Körber. *ZS. f. phys. Chem.* 74, 207, 1910; *Phys. Rev.* 30, 750, 1910.
C. Hubbard. *Nach. Göttingen* 2, 1912; *Ann. d. Phys.* 4, 37, 1912.
J. H. Mathews. *J. Amer. chem. Soc.* 48, 569, 1926.
R. Nasini. *Ber.* 15, 2883, 1882.
H. Sentis. *Ann. Univ. Grenoble* 27, 618, 1915.
F. Schwers. *Journ. Ch. Ph.* 9, 48, 1911; *Journ. Chem. Soc. London* 101, 1898, 1912.
D. Tyrer. *J. chem. Soc. London* 97, 2627, 1910 i 105, 2535, 1914.
A. Wüllner. *Ann. d. Phys.* 2, 133, 1916.
J. Zawidzki. *ZS. f. phys. Chem.* 35, 146, 1900.

Rękopis otrzymany dnia 28 października 1930.

Mieczysław Wolfke i Józef Mazur.

O dwóch różnych modyfikacjach ciekłego eteru etylowego ¹⁾.

Deux états liquides différents de l'éther éthylique.

Sommaire.

L'étude faite par l'un de nous ²⁾ sur la variation de la constante diélectrique de l'éther éthylique liquide en fonction de la température, nous a suggéré l'idée que la température de $-105,4^{\circ} C$, à laquelle la constante diélectrique de la phase liquide atteint un maximum prononcé, est un point de transformation énergétique analogue à celui qui a été trouvé par MM. M. Wolfke et W. H. Keesom dans l'hélium liquide ³⁾. Pour vérifier cette supposition nous avons étudié la courbe d'échauffement de l'éther éthylique, particulièrement bien purifié, et dont le refroidissement avait lieu dans un vase de Dewar en verre transparent. Dans ce vase était placé un réfrigérant nickelé dans lequel on versait de l'air liquide; le réfrigérant était muni d'un agitateur formé par un tube en pyrex sur lequel était enroulé un thermomètre à résistance en platine, étalonné au moyen d'un thermomètre du Laboratoire Cryogénique de Leyde; on mesurait la température au moyen de la méthode de compensation avec une précision de $0,005^{\circ} C$. Quand l'éther était refroidi à la température de $-117^{\circ} C$, nous coupions l'afflux de l'air liquide; en même temps nous mettions le galvanomètre en circuit et nous observions les déviations du galvanomètre.

¹⁾ Praca ta była referowana na V Zjeździe Fizyków Polskich w Poznaniu 26. IX. 1930.

²⁾ J. Mazur, Nature Nr. 3182, 126, 649, 1930; Sprawozdania i Prace Polsk. T-wa Fiz. V, 181, 1931.

³⁾ M. Wolfke i W. H. Keesom, Proc. Acad. Amsterdam 31, 81, 1927; Comm. Leiden 190 a i 192 a.

W. H. Keesom i M. Wolfke, Proc. Acad. Amsterdam 31, 90, 1927; C. R. 185, 1465, 1927; Comm. Leiden 190 b.

La température de l'éther croît lentement, la relation est linéaire. A partir de la température de $-105,4^{\circ}C$, un arrêt accentué qui dure plus de 30 secondes a lieu, après quoi l'accroissement linéaire recommence.

L'étude de la courbe d'échauffement montre que l'inclinaison par rapport à l'axe des températures des deux côtés du point d'arrêt est inégale, ce qui prouve que les chaleurs spécifiques au-dessus et au-dessous de $-105,4^{\circ}C$ sont différentes.

L'existence d'un arrêt sur la courbe d'échauffement fournit une preuve sûre de l'existence de deux états liquides différents de l'éther éthylique.

Ce phénomène que nous avons observé n'est que le second cas de ce genre qu'on connaît jusqu'à présent; le premier a été constaté pour l'hélium liquide ¹⁾.

La chaleur de transformation calculée approximativement d'après la courbe d'échauffement est d'environ $0,07 \frac{\text{cal}}{\text{RT}}$, elle est par conséquent du même ordre de grandeur que la chaleur de transformation de l'hélium *I* en hélium *II* ²⁾.

Conformément à la nomenclature concernant l'hélium, établie par MM. W. H. Keesom et M. Wolfke, nous appellerons l'état de l'éther éthylique liquide aux températures supérieures „éther éthylique *I*“, l'état aux températures inférieures „éther éthylique *II*“ ³⁾.

Manuscrit reçu le 29 octobre 1930.

Badania nad przebiegiem wartości stałej dielektrycznej ciekłego eteru etylowego w zależności od temperatury, przeprowadzone przez jednego z nas ⁴⁾, nasunęły nam przypuszczenie, że w punkcie $-105,421^{\circ}C$, gdzie w stanie ciekłym występuje wyraźne maximum stałej dielektrycznej, mamy do czynienia z jakąś bliżej nieznaną przemianą energetyczną, analogiczną do tej, jaką w ciekłym helu wykryli M. Wolfke i W. H. Keesom ⁵⁾.

W celu sprawdzenia tego przypuszczenia przeprowadziliśmy badania nad krzywą ogrzewania eteru etylowego, specjalnie oczyszczonego według metod, opisanych w pracy cytowanej ⁶⁾.

¹⁾ A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 202, 1930.

²⁾ W. H. Keesom i M. Wolfke, Comm. Leiden, Nr. 190 b oraz Sprawozdania T-wa Nauk. Warsz. XX, 1928, Wydz. III.

³⁾ W. H. Keesom i M. Wolfke, loc. cit.

⁴⁾ J. Mazur, Sprawozdania i Prace Polskiego T-wa Fiz. V, 181, 1931 i Nature, 126, 649, 1930.

⁵⁾ M. Wolfke i W. H. Keesom, Proc. Acad. Amsterdam 31, 81, 1929; Comm. Leiden 190 a i 192 a; W. H. Keesom i M. Wolfke. Proc. Acad. Amsterdam 31, 90, 1927; C. R. 185, 1465, 1927; Comm. Leiden 190 b.

⁶⁾ J. Mazur, loc. cit.

Istotną część aparatury stanowiło naczynie szklane Dewar'a *D* o przezroczystych ściankach i znacznej głębokości; naczynie to zaopatrzone w chłodnicę *C*, składającą się z pierścieniowatego naczynia z przylutowanymi do górnego denka dwiema rurkami, doprowadzającymi i odprowadzającymi ciekłe powietrze. Jako materiału na chłodnicę użyto blachy miedzianej, wszelkie lutowania wykonane zostały na srebro. Cała chłodnica po starannem wypolerowaniu była zarówno wewnątrz jak i zewnątrz dwukrotnie poniklowana.

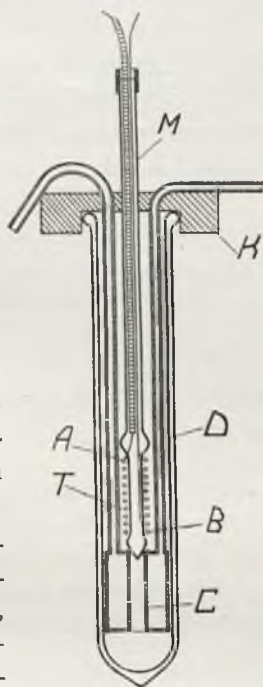
Pomiarów temperatury dokonywaliśmy za pomocą platynowego termometru oporowego, przy czym drut platynowy *T* o średnicy 0,03 mm był nawinięty na wytrawioną kwasem fluorowodorowym linję śrubową w dolnej zwężonej części rurki pyreksowej *M* o długości 43 cm i średnicy 12 mm.

Doprowadzenia do termometru platynowego znajdowały się wewnątrz rurki, były izolowane i w punktach *A* i *B* przyszwajowane do termometru.

Kolnierze szklane — termometr warstewka grubości około 2 cm; chłodnica i mieszadło-termometr były przed każdym pomiarem czyszczone.

Termometr platynowy został trzykrotnie wycechowany przy pomocy wzorca Laboratorium Kryogenicznego w Lejdzie; opór przy 0° C wynosił 105,28 Ω.

Temperatura była mierzona metodą kompensacyjną przy pomocy potencjometru firmy Carpentier i galwanometru wysokooporowego o bardzo dużej czułości¹⁾ firmy Hartmann i Braun. Po napełnieniu ściśle określonej objętości naczynia *D* eterem etylowym ze świeżo otwartych ampulek, przepuszczano z odpowiednią prędkością strumień



Rys. I.

górny i dolny posiadały po kilka ząbceń, które łącznie ze stożkowatym dolnym końcem rurki ułatwiały proces mieszania.

Naczynie Dewar'a było szczelnie zamknięte odpowiednio dopasowanym korkiem *K*, zaopatrzonym w otwory dla rurek chłodnicy i mieszadła-termometru.

Przed każdym pomiarem naczynie Dewar'a było starannie przepłukiwane (benzolem, mieszaniną chromową, eterem specjalnie czyszczonym), wreszcie suszone ciepłym powietrzem; eteru podczas badań nalewano tyle, aby przy najwyższym położeniu mieszadła wystawała ponad

¹⁾ Wychylenie o 1 mm na skali odległej o 1 m, odpowiadało prądowi $7 \cdot 10^{-10}$ Amp.

ciegłego powietrza do chłodnicy przy jednoczesnym ustawicznym ruchu mieszadła.

W ten sposób uzyskiwano powoli temperaturę dostatecznie bliską punktu zamarzania eteru, t. j. około $-116^{\circ}C$, przyczem mieszadło pracowało bez przerwy.

Po uzyskaniu temperatury bardzo bliskiej punktu zestalenia, wstrzymywano strumień ciepłego powietrza, przyczem w aparaturze nic nie zmieniano.

Ochłodzony w ten sposób eter zaczynał się pod wpływem temperatury otoczenia nader powoli ogrzewać. Jednocześnie z wstrzymaniem strumienia ciepłego powietrza włączano galwanometr na stałe i obserwowano jego wychylenia na skali, której rozpiętość pozwalała na nieprzerwane odczytanie obszaru $5^{\circ}C$.

Temperaturę mierzyliśmy w odstępach czasu co 10 sekund.

Wyniki pomiaru, poczynając od 90 sekund przed osiągnięciem temperatury $-105,4^{\circ}C$ podane są na załączonej tablicy i przedstawione następnie na krzywej ogrzewania.

Tablica.

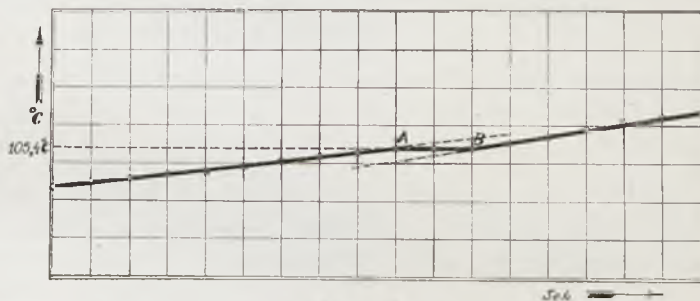
Czas		Stan galwanometru
8 min.	20 sek.	930
8 "	30 "	935
8 "	40 "	945
8 "	50 "	955
9 "	0 "	960
9 "	10 "	975
9 "	20 "	1000
9 "	30 "	1010
9 "	40 "	1020
9 "	50 "	1030
10 "	0 "	1040
10 "	10 "	1040
10 "	20 "	1040
10 "	30 "	1055
10 "	40 "	1070
10 "	50 "	1090
11 "	0 "	1110
11 "	10 "	1125
11 "	20 "	1145
11 "	30 "	1165
11 "	40 "	1180
11 "	50 "	1195
12 "	0 "	1215

} temperatura eteru
wynosi $105,4^{\circ}C$

Zarówno z danych liczbowych, jak i przebiegu krzywej wynika, że temperatura eteru etylowego, poczynając od -116°C rośnie wyraźnie linjowo aż do punktu $-105,4^{\circ}\text{C}$, w której to temperaturze rozpoczyna się silnie zaakcentowany przystanek, trwający w naszych badaniach ponad 30 sekund (odcinek AB na krzywej ogrzewania); w ciągu tego okresu czasu wychylenie galwanometru było stałe.

Przedłużenia, wyrażone linjami przerywanymi na rysunku, wykazują dobitnie, że półproste, wychodzące z punktów A i B , nie są do siebie równoległe, nachylenia ich zatem względem osi temperatury są różne, z czego wynika, że mamy do czynienia z różnym ciepłem właściwym po obu stronach punktu przemiany.

Doświadczenie opisane powtórzyliśmy trzykrotnie dla procesu ogrzewania, nadto dwa razy przy bardzo powolnym ochładzaniu. Rzecz oczywista, że efekt przy ogrzewaniu jest



Rys. 2.

bardziej wyrazisty i więcej uchwytny. *Zatrzymanie się wzrostu temperatury, jakie widzimy na krzywej ogrzewania, jest wyraźnym dowodem istnienia w punkcie tym przemiany energetycznej, która stanowi przejście jednej modyfikacji ciekłej w drugą, również ciekłą.*

Ciepło przemiany, obliczone w przybliżeniu z krzywej ogrzewania, wynosi około $0,07 \frac{\text{kal}}{\text{gram}}$, jest zatem wielkością tego samego rzędu, co ciepło przemiany helu I w hel II¹⁾.

Zgodnie z nomenklaturą, ustaloną dla helu²⁾, nazywać będziemy stan eteru etylowego ciekłego w temperaturach wyższych „eterem etylowym I“, stan eteru etylowego ciekłego poniżej punktu przemiany—„eterem etylowym II“.

Zaobserwowane przez nas zjawisko w eterze etylowym jest dopiero drugim tego rodzaju wypadkiem stwierdzenia dwu różnych stanów w fazie ciekłej po wyżej przytoczonym odkryciu dotyczącym ciekłego helu³⁾.

Zakład Fizyczny I Politechniki Warszawskiej.

Rękopis otrzymany dnia 29 października 1930.

1) W. H. Keesom i M. Wolfke, Comm. Leiden, Nr. 190b, oraz Sprawozdania T-wa Nauk. Warsz. XX, 1928. Wyd. III.

2) W. H. Keesom i M. Wolfke, loc. cit.

3) Por. A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 202, 1930.

Jadwiga Brzozowska.

O budowie pasma 2482,07—2476,06 Å w widmie rtęci.

Sur la structure de la bande 2482,07—2476,06 Å dans le spectre de mercure.

S o m m a i r e.

La bande 2482,07—2476,06 Å dans le spectre d'émission de la vapeur de mercure a été l'objet de plusieurs recherches (Stark, Wendt, Nagaoaka, Pieńkowski, Rayleigh). Une interprétation théorique a été tentée par Condon.

Dans le présent travail on a étudié la structure de cette bande à l'aide d'un spectrographe à grande dispersion (1 Å par mm de la plaque).

La vapeur de mercure était excitée dans un tube en quartz par des décharges d'un transformateur de 1—2 kW sous une tension de 10 à 15 kV. Le nombre des périodes par seconde était de 50 ou de 500.

L'ensemble des résultats obtenus semble montrer que la bande en question est une branche zéro d'une bande de rotation: les fréquences s'expriment bien par la formule:

$$v = A + Cm(m + 1)$$

(v. fig. 3).

Les fréquences calculées et mesurées directement sont données dans le tableau, p. 212 du texte polonais.

La fig. 2 montre une courbe microphotométrique de la photographie de la bande.

À côté de celle-ci on a pu remarquer deux autres bandes plus faibles inconnues jusqu'à présent (v. fig. 1) et apparaissant dans les mêmes conditions d'excitation.

La question des porteurs de ces bandes reste encore obscure.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 1 juillet 1930.

Wst ę p.

W widmie emisyjnym rtęci, około prążka $2482,07 \text{ \AA}$, występują dwa pasma. Pierwsze wzmianki o tych pasmach podali: Stark i Wendt¹⁾ oraz Nagaoaka²⁾, przytem uczeni ci przypuszczali, że pasma te mają budowę ciągłą.

Następnie pasma te były badane przez Pieńkowskiego³⁾ i lorda Rayleigh'a⁴⁾.

Pieńkowski, używając spektrografu o dyspersji od 5 do 8 \AA na mm, rozszczepił częściowo pierwsze z tych pasm (od $2482,07$ do $2476,06 \text{ \AA}$).

Dyspersja ta jednakże nie była wystarczającą do przeprowadzenia dokładnej analizy struktury. Wyniki Pieńkowskiego wskazywałyby na to, że pasmo jest pochodzenia rotacyjnego; moment bezwładności cząsteczki obliczony na podstawie tego założenia wskazywałby, że jest to cząsteczka wodorku rtęci.

Lord Rayleigh użył spektrografu o znacznej dyspersji i otrzymał dalsze prążki pasma. Podług Rayleigh'a pasmo składa się z szeregu maximów i minimów natężeń, których odległości wzajemne maleją w stronę głowicy położonej od strony fal krótkich.

Następnie lord Rayleigh dyskutuje, czy pasmo jest pochodzenia rotacyjnego, czy też stanowi układ pasemek.

Za pochodzeniem rotacyjnem przemawiałyby: ostrość głowicy i małe odległości pomiędzy poszczególnymi maximami. Dziwnem by się jednakże wydawało, że nie udało się zauważyć w widmie rtęci innych pasm o podobnej strukturze (drugie pasmo, rozciągające się od $2476,06$ do $2464,5 \text{ \AA}$ i występujące jednocześnie z pierwszym ma według Rayleigh'a budowę ciągłą).

Za tem, że mamy tu układ pasemek, a nie pojedyncze pasmo, przemawiałoby to, iż maxima natężeń są rozmyte i rozkład natężeń tych części przypomina nieco rozkład natężeń w pasmach głowicowych.

Z otrzymanych danych Rayleigh nie mógł ustalić budowy pasma i stąd wywnioskował, iż wylamuje się ono z pod ogólnie znanych typów pasm.

Ta szczególna budowa pasma nasunęła Condon'owi⁵⁾ myśl podjęcia próby jego wyjaśnienia na drodze rozważań opartych na założeniach mechaniki falowej. Condon przyjmuje, że pasmo to odpowiadałoby przejściu cząsteczki Hg_2 ze stanu, w którym jeden atom byłby w stanie normalnym a drugi na poziomie 3P_2 , do stanu normalnego czą-

1) J. Stark und G. Wendt, Phys. ZS., 14, 562, 1913.

2) H. Nagaoaka, Japanese Journal of Phys. I, 1, 1922.

3) St. Pieńkowski, Bull. de l'Acad. Pol. Nr. 4—5, A, 171, 1928.

4) Lord Rayleigh, Proc. of the Royal Society, A, Nr. 782, 349, 1928.

5) E. Condon, Phys. Rev. 32, 858, 1928.

steczki. Natężenie pasma wypromieniowanego zależy od iloczynu funkcji Schrödingerowskich, odpowiadających stanowi energetycznemu początkowemu i końcowemu. Funkcja Schrödingerowska, odpowiadająca stanowi normalnemu, ma charakter krzywej Gaussa, podczas gdy funkcja odpowiadająca stanowi wzbudzonemu, ma charakter oscylacyjny, przyczem długość fali jest stosunkowo duża. Ze względu na to, natężenie pasma, które jest ciągle, przechodzi przez szereg maximów i minimów, zależnie od tego, czy góra czy też dół krzywej oscylacyjnej przypada w tej dziedzinie, gdzie leży krzywa Gaussa. C o n d o n przypuszcza, z wielkiem zastrzeżeniem zresztą, że pasmo 2482,07—2476,06 Å mogłoby mieć ten charakter. Przy pewnych upraszczających założeniach dotyczących krzywych energii potencjalnej dochodzi C o n d o n do wniosku, że natężenie maximów pasm powinny spaść wykładniczo, co nie jest w zgodzie z doświadczeniem [to zauważył już sam C o n d o n (l. c.)].

Sprzeczne dane, jakie powyższe prace wykazują, oraz swoista budowa pasma, czynią jego bliższe badanie wysoce interesującym. W tym też celu podjęto niniejszą pracę.

Metoda doświadczalna.

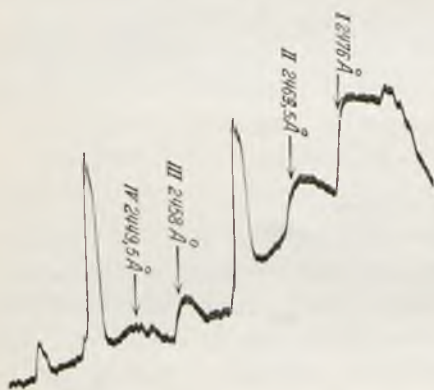
Posługiwano się rurą kwarcową o długości 30 cm i średnicy 3 cm, zamkniętą na końcach okienkami płasko równoległymi. Rura ta posiadała trzy odnogi. Środkowa łączyła się zapomocą szlifów z częścią szklaną aparatury i prowadziła do pomp. Dwie boczne odnogi rury były zamknięte na końcach szlifami szklanymi, w które wtopiono druciki platynowe. Odnogi boczne były napełnione rtęcią służącą za elektrody. Należy zwrócić uwagę, że doświadczenia były dokonywane w warunkach wyjątkowo czystych, gdyż prócz pary rtęci i kwarcu, rura nie zawierała innych ciał. Aparatura posiadała zbiornik z rtęcią w ten sposób umieszczony, że regulując ciśnienie powietrza w zbiorniku, można było napełnić środkową odnogę rury rtęcią i w ten sposób oddzielić rurę kwarcową od pozostałej części aparatury. Było to dogodnie, gdyż podczas ogrzewania rury unikało się skraplania rtęci w zimnej części aparatury. Ogrzewano rurę zapomocą piecyka gazowego lub elektrycznego do temperatury około 300°C (dokładne pomiary temperatury nie były robione); do wzbudzenia świecenia pary rtęci używano początkowo do prądu 50-okresowego transformatora o mocy 2 kW dającego napięcie 10 000 V, następnie do prądu 500-okresowego transformatora o mocy około 1 kW i dającego napięcie najwyższe 15 000 V. W obwodzie wtórnym natężenie prądu wynosiło od $\frac{1}{4}$ do $\frac{1}{2}$ ampera. W celu znalezienia najlepszych warunków występowania pasma fotografowano widmo zapomocą spektrografu kwarcowego o dyspersji od 5 do 8 Å na mm. Dla znalezienia subtelnej budowy używano spektrografu kwarcowego o dyspersji 1 Å na mm. Duża dyspersja spektrografu

wymagała długich ekspozycji trwających od 8 do 12 godzin, nawet przy użyciu klisz o największej czułości („Opta“ — Lumière'a i „S. S. S.“ — Gevaert'a).

Wyniki.

Fotografie otrzymane zapomocą spektrografu o małej dyspersji wykazały bardzo wyraźne występowanie wyżej wymienionych pasm, poza tem wystąpiły dwa dalsze pasma o natężeniu znacznie słabszem. Wszystkie cztery pasma są zaznaczone na krzywej mikrofotometrycznej (rys. 1).

Położenia głowic tych pasm są następujące: I. 2476,07 Å, II. 2469,5 Å, III. 2458,0 Å, IV. 2449,5 Å. Pomiędzy II. i III. pasmem istnieje przyuszczalnie jeszcze jedno pasmo o głowicy całkowicie pokrytej przez prążek rtęciowy 2464,1 Å.



Rys. 1.

Głowica czwartego pasma leży blisko prążka rtęciowego 2447 Å. Możliwym jest, że bliskość tego prążka zniekształciła tę głowicę, gdyż jak to wskazuje krzywa mikrofotometryczna, nie jest ona tak wyraźnie zaznaczona, jak dla trzech pierwszych pasm. Zresztą I. pasmo również jest nieco zniekształcone obecnością prążka rtęciowego 2482,07 Å. Pasma te występowały zawsze całą grupą, gdy po uprzednim wygrzaniu i wypompowaniu rury, pobudzano parę rtęci do świecenia zapomocą prądu przemiennego. W różnych warunkach wzbudzenia pary rtęci, pasma te posiadały różne natężenia, ale zmiany te, w zależności od warunków, dla wszystkich pasm szły zawsze równolegle, przyczem zawsze natężenie pasm spadało począwszy od I. Przy użyciu spektrografu o dużej dyspersji, fotografie otrzymane wykazały z dostatecznym natężeniem tylko pasmo I., następne zaś pasma miały natężenie tak słabe, iż nie pozwalały na ustalenie jakiegokolwiek budowy.

Pasmo I. składa się z 22 prążków (Rys. 2). W tablicy na str. 212 zebrane są liczby, wynikające z pomiaru długości fal i odpowiednie częstości.

Długości fal były wyznaczane w odniesieniu do prążków łuku żelaznego zapomocą wzoru Hartmanna $\left(\lambda = \lambda_0 + \frac{A}{d-d_0}\right)$.

Pierwsze 14 prążków są ostre, podobnie jak bywa w zwyczajnych pasmach rotacyjnych, następne są rozmyte, co może być tłumaczone w pa-

smach osłabieniem wiązań. Prążki o $m=19, 20$ i 21 wykazują wybitną asymetrię w rozkładzie natężeń, tak iż sprawiają wrażenie raczej pasemek krańdowych. Wskazuje to krzywa mikrofotometryczna.

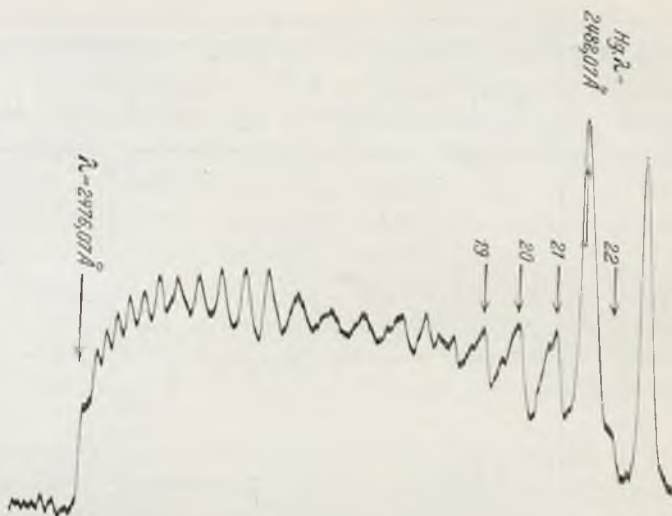
Częstości prążków w pasmie najlepiej dały się ostatecznie ułożyć podług wzoru

$$\nu = A + Cm(m+1)$$

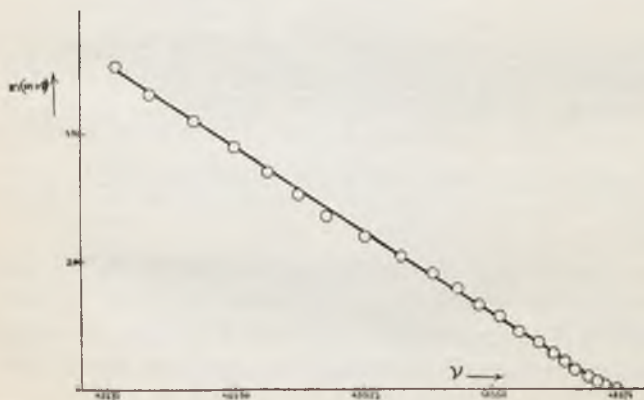
gdzie $A = 40\,373,09$, $C = -0,193$. Zgodność tę wykazuje wyraźnie wykres, rys. 3.

Na osi odciętych wykresu są odłożone częstości, na osi rzędnych iloczyn $m(m+1)$. Prostowność tego wykresu wykazuje, że istotnie dane doświadczalne mogą być przyporządkowane liczbom kwantowym według wzoru wyżej przytoczonego. Wzór ten daje, jak wiadomo, częstości ν prążków gałęzi zerowej pasma. Pewne odchylenia otrzymano dla prążków środkowych, których położenia z powodu rozmycia nie można było tak dokładnie wymierzyć, jak położenia prążków ostrych, leżących bliżej głowicy. Poza tem przy prążku o $m=16$ zachodzi wyraźna anomalja. Gdyby natomiast użyć do przyporządkowania prążków wzoru $\nu = A + Cm^2$ otrzymujemy wówczas

odchylenia przenoszące dokładność pomiarów i to szczególnie w pobliżu głowicy. Wynikałoby zatem, iż w rozkładzie prążków mamy potwierdzenie lepszej stosowności wzoru wynikającego z mechaniki falowej, aniżeli z dawnej teorii kwantów. Należy tutaj zauważyć, iż aczkolwiek



Rys. 2.



Rys. 3.

T a b l i c a.

<i>m</i>	λ Å Rayleigh	λ Å Brzozowska	ν cm ⁻¹ wymierzone	ν cm ⁻¹ obliczone	$\Delta \nu$
0 ¹⁾	2 476,20	2 476,07	40 374,38	40 373,09	-1,29
1	—	—	—	372,70	—
2	—	2 476,22	371,93	371,93	0,00
3	—	2 476,31	370,47	370,77	+0,30
4	—	2 476,40	368,84	369,23	+0,39
5	—	2 476,53	366,88	367,30	+0,42
6	—	2 476,66	364,76	364,98	+0,22
7	—	2 476,83	361,99	362,28	+0,29
8	—	2 477,01	359,22	359,19	-0,03
9	2 477,32	2 477,23	355,47	355,72	+0,25
10	2 477,53	2 477,46	351,73	351,86	+0,13
11	2 477,76	2 477,72	347,65	347,61	-0,04
12	2 478,02	2 477,97	343,42	342,98	-0,44
13	2 478,31	2 478,28	338,37	337,96	-0,51
14	2 478,65	2 478,64	332,52	332,56	+0,04
15	2 479,04	2 479,06	325,87	326,77	+9,90
16	2 479,39	2 479,56	317,55	320,59	+3,04
17	2 479,81	2 479,87	312,51	314,03	+1,52
18	2 480,23	2 480,22	306,82	307,08	+0,75
19	2 480,72	2 480,64	300,00	299,75	-0,25
20	2 481,15	2 481,11	292,36	292,03	-0,33
21	2 481,60	2 481,64	283,92	283,92	0,00
Hg	2 482,07	—	—	—	—
22	—	2 482,21	274,51	275,43	+0,92

długości fal podane przez lorda Rayleigh'a nie wiele się różnią od otrzymanych w niniejszej pracy, jak to wykazuje tablica, jednak zbyt mała liczba prążków wymierzona przez niego nie pozwoliła mu na ustalenie tej formy ich uporządkowania, szczególnie bowiem poprawnie zależność jest zaznaczona przez najbardziej ostre prążki, które można było zróżniczkować aż do samej głowicy, pozwalając w ten sposób na poprawne odniesienie ich do tej ostatniej.

Rozkład natężeń w pasmie 2476 Å dla 19 pierwszych prążków nosi charakter rozkładu, spotykanego w gałęziach zerowych, następne prążki do prążka rtęciowego 2482,07 Å okazują nieznaczny wzrost natężeń w stronę fal długich, co może można wytłumaczyć wzbudzeniem cząsteczek przez zde-

1) Długość fali odpowiada głowicy pasma.

rzenie ze wzbudzonemi atomami rtęci („rezonans kwantowo-mechaniczny“¹⁾). Ostatni, dwudziesty trzeci prążek, położony za prążkiem rtęci 2482,07 Å ma natężenie słabe, i jak się wydaje, zgodne z niezakłóconym rozkładem natężeń gałęzi zerowej. Prążek ten jest tak słabo zaznaczony na kliszy, że nie można było dokładnie wyznaczyć jego długości fali. Ciekawem zjawiskiem jest asymetria w rozkładzie natężeń prążków 19, 20, 21. Być może, iż asymetria ta mogłaby być wyjaśniona zakłóceniem emisji prążków pasmowych przez atomy Hg promieniujące pobliski prążek 2482,07 Å.

Całokształt otrzymanych danych zdaje się wskazywać, iż badane pasmo stanowi w istocie gałąź zerową pasma rotacyjnego. Natomiast punktem wątpliwym jest wyraźna asymetria prążków o wyższych liczbach kwantowych. Co do struktury innych pasm na razie nic definitywnego powiedzieć nie można.

Sprawa nośników tych pasm pozostaje otwartą. W związku z tem należy zauważyć, że przy prowadzeniu opisanych doświadczeń zauważono, iż pasma te występują silniej w luku rtęciowym przy dodaniu wodoru, natomiast dodanie wodoru do naczynia wzbudzanego wyładowaniami zmiennymi powoduje zmniejszenie natężenia tychże pasm. Nie można jednakże twierdzić, iż w naszych warunkach pracy para rtęci nie zawierała drobnych domieszek wodoru.

Streszczenie wyników.

1. Stwierdzono występowanie dwu nowych pasm o głowicach 2458,0 Å i 2449,5 Å stanowiących jedną grupę z uprzednio znanymi 2476,07 Å i 2464,5 Å.
2. Pasmo od 2482,07 Å do 2476,06 Å zostało całkowicie rozszczepione, długości fal odpowiednich prążków zostały wymierzone.
3. Analiza budowy pasma tego wskazywałaby na to, że jest to gałąź zerowa.

Pragnę tu złożyć najserdeczniejsze podziękowanie Panu Prof. Dr. Stefanowi Pieńkowskiemu za światłe kierownictwo moją pracą i za życzliwość, którą mi wielokrotnie okazał.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dnia 1 lipca 1930.

1) H. Kallmann i F. London, ZS. f. phys. Chem. 2, 207, 1929.

S. Szczemiowski.

Ruch elektronu w obustronnie ograniczonej warstwie pola elektrostatycznego (część II).

*The motion of electrons in a homogeneous electrostatic field bounded on both sides.
(part II).*

S u m m a r y.

In this paper the author investigates the motion of electrons in a layer of electrostatic field contained between two parallel planes on the basis of the relativistic wave equation given by Dirac.

The author has already treated this problem starting from the Schrödinger equation. It seemed therefore of some interest to see what changes are introduced by the use of the Dirac's instead of Schrödinger equation, especially in view of the results of Klein concerning the passage of electrons through a potential barrier.

The problem is stated by the equations (5), (6) and (7) of the subsequent polish text. The electrostatic field of the strength F is supposed homogeneous and parallel to the positive direction of the x -axis. The appropriate solutions are given by the equations (8), (9) and (10). These solutions have to satisfy the continuity conditions (11) at both the limiting planes $x=0$ and $x=X$. To satisfy these conditions the existence of reflected waves in the regions $x < 0$ and $0 < x < X$ has to be supposed, and therefore in these regions the wave functions have correspondingly the forms (12) and (13).

In the region $0 < x < X$ both the incident and the reflected electron waves have to satisfy the equation (18). If the non-commutative operators α_1 and α_4 are eliminated from this equation one obtains the fourth order differential equation (22). The different solutions of this equation correspond to the different components of the incident and reflected wave functions.

The equation (22) is too complicated to be of any use. The problem can be simplified if the Dirac equation (18) is written in the fully developed form (23)—(26) which gives four ordinary linear differential equations

of the first order to determine the four wave function components. The form of these equations leads to the assumption (26') which reduces the number of independent equations to two only. These equations lead in turn to the second order equations (30) and (31) for the independent components $f_1(x)$ and $f_4(x)$ of the wave function in the electrostatic field.

The current and charge densities are given by the relations (32) and (33). The equations (18) and (18') lead to the expression (39) for the current density in the positive direction of the x -axis. It follows from this and the equations (27)—(28) that if the functions $f_4(x)$ and $f_1(x)$ correspond to the incident electron wave, the reflected wave is represented by the functions $f_4^*(x)$ and $-f_1^*(x)$. However, this last conclusion is valid only for the complex values of the functions $f_4(x)$ and $f_1(x)$.

It can be easily shown that the current density remains the same for all the values of x . In the region $x < 0$ it can be written in the form (44) which can be interpreted as the algebraic sum of the incident and the reflected current densities. Consequently the reflection coefficient Φ will be defined as the ratio $\frac{v_r v_r^*}{v_e v_e^*}$.

By the use of the boundary conditions (46) and (53) the relations (51) and (58) which determine the values of θ and Φ are obtained.

Three different cases are to be considered according to which one of the inequalities I, II, III of the text is satisfied.

In the first case the bulk of electrons passes through the layer and only a very small fraction of them is reflected back. In the second case all the electrons are reflected back. In the third case a fraction of the electrons passes again through the layer but these electrons have a negative value of the energy in the region $x > X$. In this last case the potential difference at the limiting planes of the layer has the value $V > \frac{V_0 + 2mc^2}{e}$ where V_0 represents the initial volt energy of the electrons.

The equations (30) and (31) do not belong to any of the well studied types. It can be shown, however, that the sum $f_1(x) + f_4(x) = u(x)$ and the difference $f_1(x) - f_4(x) = v(x)$ of the components of the wave function satisfy the equations (78) and (79) which can be reduced by the substitution

$$z = \frac{W - eFx}{c} \frac{2\pi}{h} \sqrt{\frac{-i\hbar c}{\pi eF}}$$

to the forms (81) and (82). These last are the equations of the parabolic cylinder functions in their canonical form. The discussion of these equations shows, that in the first and third of the above considered cases the components of the wave function are given by the relations (94) and (95), whereas

in the second case they are represented by the relation (104), where u_1, v_1, u_2, v_2 are given by the equations (103) and (103').

It can be shown easily that in the case $\frac{W-eV}{c} > mc$ the equations (78), (79) reduce to a good approximation to the Schrödinger equation and so the problem reduces in this case to the one already considered by the author in the preceding paper ¹⁾.

The case $mc > \frac{W-eV}{c} > -mc$ is of no special interest because the reflection coefficient Φ has then a constant value 1.

The case $\frac{W-eV}{c} < -mc$ which corresponds to the results characteristic for the relativity mechanics is of special interest. However, the formulas (94) and (95) have to be simplified before any more close discussion of the results can be made.

The parabolic cylinder functions appearing in the formulas (94) and (95) have in most cases very large both the parameters and the arguments. The usual asymptotic relations, which are valid for large values of the argument cannot therefore be used in this case. The asymptotic formulas for similar cases were developed by G. Watson ²⁾, but they can be applied for these values of the parameter only, which have a positive real part. They are therefore of no use in the case considered here, because the parameters of the parabolic cylinder functions, which appear in the equations (94) and (95) are either wholly imaginary or have a negative real part.

To get the asymptotic form of these functions a method similar to the one used by Seel ³⁾ is applied. Seel writes the solution in the form

$$u = e^{\int g dz}$$

and develops g into a quickly converging series

$$g = g_0 + g_1 + g_2 + \dots$$

where g_1 is small compared with g_0 and so forth.

This method is applied to the equation (85).

After some calculations it appears, that the component $f_4(x)$ of the wave function is given for $\frac{W-eV}{c} > mc$ by the formula (129) and for $\frac{W-eV}{c} < -mc$ by the relation (128).

1) S. Szczeniowski, C. R. de la Soc. Pol. de Phys. V, 91—114, 1930.

2) G. Watson, Proc. London Math. Soc. (2), XVII, 116—148, 1919.

3) T. Seel, ZS. für Phys., 56, 72—93, 1929.

If this last formula is compared with the one obtained by the author in the above cited paper, which is approximately right, it appears that

$$K_I^* = q e^{-\frac{i\pi}{12}}$$

If the formula (127) is used, then from the relation (51)

$$\theta = \frac{h}{2\pi i} \frac{m e F}{4 \bar{p}^3} e^{-i\chi}$$

and from the relations (58) and (64)

$$\Phi = \frac{h^2}{64\pi^2} m^2 e^2 F^2 \left(\frac{1}{p^6} + \frac{1}{\bar{p}^6} + \frac{2}{p^3 \bar{p}^3} \cos Z \right).$$

This last formula shows that the value of Φ approaches unity only for very high values of F or very small values of \bar{p} , eventually \bar{p} . The smaller F the more electrons penetrate through the potential barrier into the region of negative energy. If the electrostatic field is limited by the plane $x = 0$ only, the reflection coefficient is given approximately by the formula

$$\Phi = \frac{h^2 m^2 e^2 F^2}{64 \pi^2 \bar{p}^6 + h^2 m^2 e^2 F^2}$$

whence it appears that for $F \rightarrow \infty$ the value of Φ tends to unity.

The results obtained in the present paper are discussed from the point of view of the new hypothesis of Dirac¹⁾ concerning the electron states with negative energy. According to Dirac practically all these states with the exclusion of a comparatively very small number of them are always filled up as follows from the Pauli principle. The not filled up states behave as protons and are considered protons by Dirac. However, as Oppenheimer²⁾ has recently shown, there arise several grave difficulties. One of them concerns the mean life of electrons, which on the basis of Dirac's hypothesis would have the duration of 10^{-9} seconds only, which is of course an impossible value. The hypothesis of Dirac cannot therefore be considered as conclusive.

It has to be mentioned that Kudar³⁾ succeeded in building up a model of nucleus, for which the penetration of electrons through very high potential barriers does not constitute a difficulty.

1) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, 126, 360—366, 1930.

2) J. R. Oppenheimer, Phys. Rev., 35, 939—947, 1930.

3) J. Kudar, ZS. für Phys., 60, 168—180, 1930.

A part of this paper was written during the stay of the author at the Ryerson Physical Laboratory of the University of Chicago, which was made possible by the grant of fellowship by the Rockefeller Foundation. The author wishes to express his thanks to the Foundation.

The manuscript received August 25-th, 1930.

W jednej ze swych prac Klein¹⁾ rozpatrzył przechodzenie elektronów poprzez nieciągły próg potencjału, opierając się na relatywistycznym równaniu falowym dla jednego elektronu, podanem przez Diraca²⁾. Rachunki Kleina prowadzą do wniosku, że o ile skok potencjału V , hamujący ruch elektronów, ulega zwiększaniu, to przy stosunkowo niewielkich wartościach skoku (niższych od początkowej energii kinetycznej elektronu, V_0 , wyrażonej w voltach) elektrony ulegają częściowemu odbiciu, choć ilość odbitych elektronów przybiera dostrzegalne wartości dopiero dla V bliskiego V_0 ; przy potencjale hamującym wyższym od energii kinetycznej elektronów padających ulegają one całkowitemu odbiciu, lecz o ile potencjał ten jest większy od $V_0 + \frac{2mc^2}{e}$, lub $V_0 + 1021180$ V, wówczas elektrony znów częściowo przenikają poprzez nieciągłość, tak, że odbicie ich ponownie staje się częściowym.

Paradoksalny ten wynik rozważań Kleina dla przypadku $V > V_0 + \frac{2mc^2}{e}$ jest w bezpośrednim związku z zasadniczą trudnością teorii Diraca, z którego równań wynika możliwość istnienia stanów elektronu o ujemnej wartości całkowitej energii. Trudność ta dotyczy zresztą nie tylko teorii Diraca lecz i innych teorii falowych elektronu, opierających się na teorii względności i wynika ona z postaci funkcji Hamiltona H , jaką należy przyjąć w przypadku szczególnej teorii względności. Do sprawy tej powrócimy jeszcze zresztą przy końcu pracy niniejszej w związku z ostatnią notatką Diraca³⁾, dotyczącą próby wyjaśnienia natury protonów.

Ponieważ autor zajmował się już poprzednio ruchem elektronu w polu jednorodnym elektrostatycznym, opierając się na równaniu Schrödingera⁴⁾, wydało się przeto rzeczą interesującą stwierdzić, jakie zmiany

1) O. Klein, ZS. für Phys. 53, 157, 1929.

2) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, 117, 610, 1928.

3) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, 126, 360, 1930.

4) S. Szczeniowski, Spr. i Pr. Pol. Tow. Fiz., V, 91, 1930.

w rozważaniach wprowadzi zastosowanie równania Diraca zamiast Schrödingera, zwłaszcza ze względu na wspomnianą wyżej pracę Kleina. W pracy niniejszej zatem jest rozpatrzony ruch elektronów w jednorodnym polu elektrostatycznym na podstawie teorii Diraca.

Dirac wykazał, że właściwą postacią relatywistycznego równania falowego dla pojedynczego elektronu jest jednorodne linijowe równanie różniczkowe pierwszego rzędu, przyczem jako współczynniki występują pewne operatory algebraiczne o nieprzemiennych regułach mnożenia. Operatory te Dirac przyjmuje w postaci macierzy o czterech wierszach i kolumnach każda, a w związku z tem funkcja falowa Diraca posiada cztery składowe. Funkcja ta nie jest jednakże wektorem czwórkowym, lecz ze względu na charakter przekształcenia, jakiemu ulega ona, o ile do spólrzędnych zastosujemy przekształcenie Lorentza, może być rozpatrywana jako tensor rzędu 1/2.

Równanie Diraca możemy napisać w postaci

$$(P_0 + \alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 + \alpha_3 P_3 + \alpha_4 mc) \psi = 0 \quad (1)$$

gdzie $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ i α_4 przedstawiają wspomniane wyżej macierze, które podlegają następującym prawom mnożenia

$$\alpha_k^2 = 1; \quad \alpha_k \alpha_s + \alpha_s \alpha_k = 0 \quad (k \neq s); \quad (2)$$

ψ jest funkcją falową Diraca o składowych $\psi^{(1)}, \psi^{(2)}, \psi^{(3)}$ i $\psi^{(4)}$, zaś iloczyn $\alpha_i \psi$ reprezentuje funkcję o czterech składowych, danych przez związek

$$(\alpha_i \psi)^{(k)} = \sum_{k=1}^4 \alpha_i^{ik} \psi^{(k)}. \quad (3)$$

Wreszcie P_0, P_1, P_2 i P_3 są to operatory, zdefiniowane przez związki:

$$\begin{aligned} P_0 &= -\frac{\hbar}{2\pi i c} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{eV}{c}; & P_1 &= \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{eA_1}{c} \\ P_2 &= \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{eA_2}{c}; & P_3 &= \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{eA_3}{c} \end{aligned} \quad (4)$$

w których e oznacza wartość bezwzględną naboju elektronu, V — potencjał skalarny, zaś A_1, A_2, A_3 — składowe potencjału wektorowego; x, y i z są to zwykle spólrzędne prostokątne.

Z wyżej przytoczonych związków wynika, że rachunki metodą Diraca wymagają stosowania algebry o nieprzemiennych regułach mnożenia.

Dirac¹⁾ wykazał poza tem, że należyte zdefiniowanie gęstości naboju i prądu wymaga wprowadzenia równocześnie z równaniem (1) i równania transponowanego

$$\eta (\tilde{P}_0 + \tilde{\alpha}_1 \tilde{P}_1 + \tilde{\alpha}_2 \tilde{P}_2 + \tilde{\alpha}_3 \tilde{P}_3 + \tilde{\alpha}_4 mc) = 0 \quad (1')$$

¹⁾ P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, 118, 351, 1928.

w którym przez $\tilde{\alpha}_k$ oznaczono w zwykłe stosowany sposób macierz α_k po przestawieniu w niej wierszy i kolumn, podczas gdy \tilde{P}_1 oznacza operator P_1 , w którego definicji zastąpiono $+i$ przez $-i$; g oznacza nową funkcję falową.

Jeżeli macierze, występujące w równaniu (1) są typu Hermita'a tak, jak naprz. te, które wprowadził sam Dirac, wówczas składowe funkcje g są zespolone sprzężone z odpowiednimi składowymi funkcjami ψ . Równanie (1') może być wtedy napisane w postaci

$$g(\tilde{P}_0 + \alpha_1 \tilde{P}_1 + \alpha_2 \tilde{P}_2 + \alpha_3 \tilde{P}_3 + \alpha_4 mc) = 0 \quad (1'')$$

gdzie operatory \tilde{P}_i działają wstecz, zaś $g \alpha_i$ jest zdefiniowane przez związki

$$(g \alpha_i)^{(i)} = \sum_{k=1}^4 g^{(k)} \alpha_i^{ki} \quad (3')$$

Dla uproszczenia rozważań przyjmiemy, podobnie jak w artykule poprzednim¹⁾, że mamy do czynienia z nieograniczoną płaską falą elektrowną, biegnącą w dodatnim kierunku osi x , która pomiędzy $x=0$ a $x=X$ przebywa warstwę jednorodnego pola elektrostatycznego, skierowanego również w dodatnim zwrocie osi x , o natężeniu F . W obszarach $x < 0$ oraz $x > X$ natężenie pola jest równe zero, lecz dla $x > X$ wartość potencjału jest stałe równa potencjałowi w punkcie $x=X$, czyli $-FX = -V$. Energia początkowa elektronu jest równa $W = mc^2 + eV_0$.

Przy założeniach powyższych Diracowskie równania zagadnienia redukują się do trzech:

$$\left(-\frac{h}{2\pi ic} \frac{\partial}{\partial t} + \alpha_1 \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_4 mc \right) \psi = 0, \quad (x < 0) \quad (5)$$

$$\left(-\frac{h}{2\pi ic} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{eFx}{c} + \alpha_1 \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_4 mc \right) \psi = 0, \quad (0 < x < X) \quad (6)$$

$$\left(-\frac{h}{2\pi ic} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{eV}{c} + \alpha_1 \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_4 mc \right) \psi = 0, \quad (x > X). \quad (7)$$

Prócz tego musimy jeszcze wziąć pod uwagę trzy równania transponowane

$$g \left(\frac{h}{2\pi ic} \frac{\partial}{\partial t} - \alpha_1 \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_4 mc \right) = 0, \quad (x < 0) \quad (5')$$

$$g \left(\frac{h}{2\pi ic} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{eFx}{c} - \alpha_1 \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_4 mc \right) = 0, \quad (0 < x < X) \quad (6')$$

$$g \left(\frac{h}{2\pi ic} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{eV}{c} - \alpha_1 \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_4 mc \right) = 0, \quad (x > X). \quad (7')$$

¹⁾ S. Szczeniowski, loc. cit.

Równanie (5) jest spełnione przez funkcję

$$\psi^{(5)} = v_e^{(5)} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(px - Wt)} \quad (8)$$

zaś równanie (7) przez

$$\psi^{(7)} = w^{(7)} e^{\frac{2\pi i}{h}(\bar{p}x - Wt)}. \quad (9)$$

Dla równania (6) położymy

$$\psi^{(6)} = f_i(x) e^{-\frac{2\pi i}{h}Wt}. \quad (10)$$

Całki równań (5'), (6') i (7') są zespolone sprzężone z odpowiednimi całkami równań (5), (6) i (7), nie będziemy się zatem niemi specjalnie zajmować.

Każde z równań (8) i (9) przedstawia płaską falę elektronową, biegnącą w dodatnim kierunku osi x . Stała W jest, jak już wiemy, równa energii początkowej elektronu, zaś p i \bar{p} przedstawiają odpowiednio pędy elektronu w obszarach $x < 0$ i $x > X$. Związek (10) przedstawia naszą falę elektronową w obszarze $0 < x < X$.

Prócz związków (5), (6) i (7) musimy wziąć jeszcze pod uwagę warunki graniczne dla funkcji falowej na płaszczyznach $x = 0$ i $x = X$. Warunki te wyrażają ciągłość funkcji przy przejściu przez powierzchnię graniczną¹⁾ i można je napisać w postaci

$$\psi_{(1)}^{(1)} = \psi_{(2)}^{(1)}, \quad (11)$$

gdzie przez znaczki (1) i (2) u dołu funkcji ψ wyróżniono wartości tej funkcji po obu stronach powierzchni granicznej.

W obszarze $x > X$ mamy do czynienia tylko z falą, która przeszła poprzez warstwę pola, ale ponieważ nasze funkcje falowe muszą spełnić dwa od siebie niezależne warunki graniczne dla $x = 0$ i dla $x = X$, musimy przypuścić istnienie w obszarach $x < 0$ i $0 < x < X$ fal elektronowych, odbitych od płaszczyzn granicznych. Wobec tego ostatecznie dla $x < 0$ założymy, że

$$\psi^{(4)} = v_e^{(4)} e^{\frac{2\pi i}{h}(px - Wt)} + v_r^{(4)} e^{\frac{2\pi i}{h}(-px - Wt)} \quad (12)$$

zaś dla $0 < x < X$

$$\psi^{(6)} = f_i(x) e^{-\frac{2\pi i}{h}Wt} + \theta \bar{f}_i(x) e^{-\frac{2\pi i}{h}Wt} \quad (13)$$

Funkcje $f_i(x)$ i $\bar{f}_i(x)$ są każdą całką równania (6), ale gdy pierwsza z nich ma przedstawiać strumień elektronów, biegnących w dodatnim kierunku osi x , o tyle druga odpowiada strumieniowi odbitemu, biegnącemu w kierunku przeciwnym.

¹⁾ O. Klein, loc. cit.

W obszarze $x < 0$ zarówno padająca, jak i odbita fala, wzięte każda oddzielnie, spełniają równanie (5). Wobec tego, biorąc pod uwagę tylko falę padającą, znajdujemy ze względu na związek (8):

$$\left(\frac{W}{c} + \alpha_1 \hat{p} + \alpha_4 mc\right) v_e = 0. \quad (14)$$

Podobnie w obszarze $x > X$ mamy ze względu na związki (7) i (9).

$$\left(\frac{W - eV}{c} + \alpha_1 \bar{p} + \alpha_4 mc\right) w = 0. \quad (15)$$

Równania (14) i (15) mogą być napisane w postaci:

$$\frac{W}{c} v_e = - (\alpha_1 \hat{p} + \alpha_4 mc) v_e \quad (14')$$

oraz

$$\frac{W - eV}{c} w = - (\alpha_1 \bar{p} + \alpha_4 mc) w \quad (15')$$

Jeżeli równania powyższe pomnożymy odpowiednio przez $\frac{W}{c}$ oraz $\frac{W - eV}{c}$ wówczas, ponieważ stale te czynniki są przemienne z operatorami α_1 i α_4 , znajdujemy ze względu na związki (2):

$$\frac{W^2}{c^2} v_e = (\hat{p}^2 + m^2 c^2) v_e \quad (14'')$$

oraz

$$\left(\frac{W - eV}{c}\right)^2 w = (\bar{p}^2 + m^2 c^2) w. \quad (15'')$$

Wynika stąd, że

$$\frac{W^2}{c^2} = \hat{p}^2 + m^2 c^2 \quad (16)$$

i

$$\left(\frac{W - eV}{c}\right)^2 = \bar{p}^2 + m^2 c^2. \quad (17)$$

W obszarze $0 < x < X$ funkcja $f(x)$ spełnia równanie

$$\left(\frac{W - eFx}{c}\right) f(x) = - \left(\alpha_1 \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{d}{dx} + \alpha_4 mc\right) f(x). \quad (18)$$

Obie strony równania tego pomnożymy przez $\frac{W - eFx}{c}$, biorąc pod uwagę, że

$$\frac{W - eFx}{c} \cdot \frac{df(x)}{dx} = \frac{d}{dx} \left[\left(\frac{W - eFx}{c}\right) f(x) \right] + \frac{eF}{c} \cdot f(x). \quad (19)$$

Wobec tego równanie (18) przybierze postać

$$\left(\frac{W - eFx}{c}\right)^2 \cdot f(x) = -\left(\alpha_1 \frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dx} + \alpha_4 mc\right) \left[\left(\frac{W - eFx}{c}\right) f(x) \right] - \alpha_1 \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{eF}{c} f(x), \quad (19')$$

lub ze względu na (18) i związku (2):

$$\left(\frac{W - eFx}{c}\right)^2 \cdot f(x) = -\frac{h^2}{4\pi^2} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} + m^2 c^2 f(x) + \frac{ieFh}{2\pi c} \alpha_1 f(x). \quad (20)$$

Związek powyższy możemy napisać w postaci

$$\left\{ \left(\frac{W - eFx}{c}\right)^2 + \frac{h^2}{4\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} - m^2 c^2 \right\} f(x) = \frac{ieFh}{2\pi c} \cdot \alpha_1 f(x). \quad (20')$$

Wyrażenie w klamrze po lewej stronie związku (20') stanowi pewien operator, zastosowany do funkcji $f(x)$. Obie strony związku (20') możemy pomnożyć z lewej strony przez operator $\frac{ieFh}{2\pi c} \alpha_1$, który, jak łatwo zauważyć, jest przemienny z naszym operatorem w klamrze. Znajdujemy wówczas:

$$\left\{ \left(\frac{W - eFx}{c}\right)^2 + \frac{h^2}{4\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} - m^2 c^2 \right\} \cdot \frac{ieFh}{2\pi c} \alpha_1 f(x) = -\frac{e^2 F^2 h^2}{4\pi^2 c^2} f(x), \quad (21)$$

lub, stosując związek (20'):

$$\left\{ \left(\frac{W - eFx}{c}\right)^2 + \frac{h^2}{4\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} - m^2 c^2 \right\}^2 f(x) = -\frac{e^2 F^2 h^2}{4\pi^2 c^2} \cdot f(x). \quad (21')$$

Rozwijając operator w klamrze znajdujemy stąd ostatecznie:

$$\begin{aligned} \frac{h^4}{16\pi^4} \frac{d^4 f(x)}{dx^4} + \frac{h^2}{2\pi^2} \left[\left(\frac{W - eFx}{c}\right)^2 - m^2 c^2 \right] \frac{d^2 f(x)}{dx^2} - \frac{h^2 eF}{2\pi^2 c} \left(\frac{W - eFx}{c}\right) \frac{df(x)}{dx} + \\ + \left[\left(\frac{W - eFx}{c}\right)^2 - m^2 c^2 \right] f(x) + \frac{3e^2 F^2 h^2}{4\pi^2 c^2} f(x) = 0. \end{aligned} \quad (22)$$

Składowe funkcji $f(x)$ odpowiadają poszczególnym całkom powyższego równania różniczkowego. Równanie to jest jednak nader skomplikowane i nie należy do żadnej z lepiej zbadanych postaci, trudno jest zatem wyciągnąć z niego jakieś bardziej szczegółowe wnioski. Prostsze natomiast wyniki otrzymamy, pisząc, tak jak to czyni Darwin) zamiast równania symbolicznego (18) cztery zastępujące je równania różniczkowe zwyczajne, które otrzymamy, biorąc pod uwagę definicje (3) oraz przyjęte przez D i r a c a i D a r w i n a wartości macierzy α_k . Znajdziemy wówczas następujące związki:

$$\frac{W - eFx}{c} f_1(x) + \frac{h}{2\pi i} \frac{df_1(x)}{dx} + mcf_1(x) = 0, \quad (23)$$

1) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. A, 118, 654, 1928.

$$\frac{W - eFx}{c} \cdot f_2(x) + \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{df_3(x)}{dx} + mc f_2(x) = 0, \quad (24)$$

$$\frac{W - eFx}{c} \cdot f_3(x) + \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{df_2(x)}{dx} - mc f_3(x) = 0, \quad (25)$$

$$\frac{W - eFx}{c} \cdot f_4(x) + \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{df_1(x)}{dx} - mc f_4(x) = 0. \quad (26)$$

Postać równań powyższych prowadzi do założenia

$$\frac{f_1(x)}{f_2(x)} = \frac{f_4(x)}{f_3(x)} = \frac{I}{C}, \quad (26')$$

które redukuje liczbę niezależnych równań do dwu:

$$\left(\frac{W - eFx}{c} + mc \right) f_1(x) + \frac{h}{2\pi i} \frac{df_4(x)}{dx} = 0, \quad (27)$$

oraz

$$\left(\frac{W - eFx}{c} - mc \right) f_4(x) + \frac{h}{2\pi i} \frac{df_1(x)}{dx} = 0. \quad (28)$$

Równania powyższe są spełnione również i przez funkcję $f(x)$, odpowiadającą fali odbitej.

Z równania (28) znajdujemy:

$$f_4(x) = -\frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{I}{\frac{W - eFx}{c} - mc} \cdot \frac{df_1(x)}{dx}, \quad (29)$$

skąd po podstawieniu do (27):

$$\begin{aligned} \frac{d^2 f_1(x)}{dx^2} + \frac{eF}{c} \cdot \frac{I}{\frac{W - eFx}{c} - mc} \cdot \frac{df_1(x)}{dx} + \\ + \frac{4\pi^2}{h^2} \left[\left(\frac{W - eFx}{c} \right)^2 - m^2 c^2 \right] f_1(x) = 0. \end{aligned} \quad (30)$$

Analogicznie, podstawiając wartość $f_1(x)$ wziętą z równania (27) do równania (28), znajdziemy:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 f_4(x)}{dx^2} + \frac{eF}{c} \cdot \frac{I}{\frac{W - eFx}{c} + mc} \cdot \frac{df_4(x)}{dx} + \\ + \frac{4\pi^2}{h^2} \left[\left(\frac{W - eFx}{c} \right)^2 - m^2 c^2 \right] f_4(x) = 0. \end{aligned} \quad (31)$$

Z równań (30) oraz (31) możemy wyznaczyć postać funkcji $f_1(x)$ i $f_4(x)$, dalszą jednak dyskusję tych równań przeprowadzimy nieco niżej.

Wychodząc ze związku (18) i z dołączonego transponowanego związku

$$f^*(x) \cdot \left(\frac{W - eFx}{c} - \alpha_1 \frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dx} + \alpha_4 m c \right) = 0, \quad (18')$$

możemy otrzymać inny jeszcze związek, który przyda się w dalszym toku rozważań.

Przypomnimy przedewszystkiem, że według Diraca¹⁾ gęstości naboju i prądu elektrycznego dane są przez następujące związki:

$$\rho = -e g \psi, \quad (32)$$

$$S_x = c e g \alpha_1 \psi, \quad (33)$$

$$S_y = c e g \alpha_2 \psi, \quad (33')$$

$$S_z = c e g \alpha_3 \psi, \quad (33'')$$

przyczem jest spełniona zależność:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial (g \psi)}{\partial t} - \left[\frac{\partial (g \alpha_1 \psi)}{\partial x} + \frac{\partial (g \alpha_2 \psi)}{\partial y} + \frac{\partial (g \alpha_3 \psi)}{\partial z} \right] = 0, \quad (34)$$

funkcje zaś g i ψ są określone przez równania (1') i (1).

Jeżeli teraz związek (18) pomnożymy przez $f^*(x)\alpha_1$ z lewej strony, zaś związek (18') przez $\alpha_1 f(x)$ z prawej strony i następnie oba te związki dodamy do siebie, wówczas, ze względu na związki (2), znajdziemy:

$$2 \left(\frac{W - eFx}{c} \right) f^*(x) \alpha_1 f(x) + \frac{h}{2\pi i} \cdot \left[f^*(x) \frac{df(x)}{dx} - f(x) \frac{df^*(x)}{dx} \right] = 0. \quad (35)$$

skąd

$$c e f^*(x) \alpha_1 f(x) = - \frac{h c^2 e}{4\pi i (W - eFx)} \left[f^*(x) \frac{df(x)}{dx} - f(x) \frac{df^*(x)}{dx} \right]. \quad (36)$$

Lewa strona związku powyższego oznacza, jak już wiemy, gęstość prądu w kierunku osi x . Prawą stronę możemy rozwinąć dalej, biorąc pod uwagę, że według definicji:

$$g \psi = g^{(1)} \psi^{(1)} + g^{(2)} \psi^{(2)} + g^{(3)} \psi^{(3)} + g^{(4)} \psi^{(4)}, \quad (37)$$

oraz

$$g \alpha_i \psi = \sum_{k=1}^4 g^{(i)} \alpha_i^k \psi^{(k)}. \quad (38)$$

Wobec tego ze względu na związki (26') znajdziemy:

$$c e f^*(x) \alpha_1 f(x) = - \frac{h c^2 e (I + CC^*)}{4\pi i (W - eFx)} \times \left\{ \left[f_1^*(x) \frac{df_1(x)}{dx} - f_1(x) \frac{df_1^*(x)}{dx} \right] + \left[f_4^*(x) \frac{df_4(x)}{dx} - f_4(x) \frac{df_4^*(x)}{dx} \right] \right\}. \quad (39)$$

¹⁾ P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, 118, 351, 1928.

Wartość stosunku C może być wzięta zupełnie dowolnie; dla uproszczenia położymy $C = 0$. Z drugiej strony ze związków (27) i (28) wynika, że stosunek $\frac{f_1(x)}{f_4(x)}$ jest w przybliżeniu tego rzędu, jak w przypadku fali płaskiej, rozchodzącej się w obszarze, w którym potencjał elektrostatyczny ma stałą wartość taką, jak w rozważanym punkcie, a więc $-eFx$. Według D a r w i n a ¹⁾ wartość bezwzględna tego stosunku jest równa

$$\frac{\phi(x)}{\frac{W - eFx}{c} + mc}$$

gdzie $\phi(x)$ oznacza pęd elektronu, który według związku (17) wyraża się wzorem

$$\phi(x) = \sqrt{\left(\frac{W - eFx}{c}\right)^2 - m^2 c^2}.$$

Ostatecznie zatem w przybliżeniu

$$\frac{f_1(x)}{f_4(x)} = \sqrt{\frac{W - eFx - mc^2}{W - eFx + mc^2}}, \quad (40)$$

lub

$$\frac{f_1(x)}{f_4(x)} \cong \sqrt{\frac{E}{2mc^2}} \cong \frac{Iv}{2c}. \quad (40')$$

gdzie E oznacza kinetyczną energję elektronu w rozważanym punkcie przestrzeni. Jak widzimy, stosunek powyższy osiąga wartości znaczniesze tylko dla bardzo szybkich elektronów. W innych przypadkach wartość jego jest niewielka, a zatem możemy zaniedbać $f_1(x)$ wobec $f_4(x)$. Poza tem dla takich niezbyt szybkich elektronów mamy $W - eFx \cong mc^2$. W przybliżeniu zatem związek (39) przybiera wówczas postać

$$ce f^*(x) a_1 f(x) = -\frac{he}{4\pi im} \left[f_4^*(x) \frac{df_4(x)}{dx} - f_4(x) \frac{df_4^*(x)}{dx} \right]. \quad (39')$$

Prawa strona wzoru powyższego wyraża gęstość prądu, płynącego w kierunku osi x według zwykłej definicji S c h r ö d i n g e r a , o ile przyjmiemy $f_4(x)$ za funkcję falową S c h r ö d i n g e r a , co, jak wiadomo, możemy uczynić w tym przypadku. Widzimy zatem, że Diracowska definicja gęstości prądu jest uogólnieniem S c h r ö d i n g e r o w s k i e j i pokrywa się z tą ostatnią dla powolnych elektronów.

Ze związku (39) wynika pozatem, że, o ile fali padającej przypiszemy pewną funkcję $f(x)$ o składowych $f_1(x)$ i $f_4(x)$, wówczas fali odbitej, której odpowiada wiązka elektronów, biegnących w kierunku przeciwnym, należy

¹⁾ C. G. Darwin, loc. cit.

przypisać funkcję $\overline{f(x)}$ o składowych $\pm f_I^*(x)$ oraz $\pm f_4^*(x)$. Aby rozstrzygnąć sprawę znaków, wrócimy do związków (27) i (28). Związki zespolone sprzężone z temi ostatnimi mają postać

$$\left(\frac{W - eFx}{c} + mc\right) f_I^*(x) - \frac{h}{2\pi i} \frac{d f_I^*(x)}{dx} = 0, \quad (27')$$

oraz

$$\left(\frac{W - eFx}{c} - mc\right) f_4^*(x) - \frac{h}{2\pi i} \frac{d f_4^*(x)}{dx} = 0. \quad (28')$$

W związku z wyżej powiedzianem wynika stąd, że

$$\overline{f_4(x)} = \pm f_4^*(x),$$

zaś

$$\overline{f_I(x)} = \mp f_I^*(x).$$

Funkcja $\overline{f(x)}$ o wskazanych wyżej składowych czyni zadość związkom (27) i (28) tak, jak powinna.

Powyższy wniosek dotyczący postaci funkcji $\overline{f(x)}$ jest jednakże słuszny tylko wtedy, gdy funkcje $f_I(x)$ i $f_4(x)$ są zespolone, a zatem, gdy gęstość prądu jest różna od zera. Gdy funkcje te są rzeczywiste lub czysto urojone, należy przeprowadzić specjalne rozważania dla znalezienia postaci funkcji, odpowiadających fali odbitej.

Powrócimy jeszcze na chwilę do związku (34). Ponieważ zjawisko, rozpatrywane przez nas ma charakter stateczny, więc

$$\frac{\partial (q \psi)}{\partial t} = 0. \quad (41)$$

Ze związku (34) wynika wówczas, że

$$\frac{\partial (q a_1 \psi)}{\partial x} = 0. \quad (42)$$

Wnioskujemy stąd, że gęstość prądu $ce\psi a_1\psi$ nie zależy od x w każdym z trzech rozpatrywanych przez nas obszarów: $x < 0$, $0 < x < X$ i $x > X$. Ponieważ jednak ze względu na warunki graniczne (II) wartości q i ψ są ciągłe na płaszczyznach granicznych pola, zatem gęstość prądu jest w rozpatrywanym przez nas przypadku stała dla wszystkich wartości x . Wobec tego wystarczy obliczyć tę gęstość dla $x < 0$.

W podobny sposób jak wychodząc ze związku (18) otrzymaliśmy związek (35), znajdziemy, opierając się na związku (14) dla obszaru $x < 0$:

$$\frac{W}{c} q a_1 \psi = -\frac{h}{4\pi i} \left(\overline{\psi} \frac{d \psi}{dx} - \psi \frac{d \overline{\psi}}{dx} \right). \quad (43)$$

gdzie dla uproszczenia wprowadziliśmy następujące oznaczenia

$$\bar{\psi} = v_e e^{\frac{2\pi i}{h} p x} + v_r e^{-\frac{2\pi i}{h} p x},$$

oraz

$$\bar{g} = v_e^* e^{-\frac{2\pi i}{h} p x} + v_r^* e^{\frac{2\pi i}{h} p x}.$$

Wynika stąd, że

$$c e g \alpha_1 \psi = -\frac{p c^2 e}{W} (v_e v_e^* - v_r v_r^*); \quad (44)$$

znaczy to, że w obszarze $x < 0$ gęstość prądu jest równa sumie algebraicznej dwu gęstości, z których jedna odpowiada padającej fali elektronowej, druga zaś fali odbitej. Wobec tego możemy określić współczynnik odbicia fal elektronowych jako stosunek tych dwu gęstości prądu. Stosunek ten, jak to wynika ze związku (44), jest równy stosunkowi odpowiednich gęstości naboju. Wystarczy zatem obliczyć tylko ten ostatni stosunek; obliczenie to możemy wykonać, opierając się na warunkach granicznych dla płaszczyzn $x = 0$ i $x = X$.

Związki (6) i (13) dają nam dla $x = X$:

$$\left(\frac{W - eV}{c} + \alpha_1 m c\right) [f(X) + \theta \bar{f}(X)] = -\frac{h}{2\pi i} \alpha_1 [f'(X) + \theta \bar{f}'(X)]. \quad (45)$$

Równanie powyższe reprezentuje oczywiście cztery oddzielne równania, odnoszące się do czterech składowych funkcji falowych.

Warunek graniczny dla płaszczyzny $x = X$ orzeka, iż

$$w e^{\frac{2\pi i}{h} p X} = f(X) + \theta \bar{f}(X); \quad (46)$$

biorąc to pod uwagę, możemy związek (45) napisać w postaci:

$$\left(\frac{W - eV}{c} + \alpha_1 m c\right) w e^{\frac{2\pi i}{h} p X} = -\frac{h}{2\pi i} \alpha_1 [f'(X) + \theta \bar{f}'(X)]. \quad (45')$$

Z drugiej jednak strony równanie (15), zastosowane dla $x = X$, może być napisane w postaci:

$$\left(\frac{W - eV}{c} + \alpha_1 m c\right) w e^{\frac{2\pi i}{h} p X} = -\alpha_1 \bar{p} w e^{\frac{2\pi i}{h} p X}. \quad (47)$$

Z porównania związków (45') i (47) wynika, że

$$-\alpha_1 \bar{p} w e^{\frac{2\pi i}{h} p X} = -\alpha_1 \frac{h}{2\pi i} [f'(X) + \theta \bar{f}'(X)], \quad (48)$$

lub, po pomnożeniu obu stron związku powyższego przez α_1 z lewej strony:

$$\bar{p} w e^{\frac{2\pi i}{h} p X} = \frac{h}{2\pi i} [f'(X) + \theta \bar{f}'(X)]. \quad (49)$$

Ze względu na (46), związek (49) może być napisany ostatecznie w postaci:

$$\bar{p} [f(X) + \theta \overline{f(X)}] = \frac{h}{2\pi i} [f'(X) + \theta \overline{f'(X)}]. \quad (50)$$

Po rozwinięciu powyższego związku na składowe, przyczem, zgodnie z poprzednimi rozważaniami, wystarczy wziąć pod uwagę jedynie składowe pierwszą i czwartą, znajdujemy:

$$\bar{p} [f_1(X) + \theta \overline{f_1(X)}] = \frac{h}{2\pi i} [f_1'(X) + \theta \overline{f_1'(X)}], \quad (50')$$

oraz

$$\bar{p} [f_4(X) + \theta \overline{f_4(X)}] = \frac{h}{2\pi i} [f_4'(X) + \theta \overline{f_4'(X)}], \quad (50'')$$

skąd ostatecznie

$$\theta = -\frac{\frac{h}{2\pi i} f_1(X) - \bar{p} f_1(X)}{\frac{h}{2\pi i} \overline{f_1(X)} - \bar{p} \overline{f_1(X)}} = -\frac{\frac{h}{2\pi i} f_4(X) - \bar{p} f_4(X)}{\frac{h}{2\pi i} \overline{f_4(X)} - \bar{p} \overline{f_4(X)}}. \quad (51)$$

W sposób analogiczny, stosując równania (6) i (13) dla $x = 0$, znajdujemy

$$\left(\frac{W}{c} + \alpha_4 m c\right) [f(0) + \theta \overline{f(0)}] = -\frac{h}{2\pi i} \alpha_1 [f'(0) + \theta \overline{f'(0)}], \quad (52)$$

lecz z warunku granicznego dla $x = 0$:

$$v_e + v_r = f(0) + \theta \overline{f(0)}, \quad (53)$$

a wobec tego

$$\left(\frac{W}{c} + \alpha_4 m c\right) \cdot (v_e + v_r) = -\frac{h}{2\pi i} \alpha_1 [f'(0) + \theta \overline{f'(0)}]. \quad (54)$$

Z drugiej strony związek (5) zastosowany dla funkcji

$$v_e e^{-\frac{2\pi i}{h}(px - Wt)} + v_r e^{-\frac{2\pi i}{h}(px + Wt)}$$

daje dla $x = 0$:

$$\left(\frac{W}{c} + \alpha_4 m c\right) \cdot (v_e + v_r) = -\alpha_1 \bar{p} (v_e - v_r). \quad (55)$$

Z porównania związków (54) i (55) wynika, że

$$-\alpha_1 \bar{p} (v_e - v_r) = -\frac{h}{2\pi i} \alpha_1 [f'(0) + \theta \overline{f'(0)}], \quad (56)$$

skąd ostatecznie:

$$\bar{p} (v_e - v_r) = \frac{h}{2\pi i} [f'(0) + \theta \overline{f'(0)}]. \quad (57)$$

Dzieląc stronami związeki (57) i (53) znajdujemy:

$$\dot{p} \frac{v_e - v_r}{v_e + v_r} = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{f'(0) + \theta \overline{f'(0)}}{f(0) + \theta \overline{f(0)}}. \quad (58)$$

Związek powyższy przedstawia, jak wiemy, cztery oddzielne związki dla czterech składowych funkcji falowych. Ponieważ jednak liczba niezależnych składowych funkcji $f(x)$ i $\overline{f(x)}$ redukuje się do dwu, zaś to samo ma według Darwina¹⁾ miejsce dla składowych v_e i v_r , wobec tego ze związku (58) otrzymujemy tylko dwa niezależne od siebie związki pomiedzy składowymi:

$$\dot{p} \frac{v_e^{(1)} - v_r^{(1)}}{v_e^{(1)} + v_r^{(1)}} = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{f_1'(0) + \theta \overline{f_1'(0)}}{f_1(0) + \theta \overline{f_1(0)}} = l_1, \quad (58')$$

oraz

$$\dot{p} \frac{v_e^{(4)} - v_r^{(4)}}{v_e^{(4)} + v_r^{(4)}} = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{f_4'(0) + \theta \overline{f_4'(0)}}{f_4(0) + \theta \overline{f_4(0)}} = l_4. \quad (58'')$$

Znajdujemy stąd, że

$$\frac{v_r^{(1)}}{v_e^{(1)}} = \frac{\dot{p} - l_1}{\dot{p} + l_1} = k_1, \quad (59)$$

zaś

$$\frac{v_r^{(4)}}{v_e^{(4)}} = \frac{\dot{p} - l_4}{\dot{p} + l_4} = k_4. \quad (59')$$

Na podstawie związków (27) i (28) możemy wykazać, że

$$\frac{v_r^{(1)}}{v_e^{(1)}} = - \frac{v_r^{(4)}}{v_e^{(4)}}.$$

Podstawiając mianowicie wartości $f_1'(0) + \theta \overline{f_1'(0)}$ oraz $f_4'(0) + \theta \overline{f_4'(0)}$ wyznaczone ze związków (27) i (28) do (58') oraz (58''), znajdujemy:

$$\dot{p} \frac{v_e^{(1)} - v_r^{(1)}}{v_e^{(1)} + v_r^{(1)}} = - \left(\frac{W}{c} - m c \right) \frac{f_4(0) + \theta \overline{f_4(0)}}{f_1(0) + \theta \overline{f_1(0)}} \quad (60')$$

i

$$\dot{p} \frac{v_e^{(4)} - v_r^{(4)}}{v_e^{(4)} + v_r^{(4)}} = - \left(\frac{W}{c} + m c \right) \frac{f_1(0) + \theta \overline{f_1(0)}}{f_4(0) + \theta \overline{f_4(0)}}, \quad (60'')$$

skąd, przez pomnożenie stronami:

$$\dot{p}^2 \frac{v_e^{(1)} - v_r^{(1)}}{v_e^{(1)} + v_r^{(1)}} \cdot \frac{v_e^{(4)} - v_r^{(4)}}{v_e^{(4)} + v_r^{(4)}} = \frac{W^2}{c^2} - m^2 c^2; \quad (61)$$

¹⁾ C. G. Darwin, loc. cit.

ale na zasadzie związku (16)

$$\frac{W_2}{c^2} - m^2 c^2 = p^2$$

i zatem

$$\frac{v_e^{(I)} - v_r^{(I)}}{v_e^{(I)} + v_r^{(I)}} = - \frac{v_e^{(A)} + v_r^{(A)}}{v_e^{(A)} - v_r^{(A)}}, \quad (62)$$

skąd ostatecznie

$$\frac{v_r^{(I)}}{v_e^{(I)}} = - \frac{v_r^{(A)}}{v_e^{(A)}}. \quad (63)$$

Wynika stąd, że współczynnik odbicia fal elektronowych jest:

$$\Phi = \frac{v_r v_r^*}{v_e v_e^*} = \frac{v_r^{(I)} \cdot v_r^{(I)*}}{v_e^{(I)} \cdot v_e^{(I)*}} = \frac{v_r^{(A)} \cdot v_r^{(A)*}}{v_e^{(A)} \cdot v_e^{(A)*}} = k_I k_I^* = k_A k_A^*. \quad (64)$$

Szczegółowa dyskusja wyżej podanych wzorów wymaga scałkowania równań (30) i (31) oraz zbadania własności całek tych równań, czem zajmiemy się nieco niżej. Narazie jednak wyciągniemy kilka ogólnych wniosków co do zachowania się Φ bez przeprowadzania takiej dyskusji.

Możemy wyróżnić trzy odrębne przypadki:

$$I) \frac{W - eV}{c} > mc,$$

$$II) mc > \frac{W - eV}{c} > -mc,$$

$$III) \frac{W - eV}{c} < -mc.$$

W pierwszym z nich wartość \bar{p} jest według wzoru (17) rzeczywista i dodatnia. Według Kleina¹⁾ w obszarze $x > X$ gęstość prądu jest dana przez wyrażenie

$$S_x = - \frac{\bar{p} e c^2}{W - eV} \cdot w w^* \quad (65)$$

(znak dodatni \bar{p} wynika z tego, iż według naszych założeń $S_x < 0$), lecz gęstość ta jest równa gęstości w obszarze $x < 0$, a zatem zachodzi związek

$$\frac{\bar{p} e c^2}{W - eV} w w^* = \frac{p e c^2}{W} (v_e v_e^* - v_r v_r^*). \quad (66)$$

Ponieważ $w w^* > 0$, $v_e v_e^* > 0$, $v_r v_r^* > 0$ i $W > eV$, więc wynika stąd, że $v_r v_r^* < v_e v_e^*$, a zatem w tym przypadku $\Phi < 1$, przyczem można wykazać, że jedynie dla wartości V bliskich V_0 współczynnik odbicia osiąga dostrzegalne wartości, pozostając bardzo małym w innych przypadkach.

¹⁾ O. Klein, loc. cit.

W przypadku drugim wartość \bar{p} , jak wynika z wzoru (17), staje się czysto urojona i, jak wykazał Klein¹⁾, gęstość prądu w obszarze $x > X$ jest wówczas równa zero. Z rozważań poprzednich wynika, że gęstość prądu jest również zerem i dla wszystkich pozostałych wartości x . Z wzoru (44), wyrażającego gęstość prądu dla $x < 0$, wynika wówczas, że wtedy

$$\Phi = I.$$

W przypadku trzecim wartość \bar{p} staje się ponownie rzeczywista, lecz ponieważ wówczas $W - eV < 0$, a zatem, aby otrzymać wartość ujemną gęstości prądu, jak tego wymagają nasze założenia, musimy na podstawie wzoru (65) wziąć \bar{p} ze znakiem ujemnym. Ze związku (44) wynika wówczas, podobnie jak w przypadku pierwszym, że

$$v_e v_e^* - v_r v_r^* > 0,$$

skąd

$$\Phi = \frac{v_r v_r^*}{v_e v_e^*} < I.$$

Wobec tego i w tym przypadku odbicie elektronów od rozpatrywanej przez nas warstwy pola jest tylko częściowe, a zatem część elektronów przenika przez warstwę, podobnie, jak to miało miejsce w rozważanym przez Kleina przypadku nagłego skoku potencjału. Można wykazać, że w tym przypadku Φ osiąga wartości dostrzegalne tylko dla wartości V bliskich $V_0 + \frac{2mc^2}{e}$, szybko malejąc w miarę dalszego wzrostu wartości V .

Przypadek ostatnio rozpatrywany zachodzi, jak wynika z wyżej podanego warunku, gdy

$$W - eV < mc^2.$$

We wzorze tym W oznacza całkowitą energię elektronu, a zatem w obszarze $x < 0$ mamy $W = E + mc^2$, gdzie E oznacza kinetyczną energię elektronu. Z drugiej strony $E = eV_0$, gdzie V_0 jest różnicą potencjałów, jaką muszą przebyć elektrony, aby uzyskać energię kinetyczną E . Warunek nasz przyjmuje zatem postać:

$$mc^2 + eV_0 - eV < -mc^2, \tag{67}$$

lub

$$V > V_0 + \frac{2mc^2}{e}.$$

Po przeliczeniu na wolty znajdujemy, że $\frac{2mc^2}{e} = 1021180 \text{ V}$.

¹⁾ O. Klein, loc. cit.

Nierówność (67) orzeka zatem, że, o ile potencjał hamujący jest o 1021180 woltów wyższy od potencjału przyspieszającego elektrony, wówczas te ostatnie zaczynają częściowo przechodzić przez tę barjerę potencjału.

Jest rzeczą interesującą zbadać również bliżej przypadek, gdy dla $x > 0$ pole elektrostatyczne, hamujące elektrony, rozciąga się nieograniczenie w dodatnim kierunku osi x . Przypadek ten można uważać za przypadek graniczny rozpatrywanego poprzednio, a mianowicie wystarczy założyć, że $X \rightarrow \infty$. W przypadku tym ilość równań zagadnienia redukuje się do dwu, a mianowicie

$$\left(\frac{W}{c} + \alpha_4 m c + \alpha_1 \frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dx} \right) \psi = 0 \quad (68)$$

dla $x < 0$, oraz

$$\left(\frac{W - e F x}{c} + \alpha_4 m c + \alpha_1 \frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dx} \right) \psi = 0 \quad (69)$$

dla $x < 0$. Całkę równania (68) możemy, jak wiemy, napisać w postaci

$$\psi = v_e e^{\frac{2\pi i}{h} p x} + v_r e^{-\frac{2\pi i}{h} p x}, \quad (12')$$

zaś dla związku (69) położymy

$$\psi = F(x) \quad (70)$$

przyczem niezależne składowe funkcje $F(x)$, czyli funkcje $F_1(x)$ oraz $F_4(x)$ są to odpowiednio dobrane całki równań (27) oraz (28). Całki te muszą mianowicie dawać dla $x > 0$ ujemną gęstość prądu w dodatnim kierunku osi x . Bliższem rozpatrzeniem tej sprawy zajmiemy się niżej. Poza tem musi być jeszcze na płaszczyźnie granicznej $x = 0$ spełniony warunek ciągłości

$$v_e + v_r = F(0). \quad (71)$$

Rozumując w ten sam sposób, co i poprzednio, znajdziemy stąd, że

$$p \frac{v_e - v_r}{v_e + v_r} = \frac{h F'(0)}{2\pi i F(0)} = l, \quad (72)$$

skąd

$$\frac{v_r^{(i)}}{v_e^{(i)}} = \frac{p - l_i}{p + l_i}. \quad (73)$$

Podobnie, jak poprzednio, możemy się przekonać, że

$$\frac{v_r^{(I)}}{v_e^{(I)}} = -\frac{v_r^{(4)}}{v_e^{(4)}}$$

Ponieważ zagadnienie ostatnie rozpatrywane jest przypadkiem granicznym poprzedniego dla $X \rightarrow \infty$, wynika stąd, że i w tym przypadku $\Phi < I$, a zatem elektrony ulegają tylko częściowemu odbiciu na granicy pola.

Wróćmy teraz do równań (27) i (28), celem dokładniejszego zbadania postaci funkcji $f_1(x)$ oraz $f_4(x)$. Jak już wykazaliśmy poprzednio, równania, które są spełnione przez funkcje $f_1(x)$ i $f_4(x)$, wzięte każda oddzielnie, nie należą do żadnego z dobrze zbadanych typów. Prostsze jednak równania otrzymamy, wprowadzając jako niewiadome funkcje nie $f_1(x)$ i $f_4(x)$ lecz ich sumę oraz różnicę. Jeżeli mianowicie równania (27) i (28) dodamy, a następnie odejmiemy od siebie stronami, wówczas otrzymamy następujące związki:

$$\left(\frac{W - eFx}{c}\right)[f_1(x) + f_4(x)] + \frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dx}[f_1(x) + f_4(x)] + mc[f_1(x) - f_4(x)] = 0, \quad (74)$$

oraz

$$\left(\frac{W - eFx}{c}\right)[f_1(x) - f_4(x)] - \frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dx}[f_1(x) - f_4(x)] + mc[f_1(x) + f_4(x)] = 0, \quad (75)$$

lub, po wprowadzeniu oznaczeń: $f_1(x) + f_4(x) = u(x)$; $f_1(x) - f_4(x) = v(x)$:

$$\left(\frac{W - eFx}{c}\right)u(x) + \frac{h}{2\pi i} \frac{du(x)}{dx} + mc v(x) = 0 \quad (76)$$

i

$$\left(\frac{W - eFx}{c}\right)v(x) - \frac{h}{2\pi i} \frac{dv(x)}{dx} + mc u(x) = 0. \quad (77)$$

Jeżeli z równania (76) wyznaczmy wartość $v(x)$ i podstawimy ją do równania (77), wówczas po prostych przekształceniach otrzymamy związek:

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \left\{ \frac{4\pi^2}{h^2} \left[\left(\frac{W - eFx}{c}\right)^2 - m^2 c^2 \right] - \frac{2\pi i}{h} \frac{eF}{c} \right\} u(x) = 0. \quad (78)$$

Podobnie znajdziemy, że $v(x)$ czyni zadość równaniu:

$$\frac{d^2 v(x)}{dx^2} + \left\{ \frac{4\pi^2}{h^2} \left[\left(\frac{W - eFx}{c}\right)^2 - m^2 c^2 \right] + \frac{2\pi i}{h} \frac{eF}{c} \right\} v(x) = 0. \quad (79)$$

Wprowadzając zamiast x nową zmienną, określoną przez związek:

$$z = \frac{W - eFx}{c} \cdot \frac{2\pi}{k} \left| \sqrt{-\frac{i h c}{\pi e F}} \right|, \quad (80)$$

znajdziemy ostatecznie:

$$\frac{d^2 u(z)}{dz^2} + u(z) \left(-\frac{i \pi m^2 c^3}{h e F} + \frac{1}{2} - \frac{z^2}{4} \right) = 0, \quad (81)$$

oraz

$$\frac{d^2 v(z^*)}{dz^{*2}} + v(z^*) \left(\frac{i \pi m^2 c^3}{h e F} + \frac{1}{2} - \frac{z^{*2}}{4} \right) = 0. \quad (82)$$

Równania typu (81) i (82) były wielokrotnie badane¹⁾, całki podstawowe tych równań są to t. zw. funkcje parabolicznego cylindra, wprowadzone po raz pierwszy przez Webera²⁾. Jeżeli współczynnik $-\frac{i\pi m^2 c^3}{h e F}$ oznaczmy dla uproszczenia przez n , wówczas podstawowe całki równania (81) napiszemy w postaci:

$$u(z) = D_n(z), \quad (83)$$

oraz

$$u(z) = D_{-n-1}(iz), \quad (84)$$

zaś analogiczne całki równania (82) w postaci:

$$v(z^*) = D_{n^*}(z^*), \quad (85)$$

oraz

$$v(z^*) = D_{-n^*-1}(-iz^*). \quad (86)$$

W pierwszym i trzecim z rozważanych wyżej (str. 232) przypadków funkcje u i v muszą być dobrane w ten sposób, aby odpowiadały ujemnej gęstości prądu w dodatnim kierunku osi x . Ponieważ gęstość prądu jest stała w całym obszarze zmienności x , wystarczy zatem rozpatrzeć charakter u oraz v dla $x \rightarrow \infty$.

Wprowadzając do równań (76) i (77) określoną wyżej wartość z , możemy je napisać w postaci

$$\frac{1}{2}z u + \frac{du}{dz} + \frac{\pi k m c}{h} v = 0, \quad \left(k = \sqrt{-\frac{i h c}{\pi e F}}\right) \quad (87)$$

oraz

$$\frac{1}{2}z^* v + \frac{dv}{dz^*} + \frac{\pi k^* m c}{h} u = 0. \quad (88)$$

Jeżeli zależności powyższe porównamy ze związkami rekurencyjnymi dla funkcji parabolicznego cylindra:³⁾

$$D'_n(z) + \frac{1}{2}z D_n(z) - n D_{n-1}(z) = 0, \quad (89)$$

to łatwo zauważyć, że, o ile weźmiemy

$$u = D_n(z), \quad (83)$$

wówczas powinniśmy wziąć

$$v = -\frac{n h}{\pi k m c} D_{n-1}(z), \quad (86')$$

¹⁾ E. T. Whittaker and G. N. Watson, A Course of Modern Analysis, Fourth Edition, 347—351, 1927.

²⁾ H. Weber, Math. Ann. 1, 1—36, 1869.

³⁾ E. T. Whittaker and G. N. Watson. loc. cit. str. 350.

lub, ponieważ na zasadzie określić

$$D_{n-1}(z) = D_{-n^*-1}(-iz^*), \text{ zaś } \frac{\pi k m c}{h} = \sqrt{n}: \quad (86'')$$

$$v = -\sqrt{n} D_{-n^*-1}(-iz^*).$$

Podobnie, o ile położymy

$$v = D_{n^*}(z^*), \quad (85)$$

to musimy wziąć

$$u = -\frac{n^* h}{\pi k^* m c} D_{n^*-1}(z^*) = -\sqrt{n^*} D_{-n-1}(iz). \quad (84')$$

Aby zbadać charakter naszych funkcji u i v dla $x \rightarrow \infty$ skorzystamy z rozwinięć asymptotycznych, podanych przez Whittakera i Watsona¹⁾. Mamy mianowicie dla dużych wartości x , dla których

$W - eFx < 0$, zaś wobec tego $\arg z = \frac{\pi}{4}$:

$$D_n(z) = e^{-\frac{1}{4}z^2} z^n \left\{ I - \frac{n(n-1)}{I \cdot 2z^2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2 \cdot 4z^4} - \dots \right\} \quad (90)$$

Ponieważ dla bardzo dużych wartości absolutnych z o zachowaniu się wyrażenia (90) decyduje czynnik wykładniczy, zatem ten sam charakter posiada również i funkcja $D_{n-1}(z)$, a co za tem idzie, również i funkcja $f_1(x)$ oraz $f_4(x)$. Wobec tego wyrażenie na gęstość prądu (39) daje nam dla $u = D_n(z)$

$$S_x \approx -\frac{h e c^2}{4 \pi i (W - eFx)} \cdot -\frac{4 \pi i}{h} \cdot \left(\frac{W - eFx}{c} \right) \approx e c, \quad (91)$$

czyli wielkość dodatnią; dla $v = D_{n^*}(z^*)$ otrzymalibyśmy wielkość ujemną. A zatem fali elektronowej, biegnącej w dodatnim kierunku osi x , odpowiadają w pierwszym i trzecim z rozważanych przez nas przypadków wartości

$$v = D_{n^*}(z^*); \quad u = -\sqrt{n^*} D_{-n-1}(iz). \quad (92)$$

Zgodnie z poprzednimi rozważaniami, fali, biegnącej w kierunku przeciwnym, należy wobec tego przypisać wartości

$$u = D_n(z); \quad v = -\sqrt{n} D_{-n^*-1}(-iz^*). \quad (93)$$

Wynika stąd, że zarówno w pierwszym jak i trzecim z rozważanych przez nas przypadków, funkcja falowa $f(x)$ posiada składowe:

$$f_1(x) = A \{ D_{n^*}(z^*) - \sqrt{n^*} D_{-n-1}(iz) \}, \quad (94)$$

$$f_4(x) = -A \{ D_{n^*}(z^*) + \sqrt{n^*} D_{-n-1}(iz) \};$$

¹⁾ E. T. Whittaker and G. N. Watson, loc. cit. str. 347.

zaś funkcja falowa $\overline{f(x)}$, która odpowiada wiązce odbitej, składowe:

$$\begin{aligned}\overline{f_1(x)} &= A \{D_n(z) - \sqrt{n} D_{-n-1}(-iz^*)\}, \\ \overline{f_4(x)} &= A \{D_n(z) + \sqrt{n} D_{-n-1}(-iz^*)\}.\end{aligned}\quad (95)$$

Inaczej sprawa przedstawia się w przypadku drugim. Jak wynika z rozważań poprzednich, funkcje $f_1(x)$ i $f_4(x)$ muszą być rzeczywiste lub czysto urojone, aby wypadkowa gęstość prądu była równa zero. Jest to możliwe jedynie wówczas, gdy u i v są zespolone sprzężone.

Już z równań (87) i (88) wynika, że możliwym jest istnienie zespolonych sprzężonych z sobą całek układu, gdyż o ile założymy, że $u^* = v$, wówczas wystarczy spełnić jedynie równanie (87); równanie (88) jest przy tym założeniu zespolone sprzężone z (87). Możliwość takiego dobrania u , aby równanie (87) było spełnione przez $v = u^*$ wynika z własności funkcyj parabolicznego cylindra. Jak wiemy, każdą funkcję u możemy napisać w postaci

$$u = Q_1 D_n(z) + Q_2 D_{-n-1}(iz), \quad (96)$$

zaś każdą funkcję v jako

$$v = Q_3 D_{n^*}(z^*) + Q_4 D_{-n^*-1}(-iz^*). \quad (97)$$

Jak widzimy, aby otrzymać $v = u^*$ wystarczy położyć $Q_3 = Q_1^*$, oraz $Q_4 = Q_2^*$. Wybrane w ten sposób funkcje u i v mają czynić zadość równaniu (87), a zatem mamy:

$$\begin{aligned}\frac{i}{2}z[Q_1 D_n(z) + Q_2 D_{-n-1}(iz)] + \frac{d}{dz}[Q_1 D_n(z) + Q_2 D_{-n-1}(iz)] + \\ + \sqrt{n}[Q_1^* D_{n^*}(z^*) + Q_2^* D_{-n^*-1}(-iz^*)] = 0.\end{aligned}\quad (98)$$

Na podstawie związku rekurencyjnego (89) mamy:

$$D'_n(z) = n D_{n-1}(z) - \frac{i}{2}z D_n(z). \quad (89')$$

Dla funkcyj parabolicznego cylindra istnieje jednak jeszcze jeden związek rekurencyjny ¹⁾, a mianowicie:

$$D'_n(z) - \frac{i}{2}z D_n(z) + D_{n+1}(z) = 0. \quad (99)$$

Zastępując w związku powyższym z przez iz oraz n przez $-n-1$ znajdziemy stąd:

$$D'_{-n-1}(iz) = -i D_{-n}(iz) - \frac{i}{2}z D_{-n-1}(iz). \quad (99')$$

¹⁾ E. T. Whittaker and G. N. Watson, loc. cit. str. 350.

Prócz tego zauważymy, że

$$D_{-n}(iz) = D_{n^*}(z^*),$$

oraz

$$D_{-n^*-1}(-iz^*) = D_{n-1}(z).$$

Wobec tego, że względu na związki (99') i (89') tożsamość (98) przybiera po prostym przekształceniu algebraicznym postać

$$D_{n-1}(z) (n Q_1 + \sqrt{n} Q_2^*) + D_{n^*}(z^*) (\sqrt{n} Q_1^* - i Q_2) = 0, \quad (98')$$

skąd wynikają zależności

$$n Q_1 + \sqrt{n} Q_2^* = 0, \quad (100)$$

oraz

$$\sqrt{n} Q_1^* - i Q_2 = 0. \quad (100')$$

Związek (100) możemy napisać w postaci:

$$\sqrt{n} Q_1 + Q_2^* = 0. \quad (100'')$$

Jeżeli weźmiemy pod uwagę, że według użytych przez nas oznaczeń,

$$\sqrt{n^*} = \sqrt{-n} = i \sqrt{n},$$

to okazuje się, że związek (100'') jest sprzężony ze związkiem (100'), a więc wynika z tego ostatniego. Wystarczy zatem rozpatrywać tylko związek (100'). Wynika zeń, że

$$Q_2 = -i \sqrt{n} Q_1^*, \quad (101)$$

lub

$$Q_2 = -\sqrt{n^*} Q_1^*. \quad (101')$$

Ponieważ stałe Q_1 i Q_2 są naogół zespolone, związek (101') przedstawia w istocie dwa niezależne od siebie związki między stałymi. Dwa związki te otrzymamy (pomijając stały czynnik), o ile położymy kolejno $Q_1 = 1$ i $Q_1 = i$. Znajdziemy wówczas w pierwszym przypadku

$$Q_2 = -\sqrt{n^*}, \quad (102)$$

w drugim zaś

$$Q_2 = i \sqrt{n^*} = \sqrt{n}. \quad (102')$$

Z rozważań powyższych wynika, że w przypadku $mc > \frac{W - eV}{c} > -mc$ odpowiadające warunkom zagadnienia funkcje u i v możemy napisać w postaci:

$$\begin{aligned} u_1 &= B \{ D_n(z) - \sqrt{n^*} D_{-n-1}(iz) \}, \\ v_1 &= B^* \{ D_{n^*}(z^*) - \sqrt{n} D_{-n^*-1}(-iz^*) \}, \end{aligned} \quad (103)$$

lub też w postaci

$$\begin{aligned} u_2 &= C \{ D_n(z) - \sqrt[n]{n} D_{-n-1}(iz) \}, \\ v_2 &= C^* \{ D_{n^*}(z^*) + \sqrt[n^*]{n^*} D_{-n^*-1}(-iz^*) \}. \end{aligned} \quad (103')$$

Zatem funkcję falową, odpowiadającą w tym przypadku równaniu (18), możemy napisać w postaci:

$$\begin{aligned} f_1(x) &= L(u_1 + v_1) + M(u_2 + v_2), \\ f_4(x) &= L(u_1 - v_1) + M(u_2 - v_2), \end{aligned} \quad (104)$$

co zupełnie nie przesądza podporządkowania całek u_1, v_1 oraz u_2, v_2 falam padającej i odbitej. Możemy naprz. przypisać funkcję u_1, v_1 fali padającej, zaś u_2, v_2 fali odbitej; wówczas $\frac{M}{L}$ gra rolę wprowadzonego przez nas poprzednio θ . O ile w dalszym ciągu rozważań okazałoby się, że $\left| \frac{M}{L} \right| > 1$, znaczyłoby to, że nasze podporządkowanie należy odwrócić, a zatem funkcję u_2, v_2 przypisać fali padającej, zaś u_1, v_1 fali odbitej. Wówczas θ byłoby równe $\frac{L}{M}$ i jego wartość bezwzględna byłaby mniejsza od jedności, tak jak być powinno.

W równaniach (78) i (79) po podstawieniu liczbowych wartości e, c, m i h okazuje się, że wyraz $\frac{2\pi i e F}{h c}$ jest rzędu $4 \cdot 10^7 F$, wyraz zaś $\frac{4\pi^2}{h^2} \left[\left(\frac{W - e F x}{c} \right)^2 - m^2 c^2 \right]$ rzędu $2 \cdot 10^{10} \frac{v^2}{c^2}$. Widzimy zatem, że o ile $\frac{v}{c} \gg \frac{1}{2F \cdot 10^6}$,

$$\frac{v}{c} \gg \frac{1}{2F \cdot 10^6}, \quad (105)$$

wówczas możemy zaniedbać $\frac{2\pi i e F}{h c}$ wobec $\frac{4\pi^2}{h^2} \left[\left(\frac{W - e F x}{c} \right)^2 - m^2 c^2 \right]$.

Warunek (105) nie jest spełniony jedynie w bezpośredniej bliskości płaszczyzn $x = X_1$ oraz $x = X_2$, dla których $\frac{W - e F x}{c} = mc$, względnie $\frac{W - e F x}{c} = -mc$.¹⁾

W pierwszym z rozpatrywanych przez nas na str. 232 przypadków warunek (105) jest stale spełniony o ile potencjał hamujący nie jest zbyt bliski potencjału przyspieszającego. Poza tem w przypadku tym, o ile początkowa energia kinetyczna elektronów nie jest zbyt wielka (nie przekracza paru tysięcy woltów) możemy z dużym przybliżeniem zaniedbać $f_1(x)$ wobec $f_4(x)$ [$f_1(x)$ nie wynosi wówczas więcej nad 3% do 4% $f_4(x)$] i wówczas $u = f_4(x)$, zaś równanie (78) wyznacza nam bezpośrednio funkcję $f_4(x)$.

¹⁾ Nie bierzemy tu pod uwagę przypadków, gdy mamy do czynienia z bardzo powolnymi elektronami i bardzo silnymi polami elektrostatycznymi.

Z tym samym stopniem przybliżenia mamy wówczas:

$$\begin{aligned} \frac{4n^2}{h^2} \left[\left(\frac{W - eFx}{c} \right)^2 - m^2 c^2 \right] &= \frac{4n^2}{h^2} \left(\frac{W - eFx}{c} - mc \right) \left(\frac{W - eFx}{c} + mc \right) = \\ &= \frac{8n^2 m}{h^2} (E - eFx) \end{aligned}$$

i wobec tego równanie (78) przybiera zwykłą Schrödingerowską postać

$$\frac{d^2 f_{\pm}(x)}{dx^2} + \frac{8n^2 m}{h^2} (E - eFx) f_{\pm}(x) = 0, \quad (106)$$

rozpatrywaną już przez nas poprzednio.¹⁾ Analogicznie, wyrażenie (39) na gęstość prądu sprowadza się wówczas, jak już wiemy, również do postaci Schrödingerowskiej. Widzimy zatem, że dla niezbyt wielkich prędkości elektronu możemy w przypadku pierwszym korzystać z dużym stopniem przybliżenia z wyników otrzymanych poprzednio.

Przypadek drugi (str. 232) nie jest specjalnie interesujący fizycznie, gdyż wówczas współczynnik odbicia Φ jest stale równy jedności; zmianie ulegać może jedynie różnica faz fali padającej i odbitej. Nie będziemy też wobec tego rozpatrywać szczegółowiej tego przypadku.

Zasadnicza różnica w porównaniu z wynikami, otrzymanymi poprzednio występuje dopiero w przypadku trzecim; wobec tego rozpatrzmy jeszcze nieco szczegółowiej otrzymane przez nas w tym przypadku wyniki.

Funkcje $f_1(x)$ i $f_4(x)$ wyraziliśmy zapomocą funkcji parabolicznego cylindra. Te ostatnie jednak, ze względu na swą skomplikowaną zależność funkcyjną od x nie nadają się do dalszych rozważań; postaramy się wobec tego zastąpić je przez wyrażenia przybliżone, przyczem wystarczy ograniczyć się do dużych wartości bezwzględnych argumentu z . Jak łatwo zauważyć, założenie takie nie wystarcza jedynie dla wartości x , położonych

w bezpośrednim sąsiedztwie $x = \frac{W}{eF}$.

W rozważanym przez nas przypadku nie możemy stosować dla niezbyt wielkich wartości x zwykłych wzorów asymptotycznych dla funkcji parabolicznego cylindra ze względu na bardzo wielką wartość bezwzględną parametru n . Na mocy naszych poprzednich definicji mamy zależność

$$\frac{z}{\sqrt{n}} = \frac{1}{2} \frac{W - eFx}{mc^2},$$

a więc wartość bezwzględna argumentu jest rzędu pierwiastka kwadratowego z wartości bezwzględnej parametru. Wzory asymptotyczne dla tego

¹⁾ S. Szczeniowski, loc. cit.

przypadku zostały podane przez Watsona¹⁾, lecz tylko dla takich wartości n , których część rzeczywista jest dodatnia; tu nie możemy ich stosować, gdyż nasze n jest czysto urojone. Należałoby zatem potrzebne nam wzory specjalnie w tym celu wyprowadzić, co możnaby zrobić, wychodząc z wyrażeń, dających $D_n(z)$ w postaci całki w obszarze zespolonym. Metoda ta jednak wymagałaby długich i uciążliwych rachunków. Dla naszych celów wystarczy uproszczona metoda, użyta w analogicznym przypadku przez Sexla²⁾, która pozwala określić postać wyrażenia asymptotycznego, przyczem jednak wyrażenie to jest pomnożone przez nieokreśloną stałą.

W celu znalezienia wspomnianych wyrażeń asymptotycznych wyjdziemy z równania (81) i zastąpimy w niem u przez

$$e^{\int g dz}$$

Mamy wówczas

$$\frac{d^2 u}{dz^2} = (g' + g^2) e^{\int g dz}; \quad (106)$$

w pierwszym przybliżeniu możemy uważać g' za wielkość małą wobec g , tak, jak to się często czyni przy rozważaniach, dotyczących równania falowego Schrödingera. Równanie (81) przybiera wówczas postać:

$$\frac{dg}{dz} + g^2 + n + \frac{1}{2} - \frac{z^2}{4} = 0. \quad (107)$$

Rozwińmy g w szereg, pisząc:

$$g = g_0 + g_1 + g_2 + \dots, \quad (108)$$

przyczem zakładamy, że g_1 jest małe wobec g , g_2 małe wobec g_1 i t. d. Ograniczając się do pierwszego przybliżenia, znajdujemy:

$$\frac{dg_0}{dz} + g_0^2 + 2g_0g_1 + n + \frac{1}{2} - \frac{1}{4}z^2 = 0, \quad (109)$$

skąd, grupując wyrazy odpowiednich rzędów wielkości, mamy:

$$g_0^2 + n - \frac{1}{4}z^2 = 0. \quad (110)$$

oraz

$$g_0' + 2g_0g_1 + \frac{1}{2} = 0. \quad (111)$$

Wynika stąd, że

$$g_0 = \pm \sqrt{\frac{z^2}{4} - n}, \quad (112)$$

¹⁾ G. N. Watson, Proc. London Math. Soc. (2), XVII, 116—148, 1919.

²⁾ T. Sexl, ZS. für Phys., 56, 72, 1929.

zaś

$$g_1 = -\frac{I}{4g_0} - \frac{I}{2} \frac{g_0'}{g_0}, \quad (II3)$$

skąd ostatecznie

$$u = K e^{\int g_0 dz} = \int \frac{dz}{4g_0} = \frac{I}{2} \int \frac{dg_0}{g_0} = \frac{K}{V} e^{\int g_0 dz} = \int \frac{dz}{4g_0} \quad (II4)$$

Według poprzednio wprowadzonych oznaczeń:

$$\frac{z^2}{4} - n = -\frac{i \pi c}{h e F} \left[\left(\frac{W - e F x}{c} \right)^2 - m^2 c^2 \right] \quad (II5)$$

i

$$dz = -\frac{2 \pi e F}{h c} \sqrt{-\frac{i h c}{\pi e F}} dx. \quad (II6)$$

Wobec tego zatem ostatecznie:

$$u = \frac{K_1}{\sqrt{\pm \sqrt{\left(\frac{W - e F x}{c} \right)^2 - m^2 c^2}}} \cdot e^{\int \pm \frac{2 \pi i}{h} \sqrt{\left(\frac{W - e F x}{h} \right)^2 - m^2 c^2} dx} + \frac{e F}{2 c} \int \pm \frac{dx}{\sqrt{\left(\frac{W - e F x}{c} \right)^2 - m^2 c^2}} \quad (II7)$$

Aby rozstrzygnąć sprawę przyporządkowania znaków + i - falam padającej i odbitej, obliczymy gęstość prądu w dodatnim kierunku osi x , która odpowiada wyrażeniu (II7). Na podstawie wyrażenia (II7) znajdujemy z łatwością (ponieważ, jak się przekonamy niżej, wyrażenie na v posiada ten sam charakter wykładniczy), że w przybliżeniu:

$$S_x \cong -2 \frac{h c^2 e}{4 \pi i (W - e F x)} \cdot \left(\pm \frac{2 \pi i}{h} \right) \cdot \sqrt{\left(\frac{W - e F x}{c} \right)^2 - m^2 c^2} = \pm \frac{e c^2}{W - e F x} \sqrt{\left(\frac{W - e F x}{c} \right)^2 - m^2 c^2}. \quad (II8)$$

Wynika stąd, że w obszarze, gdzie $\frac{W - e F x}{c} < m c$, znak + odpowiada fali odbitej, czyli na podstawie naszych poprzednich rozważań funkcji $D_n(z)$. W obszarze natomiast, gdzie $\frac{W - e F x}{c} > m c$, tej samej fali odbitej należy

przyporządkować znak $-$. Wobec tego zatem fali padającej przyporządkujemy w obszarze $\frac{W - eFx}{c} < -mc$ funkcję sprzężoną:

$$v = \frac{K_I^*}{\sqrt{\left(\frac{W - eFx}{c}\right)^2 - m^2 c^2}} \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h} \int \sqrt{\left(\frac{W - eFx}{c}\right)^2 - m^2 c^2} dx} + \frac{eF}{2c} \int \frac{dx}{\sqrt{\left(\frac{W - eFx}{c}\right)^2 - m^2 c^2}}, \quad (\text{II9})$$

zaś w obszarze $\frac{W - eFx}{c} > mc$, funkcję:

$$v = \frac{-i K_I^*}{\sqrt{\left(\frac{W - eFx}{c}\right)^2 - m^2 c^2}} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h} \int \sqrt{\left(\frac{W - eFx}{c}\right)^2 - m^2 c^2} dx} - \frac{eF}{2c} \int \frac{dx}{\sqrt{\left(\frac{W - eFx}{c}\right)^2 - m^2 c^2}}. \quad (\text{II9}')$$

Fali odbitej przyporządkowaliśmy w obszarze $\frac{W - eFx}{c} < -mc$ funkcję

$u = \frac{K}{\sqrt{g_0}} e^{\int g_0 dz} - \int \frac{dz}{4g_0}$, gdzie g_0 zostało wzięte ze znakiem $+$. Odpowiednią funkcję v możemy wyliczyć z łatwością na podstawie równania (87). W pierwszym przybliżeniu znajdujemy

$$v = -\left(\frac{2g_0 + z}{2\sqrt{n}}\right) u. \quad (\text{I20})$$

Wobec tego fali padającej przyporządkowujemy ostatecznie w obszarze $\frac{W - eFx}{c} < -mc$ funkcję:

$$v = \frac{K^*}{\sqrt{g_0^*}} \cdot e^{\int g_0^* dz^*} - \int \frac{dz^*}{4g_0^*} \quad (\text{I21})$$

i

$$u = -\left(\frac{2g_0^* + z^*}{2\sqrt{n^*}}\right) v, \quad (\text{I22})$$

przyczem g_0 należy brać ze znakiem $+$; w obszarze $\frac{W - eFx}{c} > mc$ należałoby natomiast brać znak $-$.

Ostatecznie zatem otrzymujemy następujące wyrażenia przybliżone na Diracowskie funkcje falowe w obszarze $\frac{W - eFx}{c} < -mc$:

$$f_1(x) = \frac{K^*}{\sqrt{g_o^*}} \left(\frac{2\sqrt{n^*} - 2g_o^* - z^*}{2\sqrt{n^*}} \right) \cdot e^{\int g_o^* dz^*} - \int \frac{dz^*}{4g_o^*}, \quad (123)$$

oraz

$$f_4(x) = \frac{-K^*}{\sqrt{g_o^*}} \left(\frac{2\sqrt{n^*} + 2g_o^* + z^*}{2\sqrt{n^*}} \right) \cdot e^{\int g_o^* dz^*} - \int \frac{dz^*}{4g_o^*} \quad (124)$$

dla fali padającej, zaś

$$\overline{f_1(x)} = \frac{K}{\sqrt{g_o}} \left(\frac{2\sqrt{n} - 2g_o - z}{2\sqrt{n}} \right) \cdot e^{\int g_o dz} - \int \frac{dz}{4g_o} \quad (125)$$

i

$$\overline{f_4(x)} = \frac{K}{\sqrt{g_o}} \left(\frac{2\sqrt{n} + 2g_o + z}{2\sqrt{n}} \right) \cdot e^{\int g_o dz} - \int \frac{dz}{4g_o} \quad (126)$$

dla fali odbitej.

Podstawiając znalezione poprzednio wartości g_o^* i z^* znajdujemy ze względu na przeprowadzoną już wyżej dyskusję, że dla fali padającej w obszarze $\frac{W - eFx}{c} < -mc$:

$$\begin{aligned} f_4(x) = & -K_I^* \sqrt{\frac{W - eFx + mc^2}{W - eFx - mc^2}} \left[\sqrt{\frac{W - eFx}{c} - mc} - \right. \\ & \left. - \sqrt{-\left(\frac{W - eFx}{c} + mc\right)} \right] \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h} \int \sqrt{\left(\frac{W - eFx}{c}\right)^2 - m^2 c^2} dx} + \\ & + \frac{eF}{2c} \int \frac{dx}{\sqrt{\left(\frac{W - eFx}{c}\right)^2 - m^2 c^2}}, \end{aligned} \quad (127)$$

zaś w obszarze $\frac{W - eFx}{c} > mc$:

$$\begin{aligned} f_4(x) = & iK_I^* \sqrt{\frac{W - eFx + mc^2}{W - eFx - mc^2}} \left[\sqrt{\frac{W - eFx}{c} + mc} - \right. \\ & \left. - \sqrt{\frac{W - eFx}{c} - mc} \right] \cdot e^{\frac{2\pi i}{h} \int \sqrt{\left(\frac{W - eFx}{c}\right)^2 - m^2 c^2} dx} - \\ & - \frac{eF}{2c} \int \frac{dx}{\sqrt{\left(\frac{W - eFx}{c}\right)^2 - m^2 c^2}}. \end{aligned} \quad (127')$$

Dla powolnych elektronów związek (127') przechodzi, jak wynika z wzoru 106 w znaleziony w poprzedniej pracy związek 1),

$$\psi = A (ak)^{\frac{1}{3}} \sqrt{I - \frac{x}{a}} H_{\frac{1}{2}}^{(2)} \left[\frac{2}{3} ak \left(\sqrt{I - \frac{x}{a}} \right)^3 \right] \sim A \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{I}{\sqrt{ak}} \frac{e^{i \frac{5\pi}{12}}}{\sqrt{E - eFx}} \times \\ \times e^{-\frac{2\pi i}{h} \left[\frac{2m(E - eFx)}{3m eF} \right]^{\frac{3}{2}}} \quad (128)$$

wynika stąd, że stała K_I^* jest postaci:

$$K_I^* = \varrho e^{-\frac{i\pi}{12}} \quad (129)$$

gdzie ϱ jest liczbą rzeczywistą.

Na podstawie wzorów (51), (58) i (64) możemy, posługując się zależnościami (127) i (127') obliczyć przybliżone wartości współczynników θ i Φ . Dla $\frac{W - eFx}{c} < -mc$ znajdujemy po prostych przeróbkach algebraicznych:

$$\theta = \frac{h}{2\pi i} \frac{m e F}{4 \bar{p}^3} e^{-i\chi_1} \quad (130)$$

gdzie dla uproszczenia wprowadzono oznaczenie

$$\chi_1 = + \frac{4\pi}{h} \int \sqrt{\left(\frac{W - eFx}{c} \right)^2 - m^2 c^2} dx + \frac{\pi}{6}, \quad (x = X), \quad (131)$$

zaś

$$\bar{p} = - \sqrt{\left(\frac{W - eFx}{c} \right)^2 - m^2 c^2}, \quad (132)$$

na podstawie związku (17).

Analogicznie, wzór (58) po podstawieniu zależności (127') i odpowiedniej zależności dla fali odbitej prowadzi do związku

$$\bar{p} \cdot \frac{v_e^{(d)} - v_r^{(d)}}{v_e^{(d)} + v_r^{(d)}} = \frac{\bar{p} + \frac{h}{2\pi i} \frac{m e F}{2 \bar{p}^2} - \bar{p} \theta e^{-i\chi_0}}{1 + \theta e^{-i\chi_0}}; \quad (133)$$

$$\left[\chi_0 = \frac{4\pi}{h} \int \sqrt{\left(\frac{W - eFx}{c} \right)^2 - m^2 c^2} dx + \frac{5\pi}{6}; (x=0) \right]$$

1) S. Szczeniowski, loc. cit.

Ponieważ wartości bezwzględne θ i $\frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{m e F}{2 \bar{p}^3}$ zbliżają się do jedności tylko dla nadzwyczaj silnych natężeń pola elektrycznego F oraz dla bardzo małych wartości bezwzględnych p i \bar{p} , z wzoru (133) wynika, że wartość bezwzględna $\frac{v_r^{(4)}}{v_e^{(4)}}$ jest naogół mała. Możemy zatem wzór ten napisać w postaci

$$I - \frac{2 v_r^{(4)}}{v_e^{(4)}} = I + \frac{h}{2\pi i} \frac{m e F}{2 \bar{p}^3} - 2 \theta e^{-i \chi_0} \quad (134)$$

skąd

$$\frac{v_r^{(4)}}{v_e^{(4)}} = -\frac{h}{2\pi i} \frac{m e F}{4 \bar{p}^3} + \theta e^{-i \chi_0} = -\frac{h}{2\pi i} \frac{m e F}{4} \left(\frac{1}{\bar{p}^3} + \frac{1}{\bar{p}^3} e^{i Z} \right), \quad (135)$$

gdzie

$$Z = -(\chi_0 + \chi_1 - \pi) = -\frac{4\pi}{h} \left[\int_V \sqrt{\left(\frac{W - e F x}{c} \right)^2 - m^2 c^2} dx + \int_V \sqrt{\left(\frac{W - e F x}{c} \right)^2 - m^2 c^2} dx \right]. \quad (136)$$

$x = X$ $x = 0$

Ostatecznie zatem:

$$\Phi = \frac{h^2}{64 \pi^2} m^2 e^2 F^2 \left(\frac{1}{\bar{p}^6} + \frac{1}{\bar{p}^6} + \frac{2 \cos Z}{\bar{p}^3 \bar{p}^3} \right). \quad (137)$$

Wynika stąd, że Φ osiąga wartości, zbliżające się do jedności tylko dla bardzo silnych natężeń pola elektrycznego, lub też gdy wartości bezwzględne p albo \bar{p} są bardzo małe. Ostatni warunek oznacza, że mamy do czynienia z elektronami o bardzo małej prędkości początkowej, albo też, że w obszarze $\frac{W - e F X}{c} < -m c$ bierzemy pod uwagę takie wartości X , dla których stosunek $\frac{W - e F X}{-m c^2}$ jest bardzo bliski jedności.

Ze zmianą wartości X , p , \bar{p} i F wartość Φ , jak wynika z wzoru (137), przechodzi naogół przez maxima i minima, które odpowiadają interferencji fal elektronowych, odbitych od płaszczyzn granicznych $x = X$ i $x = 0$. Sprawę tę omawialiśmy już szczegółowo w pracy poprzedniej¹⁾, to też nie będziemy tu do niej powracać.

W przypadku, gdy możemy zaniedbać $\frac{1}{\bar{p}}$ wobec $\frac{1}{p}$, wzór (137) może być napisany w postaci

$$\Phi = \frac{h^2 m^2 e^2 F^2}{64 \pi^2 \bar{p}^6}, \quad (137')$$

¹⁾ S. Szczeniowski, loc. cit.

lub też w przybliżeniu

$$\Phi = \frac{h^2 e^2 F^2}{64 \pi^2 m^4 v^6}, \quad (137'')$$

co po podstawieniu wartości liczbowych stałych daje nam:

$$\Phi = 2,9 \cdot 10^{-28} \cdot \left(\frac{v}{c}\right)^6 \quad (138)$$

Widzimy stąd, że np. dla elektronów, dla których $\frac{v}{c}$ jest rzędu 10^{-1} osiągamy przy bardzo wysokich potencjalach hamujących wartości Φ zbliżone do jedności dopiero dla F rzędu $10^{11} \frac{\text{woltów}}{\text{cm}}$; z tak silnymi polami możemy mieć do czynienia tylko we wnętrzu jąder atomów. Dla elektronów o mniejszej prędkości początkowej wystarczyłyby odpowiednie słabsze natężenia pola. Dla dowolnych wartości p i \bar{p} wzór (137) prowadzi do ogólnego wniosku, że tem większa ilość elektronów przenika poprzez naszą warstwę pola, im słabsze jest natężenie tego pola. Dla wartości $|\bar{p}|$ rzędu p wzór (138) przestaje być słuszny. W miarę zmniejszania się $|\bar{p}|$ wartość Φ rośnie, dążąc do jedności, gdy $|\bar{p}|$ zbliża się do zera.

Z wzoru (130) możemy wywnioskować, że dla $X \rightarrow \infty$ mamy $\theta = 0$. Dla przypadku tego zatem mamy $F(x) = f(x)$ (p. wzór (70)), a więc na podstawie wzoru (133), również

$$\Phi = \frac{h^2 e^2 m^2 F^2}{64 \pi^2 \bar{p}^6}. \quad (137')$$

I w tym zatem przypadku im słabsze jest pole, tem mniej elektronów ulega odbiciu na płaszczyźnie granicznej.

Dla bardzo silnych natężeń pola elektrycznego mamy dokładniej

$$\Phi = \frac{h^2 m^2 e^2 F^2}{64 \pi^2 \bar{p}^6 + h^2 m^2 e^2 F^2}, \quad (139)$$

wynika stąd, że dla $F \rightarrow \infty$ mamy $\Phi = 1$.

Wyniki, otrzymane wyżej, które dotyczą przechodzenia elektronów poprzez warstwę pola elektrostatycznego w przypadku, gdy potencjał hamujący $V > V_0 + \frac{2mc^2}{e}$ są w bezpośrednim związku z przyjęciem możliwości istnienia stanów elektronu o ujemnej energii całkowitej, gdyż w obszarze $\frac{W - eFx}{c} < -mc$ mamy właśnie do czynienia z elektronami o ujemnej energii. W jednej ze swych ostatnich prac Dirac¹⁾ próbuje usunąć trudności, związane z przyjęciem istnienia takich stanów i jednocześnie

¹⁾ P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, 126, 360, 1930.

wytłumaczyć istnienie protonów. Zakłada on mianowicie, że elektronów istnieje tak dużo, iż prawie wszystkie stany możliwe o energii ujemnej, których ilość na mocy zasady Pauliego jest ograniczona, są już obsadzone, z wyjątkiem tylko niewielkiej ich liczby. Te niewypełnione przez elektrony stany o energii ujemnej zachowują się pod względem dynamicznym jak cząsteczki o naboju dodatnim, to też Dirac poprostu identyfikuje protony z temi nieobsadzonymi przez elektrony stanami o energii ujemnej. Dirac nie podaje bliższego wytłumaczenia faktu, że masa protonu jest 1846 razy większa od masy elektronu, przypuszcza jednak, że ta nierówność mas dałaby się uzasadnić przez dokładne uwzględnienie w rachunkach asymetrii we wzajemnych oddziaływaniach pomiędzy sobą dla elektronów i protonów; asymetria ta wynika z różnicy pomiędzy ilością elektronów a protonów we wszechświecie.

Jednakże, jak wykazał niedawno Oppenheimer¹⁾, z założeń Diraca wynikałoby, że w przypadku, gdy gęstość protonów w pewnej objętości jest tego rzędu, co w zwykłej materji, czas ich życia byłby za ledwie rzędu 10^{-9} sekundy, co jest oczywiście niemożliwe. Coprawda rachunki Oppenheimera nie są całkiem konsekwentne, gdyż nie uwzględnia on różnicy mas elektronu i protonu oraz wzajemnych oddziaływań elektronów i protonów, lecz w każdym razie wynik przez niego otrzymany wzbudza pewne wątpliwości co do słuszności hipotezy Diraca. Być może lepszym wyjściem byłaby hipoteza Oppenheimera, który zakłada istnienie dwu odmiennych rodzajów naboju elementarnych, ujemnego i dodatniego, które posiadają różne masy; istnienie stanów o energii ujemnej dla tych dwu rodzajów cząsteczek byłoby wykluczone przez zakaz Pauliego. Sprawa ta jednak nie wydaje się jeszcze dzisiaj ostatecznie rozwiązaną.

Co się tyczy sprawy wyjaśnienia faktu istnienia trwałych jąder zawierających elektrony wobec wyników, otrzymanych przez Kleina oraz w pracy niniejszej, to Kudar²⁾, który się zajmował tem zagadnieniem, podaje model jądra, dla którego przechodzenie elektronów przez barjery potencjału rozpatrywanego tutaj typu nie nastęrcza trudności, gdyż budowa jądra i promieniowanie β wyjaśnione są z nieco innego punktu widzenia, niż wprowadzony przez Gamaowa. Wydaje się zatem, że istnienie jąder, zawierających elektrony nie stanowiłoby argumentu przeciw możliwości przechodzenia elektronów do obszaru o ujemnej energii.

O ile jednak staniemy na wspomnianym już punkcie widzenia, przyjmującym istnienie niezależne od siebie dwu odrębnych typów cząsteczek elementarnych, elektronów i protonów i wykluczmy całko-

¹⁾ J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. 35, 939, 1930.

²⁾ J. Kudar, ZS. für Phys. 60, 168—180, 1930.

wicie na mocy zasady Pauliego możliwość przechodzenia tych cząsteczek do stanów o energii ujemnej, przypuszczając, że wszystkie te stany są już obsadzone, wówczas oczywiście elektrony nie mogłyby wogóle znajdować się w obszarze $W - eFx < 0$ i zatem dla $\frac{W - eFx}{c} < -mc$ mielibyśmy stale całkowite odbicie elektronów oraz $\Phi = 1$.

Część pracy niniejszej była wykonana w Ryerson Laboratory, University of Chicago, gdzie pobyt mój był umożliwiony dzięki stypendjum, przyznanemu mi przez Rockefeller Foundation, za które pragnę wyrazić jej podziękowanie.

Rękopis otrzymany dn. 25 sierpnia 1930.

A. Przeboriski.

O subtilnej budowie pasm pochłaniania selenu.

Sur la structure fine des bandes d'absorption de la vapeur de sélénium.

Sommaire.

Après avoir étudié la structure fine des bandes d'absorption de la vapeur de tellure¹⁾, l'auteur a examiné celle des bandes d'absorption de la vapeur de sélénium. Les appareils dont s'est servi l'auteur étaient, en général, les mêmes que les appareils dont il s'est servi dans ses expériences sur le tellure.

Les photographies obtenues montrent deux systèmes réguliers de raies: l'un dans la région de $22137,90 \text{ cm}^{-1}$ à $22168,37 \text{ cm}^{-1}$, l'autre dans la région de $21735,12 \text{ cm}^{-1}$ à $21770,24 \text{ cm}^{-1}$. L'auteur a évalué la convergence des raies dans les bandes en se servant des mesures de M. Kessel²⁾ sur les doublets principaux dans les séries de résonance du Se_2 , excitées: l'une par la raie du mercure 4358 \AA , l'autre par la raie du mercure 4046 \AA ; certaines raisons font croire que le doublet excité par la raie du mercure 4358 \AA appartient à la bande ayant la tête $\nu = 23062$, trouvée par Mlle Moraczewska³⁾, et le doublet excité par la raie du mercure 4046 \AA appartient à la bande ayant la tête $\nu = 24870 \text{ cm}^{-1}$.

Ensuite l'auteur a évalué par la méthode connue le moment d'inertie de la molécule Se_2 . Il a constaté aussi que dans la région $4000 - 4700 \text{ \AA}$ les bandes d'absorption du sélénium qui possèdent une structure fine, du moins celles qui ne sont pas trop faibles, appartiennent aux molécules diatomiques Se_2 . Il a évalué en outre la distance entre les atomes de cette molécule. Comme dans le cas du tellure, cette distance est à peu près égale

1) A. Przeboriski, ZS. f. Phys. 63, 280, 1930.

2) Ces résultats ont été communiqués aimablement à l'auteur par M. Kessel.

3) M. Moraczewska, ZS. f. Phys. 62, 270, 1930.

à la distance entre deux atomes voisins, évaluée aux rayons X dans le réseau cristallin du sélénium solide. Il a observé enfin, comme dans le cas du tellure, outre l'existence des bandes normales qui possèdent leurs têtes du côté des petites longueurs d'onde, l'existence probable de bandes ayant leurs têtes du côté opposé. On trouve les bandes de ce genre aussi sur les photographies obtenues par Mlle M o r a c z e w s k a au moyen d'un spectrographe à petite dispersion dans la région 2140 — 2250 \AA .

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 13 octobre 1930.

Pasma pochłaniania pary selenu były początkowo zbadane przez Diestelmeiera, Evansa i Antonoffa, Foxa i Dobbie'go¹⁾. Później obszerniejsze badania były przeprowadzone przez Rosena²⁾. Wreszcie, w roku 1929, Moraczewska znalazła nowe układy pasm w nadfiolecie, które poprzednio były znane tylko częściowo w widmie fluorescencji.

Wszystkie te badania nie dotyczyły jednak subtelnej budowy pasm. Wobec tego po zbadaniu subtelnej budowy pasm pochłaniania telluru przystąpiłem do analogicznych badań z selenem. A priori można było przypuszczać, że cząsteczka dwuatomowa selenu posiada moment bezwładności o wiele mniejszy od momentu cząsteczki Te_2 . Okoliczność ta powinna, jak wiadomo, sprzyjać zmniejszeniu się ilości intensywnych prążków w danym pasmie. Wobec tego należałoby się spodziewać, iż średnie odległości pomiędzy intensywnymi prążkami w pasmach selenu nie powinny być o wiele większe od odpowiednich odległości między intensywnymi prążkami telluru.

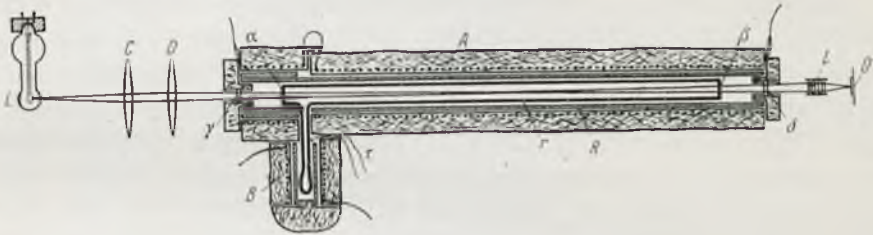
Wiadomo, iż dla homeopolarnych cząsteczek zdarza się często, że natężenia prążków podlegają dużym wahaniom w zależności od kwantu rotacyjnego. Dla tlenu, jak wiadomo, brak nawet co drugiego prążka. W swoich badaniach nad tellurem zauważyłem znaczne wahania natężeń, lecz tam zjawisko komplikuje się dzięki jakimś czynnikom wtórnym. Dla siarki Henri przyjmował, że prążki istnieją dla wszyst-

¹⁾ F. Diestelmeier, ZS. f. wiss. Photogr., 15, 18; E. J. Evans and G. N. Antonoff, Astrophys. Journ. 34, (11), 277; J. J. Fox and J. J. Dobbie, Proc. Roy. Soc. 98, 147, 1920.

²⁾ B. Rosen, ZS. f. Phys. 43, 69, 1927.

kich kwantów rotacyjnych, ale nasuwają się wątpliwości, czy otrzymana przez niego odległość między atomami w cząsteczce S_2 , równa około $0,7 \cdot 10^{-8}$ cm, nie jest zbyt mała wobec odpowiedniej odległości dla O_2 , równej $1,20 \cdot 10^{-8}$ cm, i czy nie jest to spowodowane tem, że właściwie i dla siarki powinien mieć miejsce analogiczny stosunek natężeń, jak i dla tlenu. Moje badania subtelnej budowy pasm Se_2 wskazują, jak zobaczymy niżej, że natężenia prążków podlegają wahaniom, tak, że co drugi jest znacznie słabszy, lub może nawet, praktycznie biorąc, całkiem znika. Lecz nad tem zastanowimy się później.

Przechodzimy do opisu aparatury, używanej przy badaniach.



Rys. 1.

W głównych zarysach aparatura ta była podobna do używanej przeze mnie przy badaniach pasm telluru¹⁾. Teraz jednak musiałem używać w głównej części rury absorbcyjnej r wyższych temperatur, przekraczających nieraz $1000^{\circ}C$. Wobec tego uważałem za stosowne wprowadzić pewne zmiany w aparaturze. Wszystkie części metalowe były wykonane tym razem z żelaza, nawet oprawy do okienek kwarcowych γ i δ , zamykających piec elektryczny A . Temperaturę w A wyznaczałem zapomocą termoelementu. Aby możliwie dokładnie wyznaczać temperaturę w dolnym końcu odgałęzienia rury kwarcowej, w małym piecu B , zawierającym to odgałęzienie, urządzone były na odpowiedniej wysokości dwa otwory, do których można było wkładać termometr kwarcowy z rtęcią, który umożliwiał mierzenie temperatury do $750^{\circ}C$. Aby uniknąć bezpośredniego zetknięcia rury absorbcyjnej z rurą żelazną, co przy wysokiej temperaturze byłoby bardzo niepożądane, na rurę absorbcyjną r nałożone były dwa dęte kółka kwarcowe, które opierały się o rurę metalową R . Dla większej trwałości pieca elektrycznego użyto tym razem, jako drutu ogrzewającego, trzech równoległych grubych drutów o oporze $1 \Omega/m$ każdy. Poza tem cała aparatura była taka sama, jak przy badaniach subtelnej budowy pasm telluru²⁾. Upzednie przygotowywanie selenu było również podobne do przygotowania telluru we wspomnianej pracy.

¹⁾ Rysunek ten podaje aparaturę, używaną przez autora przy badaniach telluru.

²⁾ A. Przeborski, ZS. f Phys. 63, 280, 1930.

Za dziedzinę najwygodniejszą do badań uważałem dziedzinę widzialną 4000—4700 Å. Tu mogłem posługiwać się tym samym spektrografem Jobin et Yvon ze szklanymi pryzmatami. Wskutek większej dyspersji w dziedzinie krótkofalowej warunki były teraz pod tym względem dogodniejsze, niż poprzednio przy badaniach pasm telluru, lecz zato ekspozycje o wiele dłuższe.

Przechodzimy do rozpatrzenia wpływu temperatury i ciśnienia na pasma selenu. Wiadomo, że przy względnie niskiej temperaturze 500—600° C i dość znacznem ciśnieniu cząsteczki selenu mają skłonność do kojarzenia się, tworząc bardziej skomplikowane kompleksy ¹⁾.

Badania, dotyczące wpływu temperatury, dały następujące wyniki.

Przy temperaturach w wielkim piecu *A* około 600° C przy stopniowym ogrzewaniu małego pieca, w dziedzinie koło 4400 Å początkowo nie zachodzi absorbcja, później zaś, przy większem rozgrzaniu, występuje tło ciągłe. Przy temperaturach pieca *B*, odpowiadających specjalnie dobranemu ciśnieniu, w najlepszym razie widać, poza tłem ciągłym, przy wspomnianej temperaturze 600° C w wielkim piecu (w dziedzinie 4000 Å) tylko bardzo słabą absorbcję nieciągłą. Przy ciśnieniach większych występuje tylko pochłanianie ciągłe. Wskazuje to na fakt, że przy tych warunkach absorbcja w tej dziedzinie, wywołana przez skomplikowane cząsteczki selenu, góruje nad absorbcją cząsteczek dwuatomowych. Możliwe, że odgrywa tu rolę okoliczność, iż absorbcja w tej dziedzinie widmowej, wywołana przez cząsteczki dwuatomowe, wywoływana jest tylko przez cząsteczki o dużych kwantach oscylacyjnych, jak to wynika z tablic Rosena ²⁾. Przy wspomnianej temperaturze w dużym piecu i temperaturze w małym piecu około 530° C para selenu staje się gęstociemnoczerwona, co wskazuje na to, że złożone cząsteczki pochłaniają światło nawet długofalowe. Widmo tego pochłaniania wydaje się ciągłym, co zgadza się z wynikami Henriego dla siarki; mianowicie Henri znalazł, że złożone cząsteczki siarki dają widmo pochłaniania ciągłe, bez jakichkolwiek śladów budowy. Przy temperaturach 800° C w dużym piecu i odpowiednio dobranem ciśnieniu daje się otrzymać w dziedzinie około 4400 Å widmo pasmowe, posiadające subtelną budowę. Najlepsze wyniki otrzymuje się przy ciśnieniu, odpowiadającym temperaturze dolnego pieca 420—440° C. Jest rzeczą możliwą, że i przy nieco wyższych temperaturach w małym piecu można otrzymać też nie gorszy wynik, lecz wtedy wzrasta czas ekspozycji, co powoduje rozmycie zdjęć i oprócz tego zachodzi wtedy większe nagromadzenie się prążków.

Im dalej idziemy w stronę długofalową, tem większe potrzebne jest ciśnienie, a wobec tego, dla uniknięcia większej ilości skomplikowanych

¹⁾ M. Moraczewska, ZS. f. Phys. 62, 270, 1930.

²⁾ B. Rosen ZS. f. Phys. 43, 69, 1927.

cząsteczek, potrzebna jest wyższa temperatura w dużym piecu. W dziedzinie około 4600 \AA dobrze udają się zdjęcia przy temperaturze w piecu λ około 1000°C i około $460\text{--}470^\circ \text{C}$ w małym.

W dziedzinie względnie krótkofalowej, poniżej 4300 \AA , wystarczają niższe temperatury w dużym piecu (jakieś $650\text{--}700^\circ \text{C}$), przy temperaturze w małym piecu około 410°C , lecz w dziedzinie tej zachodzi zbyt wielkie nagromadzenie pasm i prążków.

Konieczność używania wysokich temperatur w dużej rurze niezmiernie komplikuje pracę, gdyż powoduje bardzo prędkie zmatowienie okienek kwarcowych. Jest rzeczą możliwą, że racjonalne byłoby zastosowanie rur porcelanowych zamiast metalowych.

Przechodzimy do rozpatrzenia subtelnej budowy pasm, które przynajmniej częściowo udało się rozszczepić.

Zdjęcia fotograficzne wskazały rozszczepienie w dziedzinie od $22137,90$ do $22168,37 \text{ cm}^{-1}$ i w dziedzinie od $21735,12$ do $21770,24 \text{ cm}^{-1}$. Lepiej udało się rozszczepienie w pierwszej z tych dziedzin.

Na pierwszy rzut oka zdjęcia fotograficzne tych dziedzin wskazują na szereg jakgdyby powtarzających się regularnie kompleksów. Przy uważniejszym badaniu widać, że te „kompleksy“ składają się każdy z dwóch prążków (nieraz jednak jeden z prążków „dwójki“ jest zbyt słaby). Możliwe, że i każdy z prążków dwójki posiada subtelną budowę. Udaje się wyznaczyć do kilkunastu kolejnych kompleksów. Przy wyznaczaniu zbieżności prążków w pasmach wogóle przyjmowałem środek każdego kompleksu za jeden prążek. Przyпускаjąc, że ma miejsce następujące zjawisko: widoczne są prążki gałęzi P i R , z których każdy składa się, jak to ma miejsce dla tlenu, z dwójki. Intensywne są prążki, odpowiadające co drugiemu kwantowi rotacyjnemu. W całości, przy niezbyt wielkiej dyspersji, otrzymują się na zdjęciach fotograficznych pewne wypadkowe dla P i R . Ponieważ naogół prążki P nie polowią dokładnie odległości dwóch sąsiednich prążków R , więc przy pobieżnym badaniu klisz można zauważyć tylko łączną wypadkową P i R . Takie dwie sąsiednie wypadkowe odpowiadają różnicy o dwa kwanty rotacyjne. Wypadkowe te są właśnie wspomnianymi kompleksami. Nie będę wchodził w szczegóły pomiarów, zaznaczę tylko, że dla telluru prążki na kliszach wypadają o wiele ostrzej. Na różnicę w budowie pasm Te_2 i Se_2 , poza innymi czynnikami, wpływa prawdopodobnie inny stosunek natężeń prążków, odpowiadających dwóm sąsiednim kwantom rotacyjnym, inne położenie prążków P względem R i wreszcie może jeszcze inna szerokość dwójek właściwych. Muszę jeszcze zaznaczyć, że na zdjęciach pasm telluru nieraz również mogłem zauważyć bardzo wąskie dwójki, których jednak nie zbadałem dokładnie.

Przechodzimy teraz do obliczenia zbieżności prążków w pasmach. Przy obliczaniu zbieżności we wspomnianej, lepiej rozszczepionej dzie-

dzinie od 22137,90 do 22168,37 cm^{-1} , przyjmowałem, że liczby falowe wspomnianych wypadkowych mogą być dane przez wzór przybliżony:

$$v = A - Cn^2, \quad (I)$$

przyczem $n = m + \alpha$, gdzie m jest kwantem rotacyjnym, a α odpowiednią stałą. (Ponieważ przyjmowałem, że kwant rotacyjny zmienia się co 2, zatem i n powinno się zmieniać co 2).

Tablica I.

Długości fal λ i liczby falowe v układu prążków dziedziny widmowej 22 137,90—22 168,37 cm^{-1} .

Zmierzone			Obliczone		
λ	v	Δv	n	v	Δv
4517,09	22 137,90	3,29	48,86	22 137,90	2,86
4516,47	22 141,19	2,89	46,86	22 140,76	2,75
4515,88	22 144,08	2,65	44,86	22 143,51	2,64
4515,34	22 146,73	2,65	42,86	22 146,15	2,51
4514,80	22 149,38	1,91	40,86	22 148,66	2,39
4514,41	22 151,29	2,75	38,86	22 151,05	2,27
4513,97	22 153,94	1,55	36,86	22 153,32	2,15
4513,55	22 155,49	2,63	34,86	22 155,47	2,03
4513,02	22 158,12	1,07	32,86	22 157,50	1,91
4512,80	22 159,19	1,44	30,86	22 159,41	1,80
4512,51	22 160,63	1,45	28,86	22 161,21	1,67
4512,12	22 162,08	1,87	26,86	22 162,88	1,55
4511,83	22 163,95	1,33	24,86	22 164,43	1,43
4511,56	22 165,28	1,55	22,86	22 165,86	1,31
4511,25	22 166,83	1,54	20,86	22 167,17	1,20
4510,94	22 168,37		18,86	22 168,37	

Do obliczenia C brałem w dziedzinie od 22 137,90 do 22 168,37 cm^{-1} prążki: pierwszy $v = 22 168,37$, ósmy $v = 22 158,12$ i dziewiąty $v = 22 155,49$, szesnasty $v = 22 137,90$ (tabl. I). W ten sposób otrzymałem $C = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Z liczb falowych tych prążków moglibyśmy otrzymać też wielkość A , równą liczbie falowej odpowiedniej głowicy. Pomiaru głowicy, przeprowadzone przez Moraczewską¹⁾, są zbyt mało dokładne, żeby można było dokładniej ustosunkować do nich liczbę falową tej głowicy. W każdym razie widzimy, że i układ prążków od 22 137,90 do 22 168,37 cm^{-1} leży blisko

¹⁾ M. Moraczewska, ZS. f. Phys. 62. 270, 1930.

głowicy, mniej więcej tam, gdzie na fotografiach przy małej dyspersji znajduje się jasne miejsce w pobliżu głowicy. Lepiej daje się ustosunkować do pomiarów *M o r a c z e w s k i e j* układ od 21 735,12 do 21 770,24 cm^{-1} .

Tablica II.

Długości fal λ i liczby falowe ν układu prążków dziedziny widmowej 21 735,12—21 770,24 pasma o głowicy $\nu=21\ 805\ \text{cm}^{-1}$.

Zmierzone			Obliczone		
λ	ν	$\Delta \nu$	n	ν	$\Delta \nu$
4600,85	21 735,12	2,93	67,86	21 735,12	4,06
4600,23	21 738,05	3,95	65,86	21 739,18	3,94
4599,39	21 742,00	3,35	63,86	21 743,12	3,81
4598,68	21 745,35	4,86	61,86	21 746,93	3,70
4597,68	21 750,16	4,07	59,86	21 750,63	3,57
4596,92	21 754,23	3,80	57,86	21 754,20	3,45
4596,80	21 758,03	3,64	55,86	21 757,65	3,33
4595,23	21 761,67	3,04	53,86	21 760,98	3,21
4594,65	21 764,76	2,46	51,86	21 764,19	3,09
4594,07	21 767,17	3,07	49,86	21 767,28	2,96
4593,43	21 770,24		47,86	21 770,24	

Tu średnie odległości są większe, dlatego też większa jest odległość układu od odpowiedniej głowicy, i oczywiście niedokładności pomiarów odgrywają tu mniejszą rolę. Bezpośrednie obliczenia zbieżności w układzie prążków 21 735,12 do 21 770,24 cm^{-1} mogą być zrobione mniej dokładnie, ze względu na to, że występują tu niejednakowe natężenia w „dwójkach“. Ta okoliczność powoduje przesunięcie się wypadkowej. Jednak *C*, wyznaczone bezpośrednio z liczb falowych wypadkowych: pierwszej $\nu=21\ 770,24$, średniej $\nu=21\ 754,23$ i ostatniej $\nu=21\ 735,12$ nie różni się zbytnio od *C* poprzednio znalezionej i wynosi około $1,5 \cdot 10^{-2}\ \text{cm}^{-1}$. Otrzymana zbieżność odpowiada przypuszczeniu, że układ należy do pasma o głowicy o liczbie falowej $\nu=21\ 805\ \text{cm}^{-1}$, wyznaczonej przez *M o r a c z e w s k ą* ¹⁾. Biorąc to pod uwagę, możemy dokładniej wyznaczyć *C* z wartości ν tej głowicy i pierwszego i ostatniego prążka naszego układu. W ten sposób znajdujemy znowu tę samą wartość *C*. Oczywiście, że przy wspomnianych warunkach, dotyczących ilości prążków w układzie i względnie małej dokładności w pomiarach ν głowic *M o r a c z e w s k i e j*, dokładność *C* może być

¹⁾ *M. M o r a c z e w s k a*, ZS. f. Phys. 62, 270, 1930.

znaczna tylko przypadkowo. (Tembardziej, że mogą zachodzić odchylenia prążków od normalnego, jak to ma miejsce np. dla O_2). Przymyślnie dokładniejszą wartością dla C jest $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Otrzymane tu C znaleziono przy przypuszczeniu, że dla sąsiednich prążków wypadkowych kwant rotacyjny różni się o 2. Przypuszczenie, że dla tych prążków kwant rotacyjny różni się o 1, jest bardzo mało prawdopodobne; otrzymalibyśmy wtedy C zbyt wielkie. Dalej wynikałoby z rozkładu natężeń, że moment bezwładności jest zbyt mały. (Oczywiście, Henri dla siarki otrzymał bardzo mały moment bezwładności, ale o tem już wspominałem).

Przechodzimy do obliczenia momentu bezwładności cząsteczki Se_2 . Zbieżności w różnych pasmach tego samego układu nie powinny się różnić zbyt. Możemy dlatego przyjąć w przybliżeniu, że zbieżność w pasmach, odpowiadających serjom rezonansowym, wzbudzonym przez prążki rtęciowe 4359 \AA i 4046 \AA odpowiada poprzednio znalezionemu $C = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$.

W. Kessel¹⁾ znalazł dwie serje dwójek: jedną dla serji rezonansowej selenu, wzbudzonej przez prążek rtęciowy 4359 \AA , drugą dla serji rezonansowej, wzbudzonej przez prążek rtęciowy 4046 \AA . Odległość Δ w pierwszej serji dwójek wynosi 29 cm^{-1} , w drugiej 34 cm^{-1} . W każdej z tych seryj prążek, pokrywający się z prążkiem rtęciowym, jest bardziej krótkofalowy. Biorąc pod uwagę położenia głowic różnych pasm, natężenia pasm i niektóre inne okoliczności, przypuszczam, że pierwsza serja dwójek należy do pasma o głowicy $\nu = 23\ 062 \text{ cm}^{-1}$, znalezionej przez Moraczewską, druga do pasma o głowicy $\nu = 24\ 870 \text{ cm}^{-1}$, znalezionej przez Roseną.

Stąd i z poprzednio znalezionej wartości na C w znany sposób otrzymujemy wielkość B spółczynnika w przybliżonym wzorze:

$$\nu = A + 2Bm - Cm^2$$

na liczbę falową prążków w pasmie. Znajdujemy mianowicie $B = 0,077 \text{ cm}^{-1}$. Dalej w znany sposób otrzymujemy moment bezwładności cząsteczki Se_2 w stanie normalnym:

$$J_{Se_2} = 3,54 \cdot 10^{-38} \text{ gr cm}^2$$

oraz odległość d_{Se_2} pomiędzy atomami w cząsteczce Se_2 w stanie normalnym:

$$d_{Se_2} = 2,35 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Znaleziona tu d_{Se_2} równa się odległości pomiędzy dwoma najbliższymi atomami w siatce krystalicznej selenu w stanie stałym, znalezionej przy pomocy metody rentgenowskiej.

Muszę jeszcze zaznaczyć, że podobnie, jak dla telluru, mogłem zauważyć na fotografiach, oprócz głowic normalnych, znajdujących się po stronie krótkofalowej pasm, jeszcze jakgdyby granice pasm o głowicach od strony długofalowej. Zdjęcia Moraczewskiej o małej dyspersji w dzie-

¹⁾ Wyniki te p. Kessel uprzejmie zakomunikował autorowi przed ich publikacją.

dzinie 2140—2250 Å wskazują, że tam głowice takie odgrywają poważną rolę.

Streszczenie.

1. Znalaziono dwa układy prążków pochłaniania selenu: jeden w dziedzinie widmowej od 22 137,90 do 22 168,37 cm^{-1} , drugi w dziedzinie od 21 735,12 do 21 770 cm^{-1} . Obliczono zbieżności tych układów.

2. Stwierdzono, że w dziedzinie 4000—4700 Å pasma pochłaniania selenu, posiadające subtelną budowę, co najmniej te, które nie są za słabe, należą do cząsteczek dwuatomowych.

3. Obliczono moment bezwładności cząsteczki Se_2 .

Panu Profesorowi D-rowni Stefanowi Pieńkowskiemu składam podziękowanie za kierownictwo i rady, których mi udzielał.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 13 października 1930.

Marja Kaczyńska.

O selektywnem wzbudzeniu pasma OH w obszarze świecenia opóźnionego w powietrzu i o świeceniu opóźnionem dwutlenku węgla.

Über die selektive Anregung der OH -Bande beim Luftnachleuchten und über das Nachleuchten des Kohlendioxyds.

Zusammenfassung.

Wenn man der Luft, die das Nachleuchten emittiert, Wasserdampf zumischt, so tritt im Spektrum des Nachleuchtens neben dem bekannten kontinuierlichen Spektrum die ultraviolette OH -Bande 3064 \AA auf.

Im Gebiete des Nachleuchtens sind also die Wasserdampfmoleküle dissoziiert: $H_2O \rightleftharpoons H + OH$, überdies wird die OH -Molekel angeregt, was die Emission der Bande 3064 \AA zur Folge hat.

In dem OH -Bandensystem sind nach Heurlinger zwei Gruppen zu je drei doppelten Zweigen zu unterscheiden:

$$P_1^k, Q_1^k, R_1^k, \quad P_2^k, Q_2^k, R_2^k, \quad \text{wo } k = 1, 2.$$

In der elektrischen Entladung ist die Intensität dieser zwei Bandengruppen von gleicher Grössenordnung, in der nachleuchtenden Luftmasse dagegen wird merklich nur die Gruppe P_2, Q_2, R_2 angeregt. Es folgt hieraus, dass die Nachleuchterregung in gewissem Grade selektiv ist.

Die nähere Untersuchung zeigt noch weitergehende Differenzen, betreffend die Änderung der relativen Intensitäten der Linien der Gruppe P_2, Q_2, R_2 bei elektrischer Anregung in der Entladungsröhre und in der Luftmasse, die das Nachleuchten emittiert. Es zeigen dies sehr deutlich die Mikrophotogramme (fig. 1), die für die OH -Bande: erstens bei elektrischer Entladung (a) und zweitens im Gebiet des Luftnachleuchtens (b) erhalten wurden.

Die Selektivität der Anregung, sowie die Intensitätsschwankungen deuten darauf hin, dass die Anregung der OH -Bande eigentümlicher Art ist. Die Art und Weise dieser Anregung ist für die elementaren Umwandlungen, die im Gebiete des Luftnachleuchtens vorgehen, charakteristisch.

Der Verlauf der Anregung der OH -Bande bleibt unerklärt, das Auftreten dieser Bande lässt aber die Grösse der verfügbaren Energie abschätzen. Die Dissoziationsenergie der H_2O -Molekel beträgt, wie dies aus den Überlegungen von Wood und Gaviola folgt, 5,2 Volt, zur Anregung der Bande 3064 Å wird die Energie von 4,04 Volt benötigt.

Da die Anregung dieser Bande am wahrscheinlichsten gleichzeitig mit der Dissoziation der H_2O -Molekel stattfindet, muss die Energie, die zugeführt wird, nicht kleiner als 9,24 Volt sein.

Der Versuch, andere Moleküle, die in das Gebiet des Luftnachleuchtens eingeführt wurden anzuregen, ergab positive Resultate im Falle von CO_2 .

Wie die späteren Untersuchungen zeigten, emittiert auch reines CO_2 ein Nachleuchten, dessen Spektrum im sichtbaren Gebiete liegt und von dem durch elektrische Entladung erregten CO_2 -Spektrum verschieden ist.

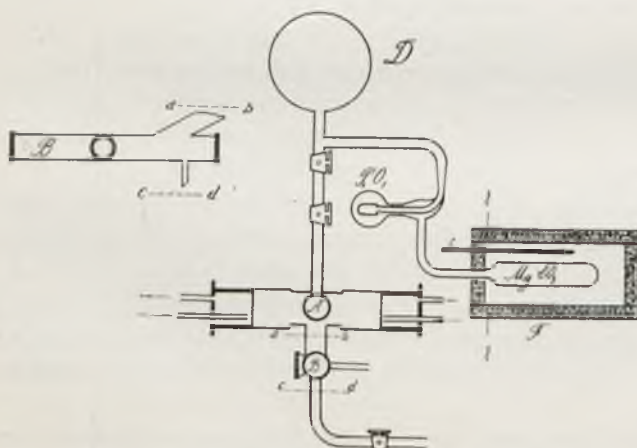
Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau.

Eingegangen am 15. Oktober 1930.

Badając spektroskopowo świecenie opóźnione powietrza M. Majewska otrzymała, oprócz znanego widma ciągłego w obszarze widzialnym, pasmo leżące w nadfiolecie, o którym stwierdziła, że nie pochodzi ono ani od światła rozproszonego zorzy dodatniej, ani też nie jest wzbudzone przez rozproszone promieniowanie zorzy jako fluorescencja; wzbudzenie jego jest zatem natury zderzeniowej.

Praca niniejsza została podjęta w celu bliższego zbadania tego pasma.

Świecenie opóźnione otrzymywałam w rurze siborowej, złożonej z rury wyladowań A i z rury obserwacyjnej B .



Rys. 1.

dyfundując do rury obserwacyjnej B poprzez rurę C , dają masę gazu świecącego o barwie żółto-zielonej.

Rura wyladowań była opatrzona mosiężnymi elektrodami, chłodzoną wodą, ponieważ chodziło o możliwość stosowania silnych wyladowań w celu zwiększenia natężenia świecenia opóźnionego.

Cząsteczki odkształcone w rurze wyladowań i będące nośnikami świecenia opóźnionego w powietrzu, dyfun-

Wylądowania były wzbudzane prądem przemiennym 50-okresowym z transformatora wysokiego napięcia.

Po wyhodowaniu rury, polegającym na przepompowywaniu przez nią powietrza przy jednoczesnym przepuszczaniu wylądowań w warunkach, odpowiadających występowaniu świecenia opóźnionego, sfotografowano widma samego świecenia opóźnionego i zorzy dodatkowo. Pracowano przy stałym przepływie powietrza przez aparaturę, wtedy bowiem świecenie posiadało największe natężenie. Powietrze przeprowadzano przez płóczkę z wodorotlenkiem sodu, oraz przez suszki z kwasem siarkowym i pięciotlenkiem fosforu¹⁾. Okazało się, iż szukane pasmo wystąpiło wyraźnie w widmie zorzy, a posiadało bardzo słabe natężenie w widmie świecenia opóźnionego.

Położenie pasma nasunęło przypuszczenie, iż może to być pasmo OH. W celu sprawdzenia czy tak jest istotnie, zwiększono ilość pary wodnej w powietrzu, co uskuteczcono przez przepuszczenie powietrza przez płóczkę, zawierającą wodę. W tym wypadku nie tylko w zorzy, ale i w świeceniu opóźnionem badane pasmo wystąpiło wyraźnie. Ponieważ chodzi tu o wzbudzenie pasma w obszarze świecenia opóźnionego, a więc poza linią wylądowań, należało zatem wprowadzić parę wodną wprost do rury obserwacyjnej, wypełnionej masą gazu świecącego. W tym celu do rury B dolutowano naczynko, zawierające wodę. Jednocześnie wprowadzano do rury wylądowań powietrze, do rury obserwacyjnej drobne ilości pary wodnej. Bez względu na to, czy dopuszczano parę wodną, czy nie — rura świeciła na całej długości, o ile tylko panowało odpowiednie ciśnienie (około 1 mm). Przy znacznie większych ilościach pary wodnej, świecenie stawało się mniej wyraźne i wreszcie gasło, wzmacniając się dopiero po zamknięciu kurka od pary wodnej i wprowadzeniu większej ilości powietrza.

Pomiary długości fali otrzymanego pasma, pozwoliły ustalić, że pasmo to istotnie należy do OH. Występowanie pasma 3064 Å w świeceniu opóźnionem zostało zaobserwowane i przez Lavin'a, Stewart'a oraz przez Kapla'n'a²⁾, lecz badacze ci, poza stwierdzeniem faktu wzbudzenia, bliżej tej sprawy nie omawiają.

W obszarze świecenia opóźnionego cząsteczki pary wodnej są zatem zdysocjowane, $H_2O \rightleftharpoons H + OH$, przyczem wychodząca z dysocjacji cząsteczka OH jest wzbudzona, w następstwie czego promieniuje pasmo 3064 Å. W pasmie tem Heurlinger³⁾ wyróżnia 2 grupy trzech podwójnych gałęzi: gdzie $k=1, 2$ (rys. 2).

$$P_1^k \quad Q_1^k \quad R_1^k \quad P_2^k \quad Q_2^k \quad R_2^k$$

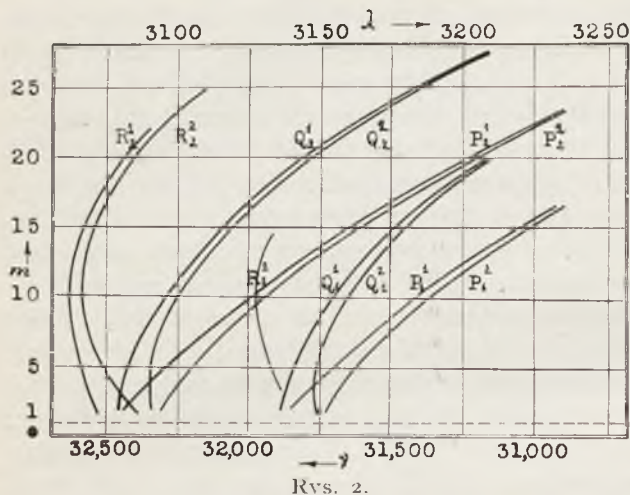
¹⁾ Wzmiankowane płóczki i suszki znajdowały się w aparaturze, przedstawionej na rys. 1, na miejscu rury z $MgCO_3$; rys. 1 przedstawia bowiem aparaturę, stosowaną przy badaniu świecenia opóźnionego w dwutlenku węgla.

²⁾ G. I. Lavin, Francis B. Stewart, Nature, 1929, p. 607.

J. Kaplan, Phys. Rev. 35, 600, 1930.

³⁾ Heurlinger, Diss.

Porównyując pasma otrzymane w zorzy i w świeceniu opóźnionem, stwierdzono, iż obie grupy wspomnianego pasma wykazują w wyładowaniu



Rys. 2.

rozkład natężeń pomiędzy prążkami tej samej grupy jest niejednakowy w przypadku wzbudzenia elektrycznego i wzbudzenia w obszarze świecenia opóźnionego; wykazują to najlepiej mikro-fotogramy *a* i *b* rys. 3, otrzymane dla tych samych pasm: *a*) w wyładowaniu elektrycznym, *b*) w obszarze świecenia opóźnionego.

Selektywność wzbudzenia, oraz zmiany w natężeniach wskazują na zupełnie swoisty sposób wzbudzenia tego pasma, charakterystyczny dla przemian elementarnych, zachodzących w obszarze świecenia opóźnionego w powietrzu. Sam fakt wzbudzenia tegoż pasma pozwala sądzić o wielkości rozporządzalnej energii.

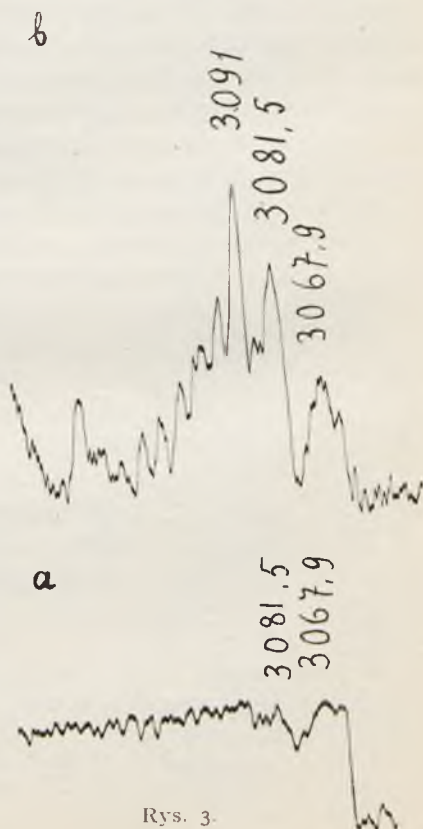
Do dysocjacji H_2O , jak to wynika z rozważań Wood'a i Gavioli¹⁾, potrzeba 5,2 V, do wzbudzenia pasma 3064 Å jest potrzebna energia 4,04 V,

¹⁾ Wood and Gaviola, Phil. Mag. 6, 1191, 1928.

elektrycznym natężenia tego samego rzędu, wzbudzone zaś w masie powietrza, dającego świecenie opóźnione, dają dostrzegalne natężenie tylko w grupie P_2 , Q_2 , R_2 .

Wynikałoby zatem, że wzbudzenie w świeceniu opóźnionem jest do pewnego stopnia selektywne.

Bliższa analiza wykazuje jeszcze dalej idące różnice, mianowicie:



Rys. 3.

a że najprawdopodobniej wzbudzenie zachodzi jednocześnie z dysocjacją, więc energia, jaka musi być dostarczona jest nie mniejsza niż 9,24 V.

Gdyby udało się przenieść energję nośników świecenia opóźnionego na jakieś cząsteczki czy atomy, wprowadzone do obszaru świecenia opóźnionego, które zdolne byłyby wypromieniować widmo bardziej krótkofalowe, można byłoby bardziej zbliżyć się do górnej granicy energii, jaka jest do rozporządzenia w masie gazu, dającego świecenie opóźnione.

Omawiana wyżej selektywność wzbudzenia nie jest przypadkiem odosobnionym, w świeceniu opóźnionem azotu również została stwierdzona selektywność wzbudzenia pasm azotowych¹⁾. Prawdopodobnie również w innych przypadkach świecenia opóźnionego tego rodzaju, jak w powietrzu i w azocie, wzbudzenie będzie posiadało charakter swoisty. W tym też celu zostały podjęte poszukiwania świecenia opóźnionego dwutlenku węgla.

Jeżeli przez rurę, wypełnioną dwutlenkiem węgla pod ciśnieniem około 2 mm przepuszczać wyładowania elektryczne, to po pewnym czasie w rurze obserwowanej, w jej części leżącej blisko rury wyładowań, można zaobserwować blade szaro-niebieskie świecenie. Po przerwaniu prądu świecenie to trwa czas jakiś w przeciwieństwie do zorzy, której świecenie zanika odrazu.

Rozciąłość, natężenie i czas trwania obserwowanego świecenia jest w ścisłym związku z przygotowaniem rury, polegającym na przepuszczaniu wyładowań oraz na przepłókiwaniu rury dwutlenkiem węgla. Przepłókiwanie polega na wprowadzaniu co pewien czas nowych ilości CO_2 i odpompowywaniu nadmiaru w celu osiągnięcia pożądanego ciśnienia. Podczas pracy konieczne było dalsze dodawanie dwutlenku węgla, bowiem ciśnienie dość szybko malało. Spadek ciśnienia możnaby objaśnić bądź adsorbacją, bądź tworzeniem się jakichś cząsteczek bardziej złożonych.

W miarę wzrostu ciśnienia w rurze, natężenie świecenia wzmacnia się, barwa jego staje się biało-niebieska, czas trwania i zasięg znacznie się zmniejsza. Przy wzbudzaniu prądem przemiennym z transformatora wysokiego napięcia, przy natężeniu osiagającym w obwodzie wtórnym wartość około 60 mA — zasięg nie przekraczał 40 cm, czas trwania dochodził najwyżej do 8 sek.

Widmo świecenia opóźnionego dwutlenku węgla zawarte jest w przedziale 4836 Å—3867 Å i przedstawia szereg pasm, o charakterze zupełnie innym, aniżeli pasma zorzy dodatniej: przedewszystkiem najintensywniejsze pasma zorzy dodatniej o krawędziach: 5610 Å, 5198 Å, 4835 Å, 4510 Å, 4393 Å, 4123 Å, w widmie świecenia opóźnionego nie występują zupełnie. We wszystkich wypadkach fakt niekompletności układu pasm odpowiada-

¹⁾ Cario und Kaplan, ZS. für Physik 58, 769, 1929.

jących wszelkim możliwym stanom cząsteczek, jest cechą charakterystyczną dla świecenia opóźnionego.

Streszczenie wyników:

1. Potwierdzono występowanie pasma 3064 \AA w obszarze świecenia opóźnionego w powietrzu.
2. Natężenie tego pasma wzrasta w miarę zwiększania ilości pary wodnej, wprowadzanej do obszaru świecenia opóźnionego poza obszarem wyładowań. Pomiar długości fali wykazały, iż pasmo to należy do OH .
3. Z 12 gałęzi pasma, jakie daje OH w tym obszarze widma, stwierdzono występowanie jedynie gałęzi P_2 , Q_2 , R_2 .
4. Rozkład natężeń pomiędzy różnymi gałęziami jest inny w pasmie OH wzbudzonem w świetle opóźnionem, aniżeli przy wzbudzeniu przez wyładowania elektryczne.
5. Otrzymano świecenie opóźnione dwutlenku węgla, o swoistem widmie, różnem od widma zorzy dodatniej.

Panu Prof. S. Pieńkowskiemu składam bardzo serdeczne podziękowania za cenne rady i wskazówki, jakich mi udzielał w ciągu całej pracy.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dnia 15 października 1930.

Czesław Ścisłowski.

Widma ramanowskie niektórych izomerów.

Die Ramanspektren einiger Isomere.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch gemacht, den eventuellen Einfluss der Masse der in den Benzolring substituierten Atomgruppen auf die Struktur des Ramanspektrums zu untersuchen; es wurden die Ramanspektren der Isomere von Chlortoluol, Chlornitrobenzol und Bromnitrobenzol miteinander verglichen.

Die benutzte Apparatur ist in der Abb. 1 dargestellt. Das die untersuchte Flüssigkeit enthaltende Quarzgefäß *R* war mittels einer dicken Röhre aus Siborglas *D* vor der Wirkung der chemisch aktiven ultravioletten Strahlen geschützt. Um die Temperatur regulieren zu können, wurde ein Wassermantel *C* benutzt. Die Lampe allein liefert so viel Wärme, dass sie bei den Versuchen mit den Chlornitrobenzolen, die leicht entzündlich sind, mittels eines Luftstroms aus der Düse *A* gekühlt werden musste.

Die Ergebnisse der Versuche sind in den Abb. 2 und 3 graphisch zusammengestellt, wo die Ramanverschiebungen für alle untersuchten Verbindungen in Skala der Wellenzahlen eingezeichnet wurden; die Länge der Striche deutet ungefähr die geschätzte Intensität an. Die entsprechenden Zahlenangaben wurden in den Tabellen I, II und III zusammengestellt.

In der Tabelle IV wurden die Wellenzahlen der vier einander entsprechenden Ramanlinien zusammengestellt; einige dieser Linien konnten, starken Absorption wegen, nicht beobachtet werden. Die Zahlen scheinen darauf zu weisen, dass die Vergrößerung der Masse der substituierten Atomgruppe die Wellenzahl der Ramanverschiebung im allgemein verkleinert, was auch mit den theoretischen Erwartungen im Einklang wäre.

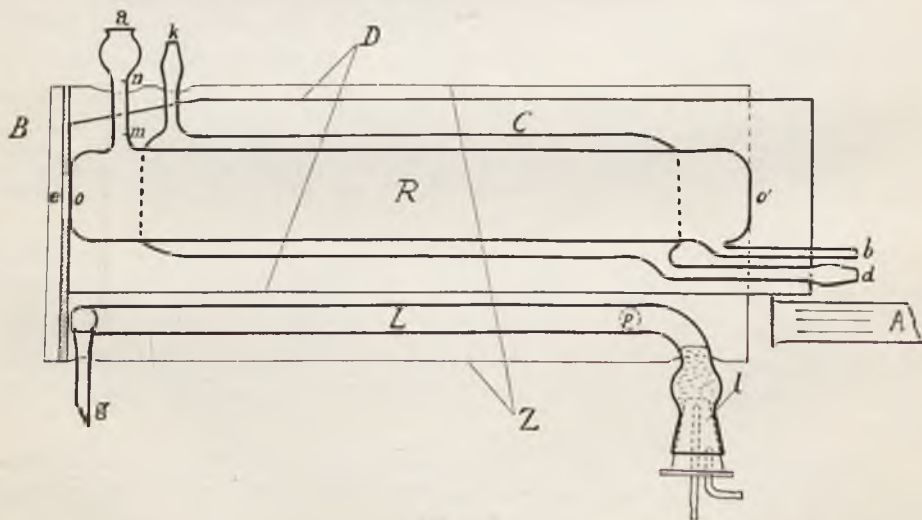
Die vorliegende Arbeit enthält aber zu wenig umfangreiches Material, damit weitergehende Schlüsse über diesen Einfluss erlaubt wären.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Eingegangen am 20. November 1930.

1. Wstęp. Prace W. Czapskiej¹⁾, A. Dadiou i K. Kohlrusch²⁾ oraz H. Młodzianowskiej³⁾ nad izomerami niektórych związków chemicznych wykazały, że widma ramanowskie trzech odmian izomerycznych tego samego związku chemicznego różnią się między sobą, chociaż mają dużo prążków wspólnych. Występują również prążki wspólne tylko dla dwu odmian izomerycznych, t. j. wspólne tylko dla orto i meta, orto i para, lub para i meta. W pracy niniejszej chodziło o zbadanie widm ramanowskich odmian izomerycznych chlorotoluolu, chloronitrobenzolu i bromonitrobenzolu. Związki te powstają z benzolu przez zastępowanie atomów wodorowych atomami innych pierwiastków lub grupami atomów, wprowadzającymi różne obciążenia pierścienia benzolowego; autor miał na celu zbadanie ewentualnego wpływu masy grupy podstawionej na budowę widma ramanowskiego.

2. Metoda doświadczalna. Przy otrzymywaniu fotografii widm ramanowskich wspomnianych wyżej związków chemicznych posługiwano się aparaturą przedstawioną na rys. 1.



Rys. 1.

¹⁾ Spr. i Pr. P. T. F. IV, 195, 1929.

²⁾ Sitzungsber. Ak. der Wiss. Wien, 138, 342, 1929; 138, 806, 1929.

³⁾ Spr. i Pr. P. T. F. V, 53, 1930.

Ciecz badana znajdowała się w naczynku kwarcowym walcowatym R o długości 22 cm, posiadającym okienka oo' i otoczonym chłodnicą C . Naczynko to wsunięte było do grubej rury szklanej (siborowej) D , chroniącej ciecz badaną od działania promieni nadfioletowych. Pod rurą znajdowała się lampa rtęciowa L w kształcie litery U konstrukcji prof. S. Pieńkowskiego, zaopatrzona w dwie elektrody metalowe l , chłodzone wodą oraz rurkę barometryczną g służącą do doprowadzania rtęci ze zbiornika i zapalania luku. Z boku odprowadzenie p prowadziło do pomp. Całość otoczona była zwierciadłem eliptycznym Z i od przodu ograniczona przesłonką B z otworem e o średnicy 2 cm. Wiązka światła, wychodząca przez otworek e , padała na jeszcze jedną przesłonkę metalową z otworem o średnicy 1,5 cm, przechodziła przez układ soczewek i zbierana była na szczelinie spektrografu szklanego o średniej dyspersji 14 \AA na mm. Ciecz wprowadzano przez rurkę a , odprowadzano zaś z naczynka przez rurkę b . Dzięki temu można było każdej chwili, bez naruszenia ustawienia układu optycznego, zmieniać ciecz badaną, jeśliby pod wpływem silnego światła oraz tlenu atmosfery mętniała lub zmieniała barwę. Aby uchronić substancję badaną, która w normalnych warunkach temperatury jest cieczą, od nadmiernego ogrzewania się ciepłem lampy, przepuszczano odprowadzeniami d i k chłodnicy strumień zimnej wody. Przy badaniu związków, będących w normalnych warunkach temperatury ciałami stałymi, należało ciało badane uprzednio roztopić, wlać do naczynka i utrzymywać je stale w stanie ciekłym, przepuszczając przez chłodnicę strumień gorącej wody. Przy badaniu chloronitrobenzolu, który jest związkiem łatwo zapalnym, należało uciec się do innego sposobu. Sama lampa daje tyle ciepła, że bez stosownego regulowania temperatury mogą nastąpić wybuchy cieczy badanej. Postąpiono zatem w tym wypadku w sposób następujący. Stopiony chloronitrobenzol nalewano do naczynka aż po kreskę m . Następnie obserwowano rozszerzanie się cieczy tej pod wpływem ciepła lampy. Gdy ciecz dochodziła do kreski n puszczano bezpośrednio na lampę strumień powietrza z chłodnicy powietrznej A . Po paru minutach ciecz powracała do poziomu m . Wylączano wtedy chłodnicę i włączano znów, gdy tylko ciecz dosięgała poziomu n . W ten sposób można było zapobiec dużym zmianom temperatury w samej cieczy. Analogiczną metodę zastosowano dla para bromonitrobenzolu, który topi się w temperaturze 125°C .

3. Wyniki.

a) *Chlorotoluol*. Związek ten, we wszystkich swych trzech odmianach izomerycznych, w normalnych warunkach temperatury, jest cieczą bezbarwną i przezroczystą. Ciecz badana musiała być zmieniana, wskutek szybkiego mętnienia, prawie co 15 minut. Mętnienie usuwano przez destylację. Otrzymane widma ramanowskie, przy naświetlaniu w ciągu 4 godzin, na

kliszach S. S. S. G e v a e r t a anti-halo, przedstawiały na słabem ciemnym tle szereg wyraźnych prążków ramanowskich, zawartych między 4916 i 4109 Å. Wyniki pomiarów tych klisz zebrane są w tablicy I. Podane długości fali znalezionych prążków, oraz ich liczby falowe $\nu = \frac{I}{\lambda}$ obliczone zostały przy pomocy wzoru H a r t m a n n a z uwzględnieniem poprawki dla próżni.

T a b l i c a I.

Orto-chlorotoluol					Meta-chlorotoluol					Para-chlorotoluol				
λ_R	ν_R	I	$\Delta \nu$	ν_{Hg}	λ_R	ν_R	I	$\Delta \nu$	ν_{Hg}	λ_R	ν_R	I	$\Delta \nu$	ν_{Hg}
4 685,4	21 342	3	1599	22 941	4 685,4	21 342	3	1599	22 941	4 685,4	21 342	3	1599	22 941
4 661,4	21 452	2	1409	22941 ³⁾										
4 639,7	21 553	2	1388	22 941	4 639,7	21 553	2	1388	22 941	4 639,7	21 553	2	1388	22 941
4 620,4	21 643	5	3066	24 709	4 620,4	21 643	5	3066	24 709	4 620,4	21 643	5	3066	24 709
4 603,7	21 721	3	1220	22 941	4 603,7	21 721	3	1220	22 941	4 603,7	21 721	3	1220	22 941
4 591,4	21 779	3	2930	24 709	4 591,4	21 779	3	2930	24 709	4 591,4	21 779	3	2930	24 709
					4 576,8	21 849	3	1092	22941 ¹⁾	4 576,8	21 849	5	1092	22941 ¹⁾
					4 570,1	21 881	6	1060	22 941					
4 568,5	21 889	6	1052	22 941										
4 517	22 138	4	803	22 941						4 517	22 138	2	803	22 941
4 494,5	22 249	5	692	22 941	4 494,5	22 249	5	692	22 941					
4 468,6	22 378	5	563	22 941						4 485,3	22 295	3	646	22 941
					4 460,3	22 420	2	521	22 941					
4 447,6	22 484	2	457	22 941										
					4 441,2	22 516	2	525	23041 ²⁾					
										4 433,3	22 556	3	385	22 941
										4 422	22 614	4	327	22 941
					4 408,4	22 683	4	258	22 941					
4 270,9	23 414	2	1295	24 709										
4 257,9	23 485	2	1224	24 709	4 257,9	23 485	2	1224	24 709	4 257,9	23 485	3	1224	24 709
					4 236,4	23 604	1	1105	24 709	4 236,4	23 604	5	1105	24 709
4 225,8	23 664	2	1045	24 709										
					4 219,9	23 697	6	1012	24 709					
					4 150	24 096	4	613	24 709	4 186,3	23 887	5	822	24 709

1) lub 24709; 2) lub 22941; 3) lub 24522.

W tablicy tej w kolumnie pierwszej umieszczone są długości fali prążków ramanowskich, w drugiej — ich liczby falowe. Trzecia kolumna daje pojęcie o ich natężeniu ocenianem na oko. W czwartej wyznaczono różnice między liczbami falowymi prążka rtęciowego wzbudzającego i prążków ramanowskich. Kolumna piąta wreszcie podaje liczbę falową prążka rtęciowego, wzbudzającego dany prążek ramanowski. W skali liczb falowych wyniki te podane są na rys. 2.



Rys. 2.

Jak widać z tablicy I i rys. 2, widma trzech odmian izomerycznych chlorotoluolu różnią się między sobą. Posiadają jednak sześć prążków wspólnych.

b) *Chloronitrobenzol*. Izomery związku tego są ciałami stałymi o punktach topliwości: $31^{\circ}C$ dla orto, 44° dla meta i 83° dla para. W stanie ciekłym związki te, łatwo zapalne, posiadają barwę zielonkawo-żółtawą, co przeszkadza występowaniu prążków ramanowskich w niebieskiej i fioletowej części widma; przy naświetlaniu dość szybko żółkły. Aby uniknąć absorpcji prążków ramanowskich położonych poniżej 4916 \AA , należało zmieniać dość często ciecz badaną. Otrzymane widma ramanowskie, przy sześciogodzinnym naświetleniu również na kliszach S. S. S. anti-halo, zawierały prążki ramanowskie podane w tablicy II.

Tablica II.

Orto-chloronitrobenzol					Meta-chloronitrobenzol					Para-chloronitrobenzol				
λ_R	ν_R	I	$\Delta \nu$	ν_{Hg}	λ_R	ν_R	I	$\Delta \nu$	ν_{Hg}	λ_R	ν_R	I	$\Delta \nu$	ν_{Hg}
					5 751,4	17 387	1	924	18 311	5 975,8	16 734	1	1577	18 311
					5 736,5	17 432	1	879	18 311					
5 731,8	17 447	1	864	18 311						5 731,8	17 447	1	864	18 311
5 704,6	17 529	1	782	18 311						5 704,6	17 529	1	782	18 311
5 689,5	17 576	2	735	18 311						5 689,5	17 576	4	735	18 311
										5 669,6	17 637	1	678	18 311
5 664,9	17 653	2	658	18 311	5 666,6	17 647	2	664	18 311					
5 652	17 693	5	618	18 311	5 652	17 693	2	618	18 311					
5 602,5	17 849	1	462	18 311										
					5 588,8	17 892	2	419	18 311					
5 579,6	17 922	1	389	18 311	5 579,6	17 922	2	389	18 311	5 579,6	17 922	2	389	18 311
					5 559,6	17 987	1	324	18 311					
5 525,8	18 096	3	215	18 311	5 525,8	18 096	2	215	18 311	5 525,8	18 096	2	215	18 311
					5 513,7	18 136	2	175	18 311					
5 504,8	18 165	3	146	18 311										
					5 498	18 188	1	123	18 311	5 498	18 188	3	123	18 311
5 422	18 443	1	1714	20157 ¹⁾										
4 680,8	21 364	1	1577	22 941	4 680,8	21 364	4	1577	22 941	4 680,8	21 364	3	1577	22 941
4 630,6	21 595	1	1346	22 941	4 630,6	21 595	6	1346	22 941	4 630,6	21 595	5	1346	22 941
					4 583,5	21 817	3	1224	23 041					
					4 558	21 939	3	1102	23 041					
					4 537	22 041	1	1000	23 041 ²⁾					
					4 504,7	22 199	1	742	22 941	4 581,3	21 827	3	1214	23 041 ²⁾

¹⁾ lub 20341; ²⁾ lub 22941.

Zwraca uwagę występowanie w widmie odmiany para prążka $5975,8 \text{ \AA}$ (o słabym natężeniu). Widmo rtęci go nie zawiera.

W skali liczb falowych wyniki przedstawione są na rys. 3. Widma trzech izomerów chloronitrobenzolu różnią się znacznie między sobą. Mamy tu tylko cztery prążki wspólne.



Rys. 3.

c) *Bromonitrobenzol*. Odmiany izomeryczne związku tego są ciałami stałymi o temperaturach topnienia: $41^{\circ}C$ dla orto, 56° dla meta i 125° dla para. Przy badaniu odmian orto i meta stan ciekły w naczynku utrzymywany był przez przepuszczanie przez chłodnicę strumienia gorącej wody ($90^{\circ}C$). Przy badaniu odmiany para chłodzono lampę strumieniem powietrza. Ciecze badane posiadają barwę cytrynowo-zielonkawą, przy czym odmiany orto i para bardzo silnie absorbują niebieska i fioletową część widma. Zwłaszcza odmiana para szybko przybiera barwę pomarańczową, co zmuszało do zmieniania cieczy co 10 minut. Odmiana meta nie pochłania wspomnianych wyżej dziedzin widma. Sześciogodzinny czas naświetlania wystarczał na otrzymanie wyraźnej fotografii widma ramanowskiego, przy użyciu klisz S. S. S. anti-halo. Wyniki pomiarów podane są w tablicy III.

Tablica III.

Orto-bromonitrobenzol					Meta-bromonitrobenzol					Para-bromonitrobenzol				
λ_R	ν_R	I	$I \nu$	$\nu_{H\eta}$	λ_R	ν_R	I	$I \nu$	$\nu_{H\eta}$	λ_R	ν_R	I	$I \nu$	$\nu_{H\eta}$
5 800,6	17 239	2	1072	18 311										
5 731,1	17 448	5	863	18 311						5 731,1	17 448	1	863	18 311
5 665,6	17 650	3	661	18 311										
					5 662,2	17 661	2	650	18 311	5 657,5	17 675	3	636	18 311
5 652,6	17 691	2	620	18 311										
					5 649,3	17 701	1	610	18 311	5 623,5	17 782	1	529	18 311
5 591,4	17 884	6	427	18 311						5 588,1	17 895	2	416	18 311
					5 582,7	17 912	3	399	18 311	5 572,1	17 946	1	365	18 311
										5 542,7	18 041	1	270	18 311
5 526	18 096	7	215	18 311	5 522,3	18 108	4	203	18 311	5 522,3	18 108	2	203	18 311
5 507,5	18 157	7	154	18 311	5 507,5	18 157	4	154	18 311					
					4 680,6	21 364	4	1577	22 941					
					4 669,8	21 414	3	1527	22 941					
					4 653,8	21 487	1	1454	22 941					
					4 630,9	21 594	7	1347	22 941					
					4 617,8	21 655	1	3054	24 709					
					4 581,6	21 826	4	1215	23 041					
					4 559,8	21 931	4	1010	22 941					

Porównyując przytoczone w tablicach: I, II, III, widma ramanowskie dla związków analogicznego typu budowy, lecz o różnych obciążeniach pierścienia benzolowego, a więc trzech badanych związków orto, trzech meta i trzech para, możemy stwierdzić, że daje się zauważyć pewien wpływ masy grupy podstawionej do pierścienia benzolowego na liczby falowe widma ramanowskiego. Z tablic powyższych wyjęto szereg przesunięć niektórych prążków ramanowskich badanych związków i zestawiono je odpowiednio w tablicy IV.

Tablica IV.

		A	B	C	D	
O r t o	Bromonitrobenzol . . .	—	661	—	—	I
	Chloronitrobenzol . . .	215	782	1346	1577	II
	Chlorotoluol	—	803	1388	1599	III
M e t a	Bromonitrobenzol . . .	203	—	—	1527	IV
	Chloronitrobenzol . . .	215	—	1346	1577	V
	Chlorotoluol	258	—	1388	1599	VI
P a r a	Bromonitrobenzol . . .	203	—	—	—	VII
	Chloronitrobenzol . . .	215	782	1346	1577	VIII
	Chlorotoluol	—	803	1388	1599	IX

W kolumnach pionowych umieszczone są przesunięcia prążka występującego w odmianach izomerycznych badanych związków. Prążki: AI, AIII, AIX, BIV, BV, BVI, BVII, CI, CIV, CVII, DI, DVII nie wystąpiły na skutek silnego pochłaniania ich przez ciecz badaną. Z całą pewnością można to powiedzieć o prążkach: CI, CIV, CVII, DI, DVII, powołując się na opis warunków pracy z bromonitrobenzolem. Obok kolumn A, B, C, D podane są wielkości przesunięć przy przejściu od jednego związku badanego do drugiego.

Jak można stąd wnioskować, zwiększenie masy grupy podstawionej do pierścienia benzolowego zdaje się naogół zmniejszać liczbę falową, a więc

i częstość drgań danego przesunięcia ramanowskiego; odpowiadałoby to zmniejszeniu szybkości drgań grupy we wnętrzu cząsteczki przy zwiększeniu jej masy. Wpływ ten zatem byłby taki, jakiego należałoby oczekiwać na podstawie analogij klasycznych.

Jednakże dane pracy niniejszej nie pozwalają na wyciągnięcie bardziej określonych wniosków co do charakteru tych wpływów.

Panu Profesorowi Dr. S. Pińkowskiemu składam serdeczne podziękowanie za udzielenie mi tematu oraz za rady i wskazówki, jakich mi nie szczędził w czasie wykonywania niniejszej pracy.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 20 listopada 1930.

S. Piñkowski.

O uporządkowaniu krystalitów celulozy w drzewie.

Sur l'orientation des cristallites de la cellulose du bois.

Sommaire.

On a étudié au moyen des rayons X la structure des couches du bois prises dans les différentes parties du tronc. Les couches de 0,5 mm d'épaisseur ont été découpées de façon à être irradiées soit (A) dans la direction de l'axe du tronc, soit (B) dans la direction de la tangente aux couches annuelles, soit (C) dans la direction de l'axe du tronc d'arbre. Par suite de faibles poids atomiques des composantes de bois il a été nécessaire de pousser les expositions jusqu'à 30^h, en faisant fonctionner les tubes sous 60 kV et 15—20 mA. Les rayons K de l'anticathode en Cu ont été monochromatisés par un filtrage par une feuille de Ni de 0,02 mm d'épaisseur. — Les couches (A) montrent la distribution uniforme des cristallites de la cellulose. Les couches (B) et (C) montrent, au contraire, les concentrations notables des intensités aux points particuliers des anneaux de Debye, indiquant ainsi l'arrangement des cristallites de cellulose autour de certaines directions privilégiées. Cependant aucune différence bien nette entre les couches (B) et (C) ne peut pas être décelée. Ce fait étant établi, on a étudié presque exclusivement les couches (C).

Le degré de dispersion des directions privilégiées, dépendant surtout de la structure fine de fibres de bois, s'est montré très différent selon le cas examiné.

L'examen des couches desséchées progressivement a montré que le degré de dispersion des directions paratropiques diminue à mesure que le dessèchement augmente; cette diminution reste toutefois relativement faible et ne peut pas amener des différences décrites plus loin.

Au moyen d'un appareil spécialement approprié au microphotomètre de Moll on a pu obtenir l'enregistrement des courbes de noircissement sur les différents anneaux de Debye-Scherrer dans les radio-

grammes. Fig. 1 montre cet arrangement suffisamment clairement. C'est au moyen de cet appareil qu'ont été obtenus les courbes représentées sur la fig. 3. Elles donnent la distribution de l'opacité sur l'anneaux de Debye-Scherrer, correspondant à la réflexion sur le plan (002) des cristallites de la cellulose d'une couche de bois de pin: a) non séché, b) séché pendant 14 jours à 60° C. La différence est très nette.

Les couches prises des années différentes (de 3 à 42) d'un même tronc ne montrent pas des différences caractéristiques dans le degré de dispersion de directions privilégiées des cristallites de cellulose.

Au contraire les différences considérables de cette dispersion ont été constatées dans l'étendu de la même couche annuelle dont les diverses parties sont d'épaisseur différente. Fig. 4 donne les radiogrammes de couches de pin: (a) de 0,7 mm et (b) de 4 mm d'épaisseur de la même couche annuelle. Fig. 6 donne les radiogrammes de l'orme de 1,5 mm et 4 mm d'épaisseur de la couche annuelle et fig. 7 celles de frêne d'épaisseur 0,8 mm et 4 mm. Ces photographies montrent les différences notables du degré de dispersion des directions privilégiées des cristallites de la cellulose. La dispersion est plus faible dans les couches annuelles minces chez le pin et dans les couches annuelles épaisses chez l'orme et le frêne. Les courbes microphotométriques se rapportant au bois de pin, fig. 5, et celui de frêne, fig. 8, montrent ces différences d'une façon particulièrement saisissante. La structure anatomique du bois indique que les parties montrant par leurs radiogrammes une dispersion plus faible possèdent beaucoup de cellules serrées, plus plates, à volume interne réduit et donnant du bois plus compact. Dans les parties moins compactes du bois les nombreuses cellules ont un volume interne plus grand. A cause de cette configuration des cellules on peut dire que dans le bois plus compact une plus grande partie de leurs parois est orientée parallèlement à l'axe, comparativement au bois moins compact. Cette remarque mise en parallèle avec les caractéristiques de l'arrangement des cristallites de la cellulose décelées par les radiogrammes conduit à une conclusion intéressante. Notamment, puisque le degré de dispersion de directions paratropiques diminue à mesure que le parallélisme des parois des cellules augmente, cela indique que les cristallites de la cellulose sont orientés par rapport à ces derniers. A la même conclusion conduit l'observation de la variation du degré d'orientation pendant le dessèchement du bois. Pendant le séchage les dimensions transversales des fibres diminuent beaucoup plus que leurs dimensions longitudinales et par conséquent le degré de parallélisme des parois des cellules augmente.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

1. Główny składnik drzewa, jakim jest celuloza, jest od wielu lat badany zapomocą promieni X .

Badania te wykazały, iż celulozy różnego pochodzenia stanowią zbiór krystalitów tej samej budowy, której znajomość dzięki coraz liczniejszym badaniom jest coraz dokładniejsza. Analiza rentgenowska naturalnych włókien wykazała ponadto, iż zbiory krystalitów celulozy są w nich częściowo uporządkowane.

Badania rentgenowskie budowy drzewa, jakie ostatnio prowadzę, wykazały pewne ciekawe właściwości, dotyczące stopnia tego uporządkowania.

Analiza zapomocą promieni $Röntgena$ dostarcza danych o subtelnej budowie drzewa. Anatomja tkanek drzewa dostarcza danych w innej zupełnie skali, tyjących się jego budowy; daje ona możliwość poznania układu cegiełek wyższego rzędu, jakimi są komórki.

Analiza zapomocą promieni X sięga głębiej, dając wskazania o układzie kryształów, których niezliczone szeregi wchodzą w skład jednej komórki.

Właściwości drzewa zależą tak od budowy anatomicznej, jak i od budowy subtelnej, analogicznie jak właściwości drutów lub blach metalowych zależą nie tylko od budowy samych kryształów, lecz i od stopnia ich uporządkowania.

2. W badaniach tych prześwietlałem warstewki drzewa o grubości 0,5 mm, wiązką promieni X , o średnicy 0,5 lub 1 mm, antykatory Cu . Promienie były otrzymywane bądź to zapomocą lampy metalowej jonowej, bądź to lampy $Coolidge'a$ pod napięciem 60 kV i przy prądzie 15—20 mA. Zapomocą blaszki Ni grubości 0,02 mm, użytej w charakterze filtru, monochromatyzowano wiązkę promieni X , w której więc istotnie czynnymi były tylko promienie $K\alpha Cu$.

Ze względu na słabą zdolność rozpraszania celulozy dla tych promieni, otrzymanie dobrze zaczernionych klisz wymagało naświetlań do 30 nieraz godzin¹⁾. Początkowo badałem płytki tak wykrawane, iż wiązka promieni X przechodziła bądź to w kierunku promienia pnia drzewa (A), bądź też w kierunku prostopadłym do promienia i do osi pnia (B), bądź wreszcie w kierunku osi pnia (C). Ponieważ jednak w przypadku C otrzymujemy pierścienie równomiernie zaczernione, wykazujące zatem zupełne nieuporządkowanie krystalitów, A i B zaś nie wykazują żadnych różnic, badano głównie płytki prześwietlane w kierunku promienia pnia.

3. O dyspersji pewnego kierunku uprzywilejowanego wnioskujemy z rozkładu natężeń promieniowania na odpowiednim pierścieniu $Debye'a-Scherrer'a$, co jest wyznaczone przez rozkład zaczernień. Wyzna-

¹⁾ Obecnie, w pracy p. *Schmidtówny*, czas ten został skrócony do 15 godzin.

czenie tego rozkładu przez pomiary fotometryczne może być uskutecznione zapomocą zwykłych mikrofotometrów, o ile zastosujemy specjalne komory do otrzymywania rentgenogramów. Jeśli mianowicie oś komory walcowatej leży na osi wiązki naświetlającej badany preparat, wówczas każdy stożek ugiętych promieni X pozostawia na kliszy ślad, który, po rozwinięciu kliszy, da linię prostą o różnym zaczerwieniu. Fotometrowanie może być wykonane z łatwością. Metoda ta jednak nie zawsze może być stosowana i przedstawia pewne niedogodności. Daleko prostszymi są rentgenogramy, otrzymywane na kliszach płaskich, ustawionych prostopadle do wiązki naświetlającej, co też jest zwykle stosowane. Do fotometrowania tak otrzymanych pierścieni zostało zbudowane odpowiednie urządzenie, dostosowane do mikrofotometru samopiszącego Moll'a.

Urządzenie to jest uwidocznione na rys. 1.



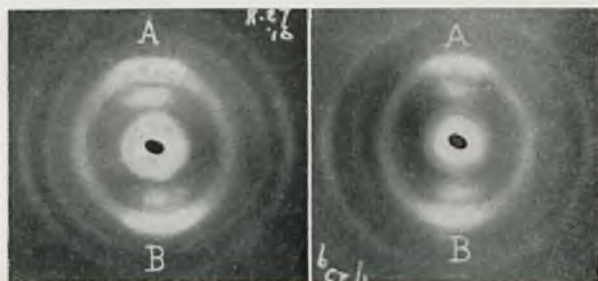
Rys. 1.

Struna, ciągniona przez mechanizm zegarowy, jest nawinięta na bęben niewielkiej średnicy, związany z kołem zębatym K . Te ostatnie jest zazębianie z obręczą O , która może się obracać w łożysku zewnętrznym o średnicy 85 mm. W obręczy tej umieszczone są dwie płytki szklane, pomiędzy którymi ustawiamy klisze. Klisza jest prześwietlona wiązką światła biegnącą prostopadle do niej. Cały ten układ jest związany z sankami, które mogą być przesuwane poziomo w płaszczyźnie kliszy. Ruch ten pozwala wprowadzić odpowiedni pierścień w wiązkę światła prześwietlającego zaczerwioną kliszę. Przy ruchu mechanizmu zegarowego klisza otrzymuje ruch obrotowy w swej płaszczyźnie, przesuwając wszystkie punkty danego pierścienia poprzez wiązkę. Zapisywanie przezroczystości odbywa się jak zwykle w mikrofotometrze Moll'a.

4. W celu wyjaśnienia, o ile wilgotność drzewa wpłynąć może na stopień uporządkowania, płytkę badaną rozdzielono na dwie połowy: jedna z nich była suszona przez 2 tygodnie, a następnie w przeciągu miesiąca w strumieniu ciepłego (około 60° — 70° C) powietrza.

Badania robione ze stopniowo suszonymi płytkami wykazały, iż pierwsze fazy procesu suszenia sprowadzają niewielkie lecz zupełnie wyraźne zmniejszenie dyspersji kierunków uprzywilejowanych; dalsze fazy pozostają bez dostrzegalnego wpływu. Rys. 2 daje fotografie typowych rentgenogramów sosny przed i po suszeniu 14-dniowym.

Szczególniej na kliszach oryginalnych różnice są zupełnie wyraźne w druku są one znacznie zatarte. Są one jednak uwidocznione na krzywych mikrofotometrycznych (rys. 3), które dają rozkład zaczerwień na pierścieniu Debye'a - Scherrera, odpowiadającym odbiciu od płaszczyzn (002) (A i B).



Rys. 2.

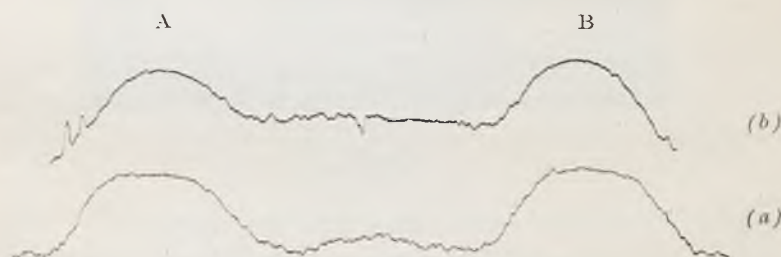
(a) Sosna niesuszona.

(b) Sosna suszona.

Widzimy tutaj, iż w sośnie suszonej wzmocnione natężenie, występujące przy A, ogarnia wyraźnie mniejszy obszar kątowy. Dyspersja kierunku uprzywilejowanego została zatem zmniejszona.

Znaczenie tej zmiany dyspersji przy suszeniu wyjaśnia się łatwo.

5. Bardzo znaczne różnice, jakie można stwierdzić w uporządkowaniu krystalitów w różnych próbkach drzewa, nie są uwarunkowane jedynie gatunkiem drzewa, choć pewne gatunki wykazywać mogą naogół większy inne zaś mniejszy stopień uporządkowania.

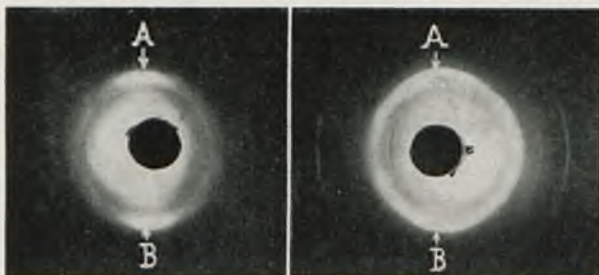


Rys. 3.

Badając różne próbki drzewa, z łatwością stwierdzamy bardzo znaczne różnice stopnia uporządkowania krystalitów celulozy. Choć w różnych gatunkach drzewa nie odnajdujemy zupełnie identycznych cech tego uporządkowania, tem niemniej gatunek drzewa nie odgrywa tutaj roli decydującej i nie zaznacza się żadną wybitną cechą.

Płytki wycięte z warstw różnego wieku, od 3-go do 42-go roku, tego samego pnia, nie wykazały również żadnych cech swoistych w uporządkowaniu krystalitów, któreby mogły je różnicować. Wiek danej warstwy rocznej nie zaznacza się stopniem dyspersji.

Znaczne natomiast różnice wykazały płytki wycięte z tej samej warstwy rocznej o różnej grubości w różnych jej punktach. Rys. 4 daje przykład rentgenogramów, otrzymanych dla płytek sosny z części cienkich (0,7 mm) i grubszych (4 mm) tej samej warstwy rocznej.

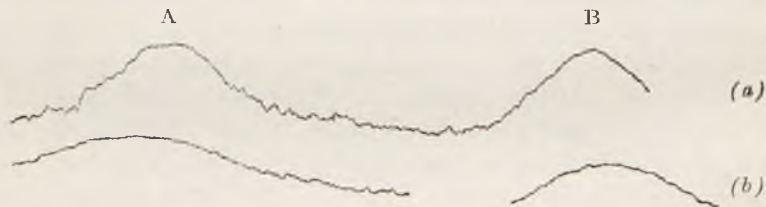


Rys. 4.

S o s n a.

(a) Warstwa roczna grub. 0,8 mm. (b) Warstwa roczna grub. 4 mm.

Warstwy roczne cieńsze wykazują mniejszą dyspersję niż warstwy grubsze. Uwidocznione to jest wyraźnie przez krzywe mikrofotometryczne, przedstawione na rys. 5.



Rys. 5.

Ten sam charakter można stwierdzić dla świerku.

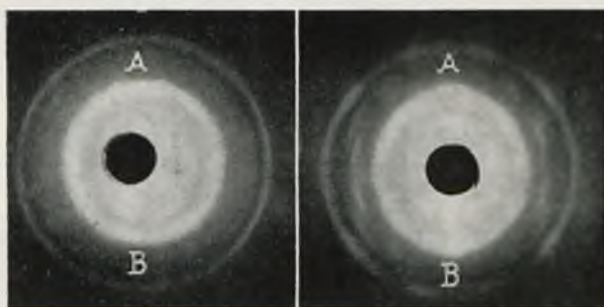
Gatunki te należą do klasy drzew, w których znaczny przyrost warstwy warunkuje występowanie grubej strefy, zawierającej komórki szerokie, dające drzewo mniej ściśle i słabe. Drzewo to jest tem ściślejsze, im warstwa roczna jest cieńsza, przeważają tam bowiem komórki płaskie o małej objętości wewnętrznej. Te wysokowartościowe ściśle warstwy wykazują doskonałe uporządkowanie krystalitów celulozy.

6. Mamy jednak drugą kategorię drzew, której warstwy roczne w częściach o różnej grubości dają rentgenogramy niezgodne z wyżej przytoczonymi.

Typowym przykładem służyć mogą wiąz lub jesion. Rys. 6 i 7 dają rentgenogramy otrzymane w wyżej opisanych warunkach tych dwóch gatunków drzew.

Krzywa mikrofotometryczna dla jesionu jest przedstawiona na rys. 8.

Widzimy z powyższych fotografii i jeszcze wyraziściej z krzywej rys. 8. olbrzymią różnicę stopnia uporządkowania krystalitów celulozy w warstwie

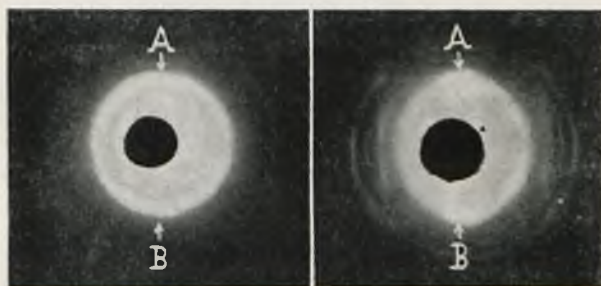


Rys. 6.

Wiąz, warstwa roku 15-ego.

(a) grub. warstwy rocznej 1,5 mm.

(b) grub. warstwy rocznej 4 mm.



Rys. 7.

Jesion.

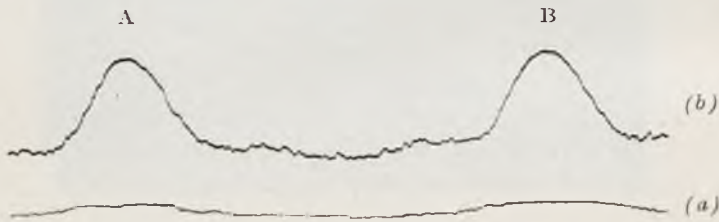
(a) grub. warstwy rocznej 0,8 mm.

(b) grub. warstwy rocznej 4 mm.

tego samego roku. Tutaj jednak, w przeciwieństwie do wyżej omówionego przypadku sosny i świerku, części warstwy o silnym przyroście rocznym wykazują znaczny stopień uporządkowania, wówczas gdy w częściach małego przyrostu rocznego uporządkowanie krystalitów jest bardzo małe. Różnice dyspersji kierunków paratropowych są w tej kategorii drzew o wiele znaczniejsze aniżeli dla świerku np.; wystarczy porównać rentgenogramy na rys. 4 i 6.

Badane kilkanaście różnych egzemplarzy drzewa tych gatunków dawały zawsze te same wyniki.

Jak to wykazały ostatnie (nieogłoszone dotychczas) prace p. S c h m i d t ó w n y, przypadki, które tutaj przedstawiam, są typowe. Można jednak znaleźć, wybierając odpowiednie części przyrostu wiosennego i letniego, przejście quasi ciągłe. Oczywiście, że i zmiany w budowie tkanki nie zachodzą w sposób ciągły, lecz przechodzą stopniowo od jednego typu do drugiego. W niektórych przypadkach, skutkiem złożonej budowy anatomicznej, splećcia włókien i promieni, wyrazistość zmian budowy zaciera się i, aby ją wyodrębnić, koniecznym jest wybierać odpowiednio do badania płytki, nie zawierające elementów wtórnych.



Rys. 8.

Związek pomiędzy grubością warstwy a stopniem uporządkowania krystalitów celulozy jest cechą ogólną i został potwierdzony przez p. S c h m i d t ó w n ą dla wielu innych gatunków.

Swoisty charakter tego związku, stwierdzony tutaj dla wiązu i jesionu, staje się wyrazistym na tle danych o budowie anatomicznej drzew tej kategorii.

Wiemy istotnie, że w drzewach tych gatunków (wiąz, jesion, brzość, dąb) warstwy roczne grubsze dają drzewa ściślejsze, wówczas gdy w warstwach cienkich w znacznie silniejszym stopniu zaznacza się wpływ przyrostu wiosennego, dającego drzewo o licznych i dużych cewach, a to zmniejsza jego ścisłość. Jeżeli zatem bierzemy drzewo z warstwy grubej, to wybieramy istotnie jego części bardziej ściśle.

Rentgenogramy tych właśnie wysokowartościowych ścisłych części wykazują wysoki stopień uporządkowania krystalitów celulozy.

7. Do identycznego wniosku prowadzą rentgenogramy drzew pierwszej kategorii (świerk, sosna).

Choć zatem doświadczenia wykazały, iż związek między grubością warstw rocznych a stopniem dyspersji kierunków uprzywilejowanych jest wręcz przeciwny dla dwóch wyżej przytoczonych kategorii, to wynik ten jednakże wskazuje na występowanie tej samej właściwości: w częściach ścisłych drzewa (pierwszej czy drugiej kategorii) dyspersja kierunków uprzywilejowanych krystalitów celulozy jest znacznie mniejsza.

Z drugiej strony należy zauważyć, iż w drzewie ścisłem komórki są silnie spłaszczone, o małej objętości wewnętrznej, tak iż w znacznej części ścianki ich są równoległe do osi pnia; w drzewie mniej ścisłem komórki są bardziej wzdęte, o większej objętości obszaru wewnętrznego, i, co za tem idzie, mniejsza część ich ścianek jest równoległa do osi pnia.

Wyżej przytoczone dotychczasowe wyniki analizy rentgenowskiej wskazywałyby zatem, iż stopień uporządkowania krystalitów celulozy, wchodzących w skład ścianek komórek, wzrasta w miarę tego, jak te ostatnie ustawiają się, w coraz to znaczniejszej części, równoległe do osi pnia.

Istnienie takiej zależności jest poparte również przez stwierdzony, a wzmiankowany wyżej fakt (str. 279) zmniejszenia stopnia dyspersji kierunków uprzywilejowanych naskutek suszenia drzewa. Wiemy istotnie, iż przy suszeniu kurczenie drzewa w kierunku włókien jest bardzo nieznaczne, bo wyraża się w ułamkach %; w kierunkach zaś poprzecznych jest ono o wiele większe, bo dochodzi do kilkunastu %. Te zmiany wymiarów wskazują, że wymiary poprzeczne komórek zmniejszają się wielokrotnie więcej niż ich długość; ścianki zatem komórek zbliżają się do równoległości naskutek suszenia. Analiza zapomocą promieni X stwierdza jednocześnie doskonalsze uporządkowanie krystalitów celulozy.

Wzmiankowane zależności zebrane są w formie ogólnej w następującej tablicy:

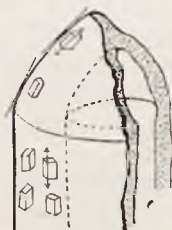
T a b l i c a I.

	A (sosna, świerk, topola)		B (wiąz, jesion, brzość)		Mokre	Suche
	gruba	cienka	cienka	gruba		
Warstwa roczna	gruba	cienka	cienka	gruba		
Drzewo	mało ścisłe	ściśle	mało ścisłe	ściśle	mniej ścisłe	bardziej ścisłe
Wytrzymałość	względnie mała	znaczna	względnie mała	znaczna	mniejsza	większa
Komórki	szerokie o znacznej objętości wewnętrznej	płaskie o małej objętości wewn.	wiele cew dużych komórek	drobne o małej objętości wewnętrznej	mniej płaskie	bardziej płaskie
Ścianki komórek	w większej ilości nie ↑	w znacznym stopniu ↑	w większej ilości nie ↑	w znacznym stopniu ↑	w mniejszym stopniu ↑	w większym stopniu ↑
Uporządkowanie krystalitów	słabe	znaczne	słabe	znaczne	mniejsze	większe

Stwierdzony tutaj związek między stopniem uporządkowania krystalitów a równoległością ścianek do osi włókien prowadzi do interesującego wniosku. Samo uporządkowanie kierunku ścianek komórek nie może zdać sprawy z otrzymanych tu rentgenogramów, ponieważ wiemy, iż promienie Röntgen'a są uginane przez składniki krystaliczne ścianek a nie przez samą ściankę, rozważaną jako całość. Równoległe ułożenie ścianek, w którychby krystality, wchodzące w ich skład, były bezładnie rozrzucone, nie mogłoby dać rentgenogramów, wykazujących zlokalizowanie natężeń w punktach czy lukach pierścieni Debye'a. Nasuwa się zatem wniosek, iż krystality celulozy stanowią zbiór uporządkowany w stosunku do ścianki komórki.

8. Jeżeli przyjmiemy wyniki pomiarów elementarnej komórki krystalograficznej czystej celulozy, jaka występuje w świetle promieni X, to otrzymamy prostopadłościan o wymiarach: $a=10,2 \cdot 10^{-8}$ cm, $b=8,45 \cdot 10^{-8}$ cm, $c=7,9 \cdot 10^{-8}$ cm.

Badania włókien naturalnych drzewa wykazują, że w kierunku włókien mamy płaszczyzny odbijające na odległości $10,2 \cdot 10^{-8}$ cm. Ten też kierunek osi a jest równoległy do osi włókna i wykazuje, zależnie od przypadku, mniejszą czy większą dyspersyjność, że osie b i c są rozrzucone zupełnie bezładnie w płaszczyznach prostopadłych do osi a .



Rys. 9.

sę w stosunku do osi pnia drzewa. Ponieważ prześwietlanie promieniami X w kierunku osi pnia, a więc w kierunku osi a elementarnej komórki krystalograficznej, daje pierścienie Debye'a-Scherrer'a jednakowo zaciernione na całym okręgu,

Całokształt zebranych tu wyników pozwala sądzić o położeniu krystalitów w ściankach komórek. Należałoby mianowicie na ich podstawie wnioskować, iż są one ustawione tak, jak to wskazuje szkic na rys. 9.

Oś a krystalitów zdaje się być zawsze równoległą do ścianek komórki i wraz z nimi może być mniej lub więcej pochylona w stosunku do osi włókna.

To uporządkowanie krystalitów musi się oczywiście odbijać na właściwościach mechanicznych drzewa. Badania w tym kierunku są w toku.

9. Wyniki.

1. Stwierdzono znaczne różnice stopnia dyspersji krystalitów celulozy w zależności od grubości tej samej warstwy rocznej drzewa.
2. W związku z budową anatomiczną:
 - a) wiąz, jesion, brzość wykazują doskonalsze uporządkowanie w warstwach grubszych;
 - b) sosna, świerk wykazują doskonalsze uporządkowanie w warstwach cieńszych.

3. Suszenie drzewa zmniejsza, w słabym stopniu, stopień dyspersji.
4. Uporządkowanie krystalitów celulozy zwiększa się wraz ze ściśłością drzewa i związane jest prawdopodobnie ze stopniem równoległości ścianek komórek. Wskazuje to, iż krystality celulozy stanowią zbiór uporządkowany w stosunku do ścianek komórki.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dnia 20 lipca 1930.

Czesław Reczyński.

O łuku rtęciowym przy wysokiej prężności pary¹⁾.

Über Quecksilberlichtbogen bei hohem Dampfdruck.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Es wurde die Elektrodenspannung (V) an einer Quecksilberlampe in Abhängigkeit von der Stromstärke (J), Bogenlänge (l) und Dampfdruck (p) gemessen. Die Versuchsanordnung ist aus der Fig. 1. ersichtlich.

Es wurden Dampfdrücke von $p = 0,01$ mm Hg bis $p = 525$ mm Hg angewandt. Die bezüglichen Stromstärken variierten zwischen $J = 0,05$ A und $J = 5$ A; die Elektrodenspannungen zwischen $V = 8$ Volt und $V = 550$ Volt; die Bogenlängen zwischen $l = 10$ mm und $l = 300$ mm.

Die Resultate sind in Kurvenform wiedergegeben.

Fig. 2. und 3. zeigen Lichtbogencharakteristiken $V = f(J)$ bei konstanter Bogenlänge $l = 210$ mm für verschiedene Dampfdrücke.

Für kleinere Stromstärken und grössere Drücke ist die Charakteristik bei konstantem Druck stark fallend. Für kleine Drücke und grössere Stromstärken ist dagegen die Elektrodenspannung von der Stromstärke unabhängig.

Fig. 4. zeigt die Charakteristiken für die Bogenentladung (Kurve l) und die Glimmentladung (Kurve j). Die letzte ist um 220 Volt höher, als die erste.

Fig. 5. zeigt die Abhängigkeit der Spannung von der Bogenlänge bei konstantem Druck $p = 47$ mm Hg für verschiedene Stromstärken. Diese Abhängigkeit ist in erster Annäherung linear: $V = A + Bl$. Die Konstante A bedeutet die Summe der Spannungen an der Kathode und Anode, die Konstante B — den Gradienten in der positiven Säule.

Fig. 6. zeigt dasselbe für grösseren Druck.

¹⁾ Praca referowana na V Zjeździe Fizyków Polskich w Poznaniu.

Fig. 7. zeigt dieselbe Abhängigkeit für eine Stromstärke $J=2$ A und verschiedene Drücke. Die Konstante A beträgt 14 Volt beim Druck $p=25$ mm Hg und steigt mit dem Drucke bis 68 V bei $p=525$ mm Hg.

Fig. 8. zeigt dasselbe für etwas kleinere Stromstärke $J=1$ A. Bei $p=3$ mm Hg ist $A=11$ Volt.

Die Kurven der Fig. 9. wurden an einer unwesentlich geänderter Versuchsanordnung aufgenommen. Die Lampe bekam eine eiserne Anode und eine Wasserkühlung.

Der unteren Kurve (Fig. 9.) für $p=ca$ 0,1 mm Hg lassen sich Werte entnehmen: $A=8$ V, $B=0,15 \frac{V}{cm}$. Die kalorimetrischen Messungen von J. K a w a ¹⁾ haben gezeigt, dass von den erwähnten 8 Volt, 3 V an der Kathode und 5 V an der Anode als Wärme verbraucht werden. Da die Eintrittswärme der Elektronen auch ca 5 Volt beträgt, kann man daraus schliessen, dass der Anodenfall gleich Null ist und die Konstante A der Spannung an der Kathode entspricht, die durch positive Raumladung in unmittelbarer Nähe der Kathode hervorgerufen wird.

Die obere Kurve (Fig. 9.) für $p=ca$ 0,01 mm Hg zeigt fast denselben Gradienten B . Die Konstante A aus den grösseren Bogenlängen berechnet gibt ca 16 Volt, aus den kleineren — ca 9 Volt. Es bildet sich in der Entfernung von einigen cm vor der Kathode eine zweite Raumladung, wie es J. K a w a ¹⁾ gezeigt hat. Die zweite Raumladung verschwindet bei Vergrösserung des Dampfdruckes.

Fig. 10. zeigt die Abhängigkeit der Elektrodenspannung von der Länge der Entladung für Glimmentladung bei $J=0,035$ Amp. Für die Konstante A berechnet sich daraus ca 200 V.

In der Fig. 11. ist der Gradient B in Abhängigkeit von Dampfdruck und Stromstärke dargestellt. Für kleine Stromstärken und grosse Drücke erreicht B den Wert $20 \frac{Volt}{cm}$.

Fig. 12. gibt die Konstante A in Abhängigkeit vom Druck. Die geradlinige Extrapolation für $p=760$ mm Hg ergibt ca 100 V (der Punkt N der Fig. 12).

Die in Fig. 13. vorgeführte Kurve II stellt die Ökonomie der H e r a e u s ' s c h e n Quarzlampe als Abhängigkeit $\frac{HK}{Watt}$ (Ordinaten) von der Leistung in Watt (Abszissen) dar.

Die Kurve I zeigt die Abhängigkeit des Druckes, die Kurve III die Abhängigkeit der Spannung von der Leistung. Die Kurven der Fig. 13. sind den früheren photometrischen Messungen des Verfassers ²⁾ entnommen.

¹⁾ J. K a w a. Spr. i Prace Pol. T. Fiz. IV, 27, 1929.

²⁾ R. K ü c h und R e t s c h i n s k y, Ann. d. Phys. 20, 563, 1906.

Fig. 14. enthält zwei Kurven, die auf Grund neuerer Messungen des Verfassers berechnet wurden. Die Kurve II gibt die Spannung der positiven Säule der Lampe in Abhängigkeit vom Druck. Die Kurve I gibt die Spannung an der Kathode.

Die Punkte *A* und *B* teilen die Kurven der Fig. 14. in drei Teile. Der erste Teil entspricht den kleinen Drücken, bei denen die zweite Raumladung entsteht. Die Ökonomie der Lampe sinkt (vgl. Kurve II, Fig. 13). Bei etwas grösseren Drücken steigt die Spannung der Säule äusserst schnell. Ebenfalls steigt auch die Ökonomie. Bei noch höheren Drücken steigt die Spannung an der Kathode schneller, als die Spannung an der Säule; die Kurve der Ökonomie steigt nur langsam.

Diese Überlegungen zeigen den Weg zur Erlangung grösserer Ökonomie der Quecksilberlampe. Man erniedrigt die Spannung an der Kathode durch Anbringen in ihrer Nähe einer ergiebigen Elektronenquelle.

Da die Lichtstärke der Lampe ¹⁾ der Länge der Säule proportional ist, so kann man den Wirkungsgrad aus folgender Formel berechnen:

$$\eta = \frac{Bl}{A + Bl}$$

Für den verkäuflichen Model der *Heraeus*lampe ($J = 3 \text{ A}$, $l = 12 \text{ cm}$, $p = 760 \text{ mm Hg}$, $V = 160 \text{ Volt}$, $B = 5 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$, $A = 100 \text{ Volt}$, Netzspannung 220 Volt) berechnet sich η folgendermassen:

$$\eta = \frac{60}{100 + 60} = 0,37.$$

Durch Anbringen der Elektronenquelle kann man die Spannung an der Kathode bis auf die Austrittsarbeit der Elektronen (8 Volt) erniedrigen:

$$\eta = \frac{60}{8 + 60} = 0,88.$$

Mit der *Heraeus*lampe erreicht man praktisch $4 \frac{\text{HK}}{\text{Watt}}$, wogegen mit der neueren Lampe wird man $4 \frac{88}{37} = 9,5 \frac{\text{HK}}{\text{Watt}}$ erreichen können.

Der Patentanspruch ist in Deutschland angemeldet.

Eingegangen am 10. Dezember 1930.

¹⁾ J. Pole, E. T. Z. 23, 153, 1912.

Die Quarzlampe, ihre Entwicklung und ihr heutiger Stand, S. 16, Berlin, S. Springer, 1914.

W roku 1906 ogłosiłem drukiem w *Ann. d. Physik* ¹⁾ pracę, wykonaną wspólnie z dr. R. Kūch'e'm w fabryce H e r a e u s'a w Hanau, pod tytułem: „Photometrische und spektralphotometrische Messungen am Quecksilberlichtbogen bei hohem Dampfdruck”.

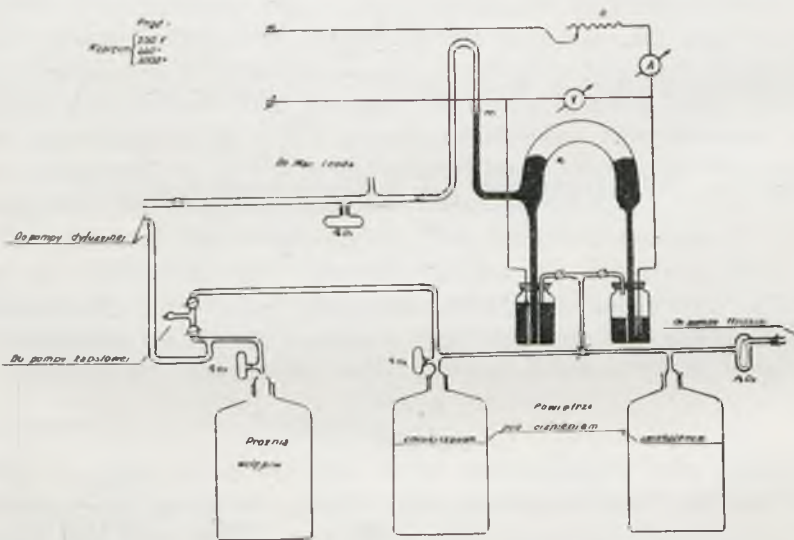
Technicznie ważne wyniki tej pracy zostały zastrzeżone w patencie niemieckim H e r a e u s'a ²⁾; firma „Quarzlampengesellschaft” w Hanau fabrykuje od tego czasu masowo powszechnie znane lampy kwarcowe.

W przeciągu 25 lat swego istnienia lampa kwarcowa nie zmieniła swego wyglądu, a jej własności fizyczne nie były dokładniej badane.

W pracy niniejszej podaję niektóre wyniki moich nowych badań w tej dziedzinie.

I. Aparatura i metoda pracy.

Na rys. 1 widzimy zestawienie przyrządów: lampę rtęciową *n* ze szkła „Pyrex” o średnicy 35 mm ogrzewano palnikami gazowymi.



Rys. 1.

Po wypompowaniu, przestrzeń, w której zachodziło rozładowanie, oddzielona była od reszty aparatury słupem rtęci *mn*, który służył równocześnie jako manometr.

Kurki szklane, wypełnione rtęcią, łączyły elektrody rtęciowe lampy z rtęcią, znajdującą się w dwóch naczyniach, szczelnie zamkniętych

¹⁾ R. Kūch und T. Retschinsky, *Ann. d. Phys.* 20, 563, 1906.

²⁾ W. C. Heraeus, *D. R. P.*, Nr. 182113.

u góry; w znajdującej się w tych naczyniach rtęci były zanurzone dwa druty żelazne, doprowadzające prąd do lampy.

Regulowanie odległości elektrod uskuteczniiano przez łączenie tych naczyń ze zbiornikiem powietrza pod ciśnieniem zwiększonym, albo też ze zbiornikiem pod ciśnieniem zmniejszonym.

Przy pomocy soczewki rzucano obraz łuku na ekran i tu mierzono jego długość.

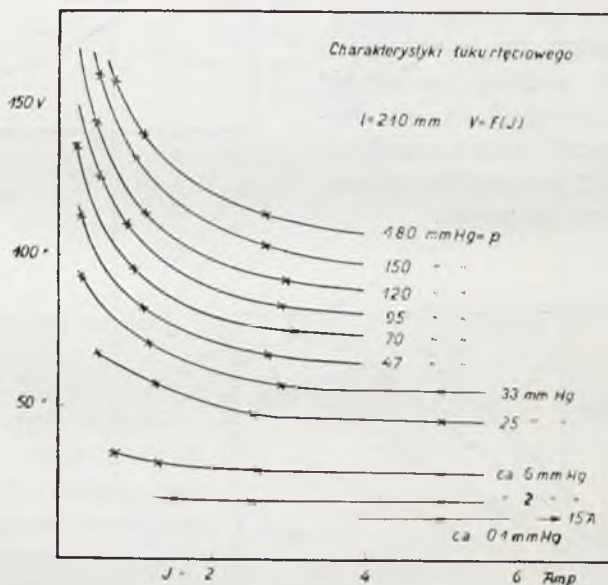
Woltomierz (V) i amperomierz (A) wskazywały napięcie na elektrodach V i natężenie prądu J .

2. Rezultaty pomiarów.

Napięcie V na końcówkach lampy jest funkcją J, p, l : $V = F(J, p, l)$, gdzie p jest ciśnieniem pary rtęci, a l — długością łuku.

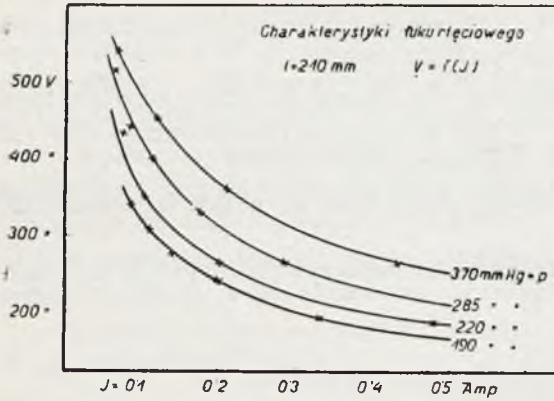
Charakterystyką łuku nazywamy zależność: $V = f(J)$, przy $p = \text{Const.}$ i $l = \text{Const.}$

Rys. 2 przedstawia charakterystyki przy stałej długości łuku $l = 210$ mm; parametrem zmiennym jest ciśnienie pary rtęci.



Rys. 2.

Przy większych prądach, a małych ciśnieniach, napięcie nie zależy od natężenia i wynosi kilkanaście woltów. Natomiast przy większych ciśnieniach i małych prądach zależność jest znaczna; np. przy $J = 0,1$ A i $p = 0,5$ Atm. $V =$ około 500 woltów. (Rys. 3).

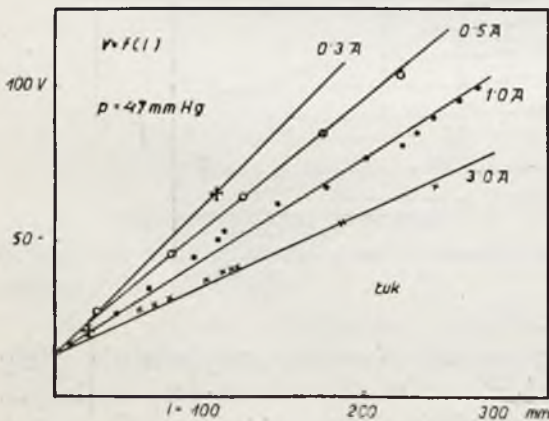


Rys. 3.

Napięcie, leżące na końcówkach lampy, składa się z 3 części:

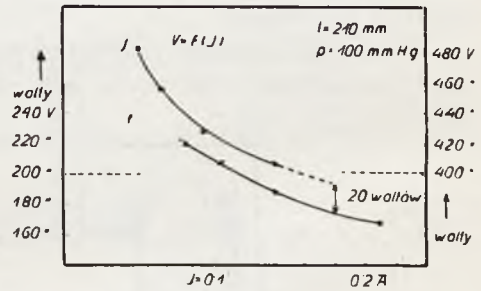
- napięcia przy katodzie,
- napięcia przy anodzie,
- napięcia na zorzy, proporcjonalnego do jej długości.

Na rys. 5 widzimy zależność napięcia na odcinkach od długości zorzy przy stałym ciśnieniu $p = 47 \text{ mm Hg}$; parametrem zmiennym jest natężenie prądu.



Rys. 5.

Przy większych ciśnieniach można otrzymać rozładowanie jarzące (Glimmentladung) i łuk dla tych samych prądów; na rys. 4 jest podana charakterystyka jarzenia (krzywa j) obok charakterystyki łuku (krzywa l); dla pierwszej krzywej początek układu współrzędnych przesunięty jest o 200 woltów w dół (podziałka z prawej strony).



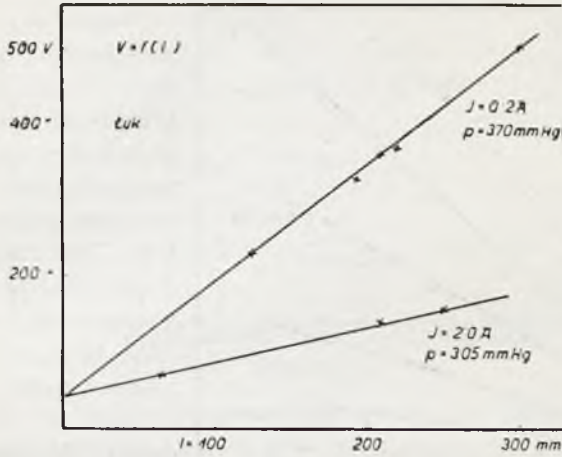
Rys. 4.

Jest to zależność liniowa:

$$V = A + Bl.$$

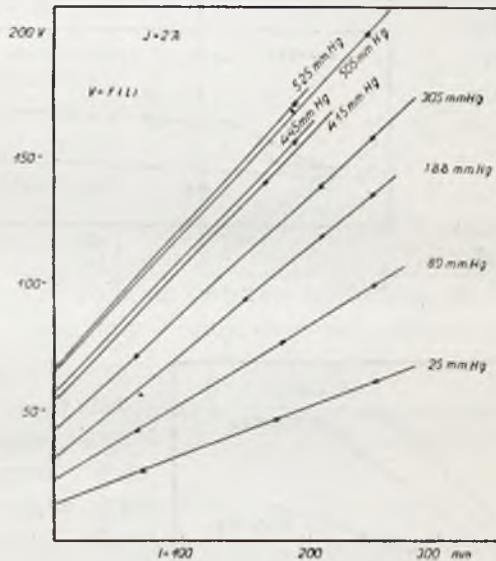
Styczna kąta nachylenia B przedstawia gradient zorzy; rzędna dla $l = 0$, A , jest równa sumie napięć przy katodzie i anodzie; nie zależy ona w pierwszym przybliżeniu od natężenia prądu.

Rys. 6 przedstawia to samo dla wyższego ciśnienia; suma napięć A jest większa i również nie zależy od natężenia.



Rys. 6.

Na rys. 7 widzimy tę samą zależność przy stałym natężeniu prądu; parametrem zmiennym jest ciśnienie; wraz z ciśnieniem wzrasta gradient zorzy i suma napięć przy katodzie i anodzie.



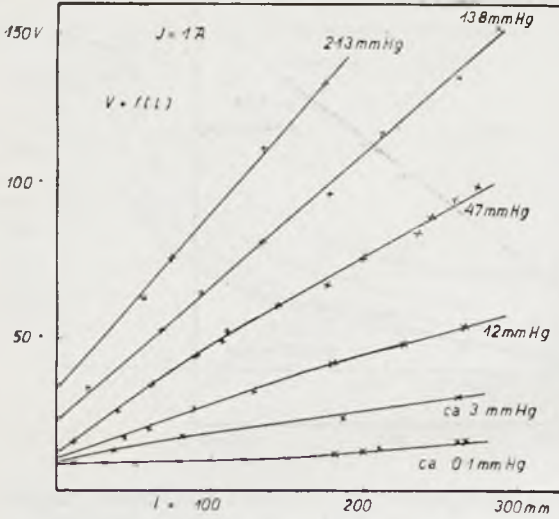
Rys. 7.

To samo przedstawia rys. 8 dla mniejszych ciśnień.

Przy $p \approx 0,1$ mm Hg suma napięć wynosi tylko 8 V, a więc mniej niż potencjał jonizacyjny rtęci, wynoszący 10,4 V.

Z pomiarów kalorymetrycznych J. K a w y¹⁾ wynika, że z tych 8 V przypada, jako ciepło wydzielone, 3 V na katodę i 5 V na anodę.

¹⁾ J. K a w a: Spr. i Prace Pol. T. Fiz. IV, 27, 1929.

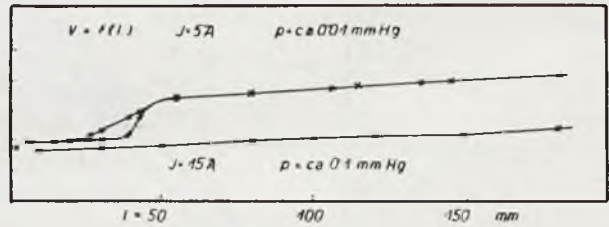


Rys. 8.

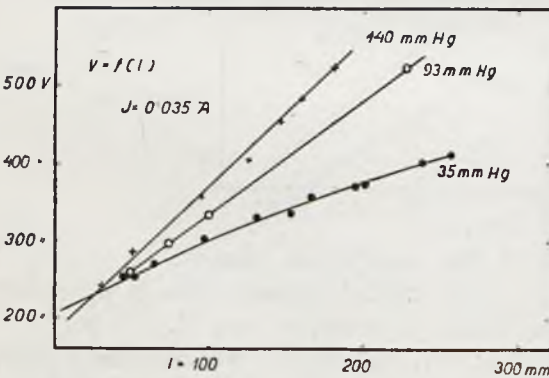
Sumę napięć przy katodzie i anodzie A , którą poprzednio obliczaliśmy, będziemy zatem przyjmować nadal jako napięcie przy katodzie

Gdy ciśnienie jest rzędu $0,01$ mm Hg, napięcie przy katodzie znów wzrasta do 16 V, jak widać z rys. 9; tłumaczy się to w ten sposób, że w pewnej odległości

od katody tworzy się podwójna warstwa nabożów przestrzennych — jak to wykazał J. Kawa¹⁾ — co powoduje wspomniany wzrost napięcia.



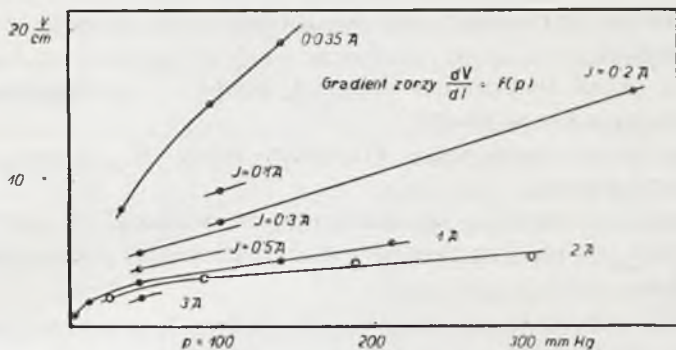
Rys. 9.



Rys. 10.

Na rys. 10 widzimy zależność napięcia na końcówkach lampy od długości zorzy przy stałym natężeniu prądu ($J = 0,035$ A) dla rozładowania jarzącego. Napięcie przy katodzie wynosi około 200 V.

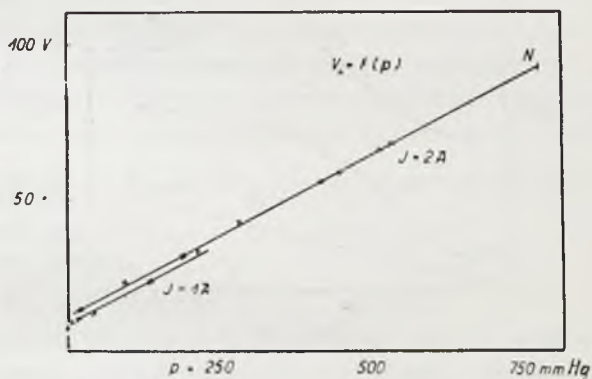
¹⁾ I. c.



Rys. 11.

Na rys. 11 są zestawione wartości gradientu zorzy, w zależności od ciśnienia; parametrem zmiennym jest natężenie prądu. Gradient wzrasta wraz z ciśnieniem, a przy stałym ciśnieniu jest większy dla mniejszych prądów.

Z tego, co dotychczas powiedziano, wynika również, że i napięcie przy katodzie jest funkcją ciśnienia, a mianowicie wzrasta linjowo ze wzrostem ciśnienia pary rtęci. Rys. 12 przedstawia tę zależność.



Rys. 12.

Dla lampy kwarcowej Heraeus'a wypada przez ekstrapolację do 1 Atm. wartość napięcia przy katodzie około 100 V (rys. 12 punkt N).

Ten nieoczekiwany wynik w każuje drogę do udoskonalenia technicznego lampy rtęciowej.

3. Ekonomia lampy rtęciowej.

Światłość lampy rtęciowej jest proporcjonalna do długości zorzy dodatniej, a napięcie na końcówkach lampy jest funkcją linjową długości zorzy:

$$V = A + Bl.$$

Ponieważ praca, przypadająca na 1 kulomb, A , zamienia się na ciepło przy katodzie i nie przysparza światłości, więc na sprawność lampy otrzymujemy wzór:

$$\eta = \frac{Bl}{A + Bl}$$

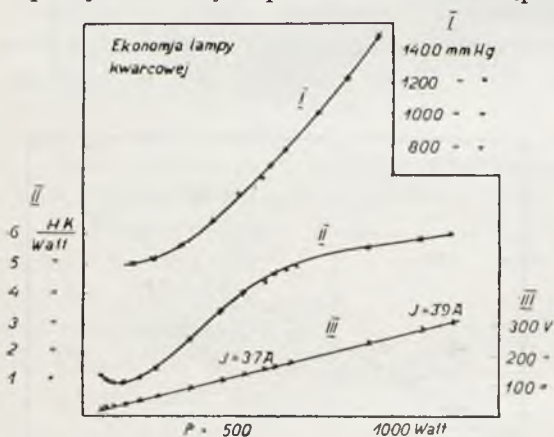
Zwiększenie sprawności lampy można było dotychczas uzyskać dwiema drogami:

- albo przez zwiększenie długości lampy l , (amerykańska lampa Cooper-Hewitta);
- albo przez zwiększenie gradientu zorzy B , (lampa kwarcowa Heraeus'a).

Opierano się przytem na założeniu, że wielkość A nie zależy od prężności pary, co nie jest zgodne z doświadczeniem, jak wykazały moje nowe pomiary.

Ekonomję lampy kwarcowej wymierzyłem fotometrycznie, opracowując patent Heraeus'a. Rezultaty tych pomiarów są podane w pracy, o której wspomniałem we wstępie ¹⁾; w innym nieco zestawieniu

są te same rezultaty podane na rys. 13 (krzywa II); rzędne oznaczają ilość świec na 1 W (lewa podziałka), odcięte oznaczają zużycie w watach. Lampa nie była specjalnie chłodzoną; prężność pary jest podana na tym samym wykresie (krzywa I, prawa podziałka u góry); krzywa III wskazuje napięcie na końcówkach (prawa podziałka u dołu).



Rys. 13.

Przy małych watach wzrastają przeważnie ampery; jest to dziedzina nabołów przestrzennych, hamujących ruch elektronów; ekonomja maleje i przechodzi przez minimum, gdy te naboje zaczynają znikać.

Przy nieco większych watach prężność pary zaczyna wzrastać; znikają naboje przestrzenne, podobnie jak przy prądach termojonowych; wzrasta ekonomja, z początku powoli, potem prędko.

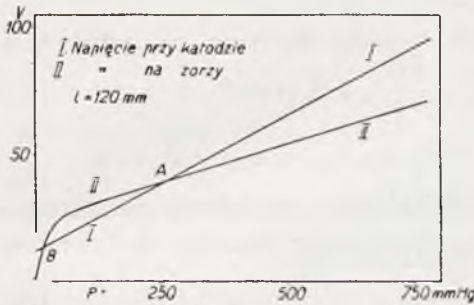
Przy jeszcze większych watach prężność wzrasta coraz bardziej, ekonomja natomiast coraz wolniej.

Taki przebieg krzywej ekonomji wytłumaczyliśmy w zgłoszonym wtedy patencie powstawaniem z powodu wysokiej temperatury promieniowania termodynamicznego, obok luminescencji.

Nowe badania moje nad lampą rtęciową tłumaczą to w inny sposób. Pomiary moje dają możność obliczenia oddzielnie napięcia na zorzy i napięcia przy katodzie.

¹⁾ R. Küch und T. Retschinsky, l. c. p. 569.

Rys. 14 ilustruje przebieg napięcia na zorzy (krzywa II) i napięcia przy katodzie (krzywa I) przy wzroście prężności pary (odcięte oznaczają prężności).



Rys. 14.

napięcia przy katodzie; ekonomja wzrasta coraz wolniej; krzywe przecinają się w punkcie A.

Obliczymy sprawność lampy *Heraeus* przy normalnem obciążeniu. W modelu 220 V, 3 A napięcie leżące na lampie wynosi 160 V, bo 60 V potrzeba dla stabilizacji zapomocą oporu zewnętrznego; przy długości łuku 12 cm prężność pary wynosi 1 atmosferę; gradient zorzy $5 \frac{V}{cm}$, napięcie na zorzy zatem 60 V; na napięcie przy katodzie wypada wobec tego około 100 V. Więc:

$$\eta = \frac{60}{100 + 60} = 0,37.$$

Prawie $\frac{2}{3}$ energii marnuje się, jak z tego widzimy, przy katodzie. Otóż stąd wynika nowy sposób uzyskania większej niż dotąd sprawności:

c) przez zmniejszenie napięcia przy katodzie A.

Umieszczenie źródła elektronów około katody zmniejsza, jak wiadomo, napięcie przy katodzie, a tem samem powiększa sprawność lampy.

Napięcie niezbędne dla wyjścia elektronów z katody wynosi 8 V, a zatem dla nowej lampy obliczamy sprawność:

$$\eta = \frac{60}{8 + 60} = 0,88.$$

Lampa kwarcowa *Heraeus* daje praktycznie $4 \frac{HK}{W}$; nowa lampa zatem może dać:

$$\frac{88,4}{37} = \text{około } 9,5 \frac{HK}{W}.$$

Opracowując technicznie lampę kwarcową mieliśmy jedynie na myśli jej zastosowanie do celów oświetlenia.

Przy małych prężnościach prawie całe napięcie leży przy katodzie; ekonomja jest wtedy bardzo mała. Przy wzroście prężności napięcie przy katodzie wzrasta powoli, na zorzy zaś szybko; krzywe przecinają się w punkcie B (rys. 14); stąd pochodzi prędko wzrost ekonomji; przy większych prężnościach wzrost napięcia na zorzy jest powolniejszy, niż wzrost napięcia

Nie przypuszczaliśmy wtedy, że konsumpcja dla celów lekarskich, chociażby nawet światowa, dojdzie kiedykolwiek do 2 000 palników miesięcznie; (tyle produkuje obecnie firma „Quarzlampengesellschaft” w Hanau).

Wtedy, przed 25 laty, nie było jeszcze żarówek wolframowych; żarówka tantalowa dawała mniej niż $1 \frac{HK}{W}$, kosztowała 6 marek i była wrażliwa na najmniejsze wstrząsy; węglówka natomiast zużywała $3 \frac{W}{HK}$.

Dopiero powstanie żarówki wolframowej uniemożliwiło lampie kwarcowej konkurencję w dziedzinie oświetlenia; znalazła ona zastosowanie dla celów lekarskich.

Obecnie, o ile uda się i technicznie doprowadzić ekonomję do $9 \frac{HK}{W}$, znowu powstanie możliwość konkurencji z żarówką wolframową; żarówka wolframowa bowiem daje w najkorzystniejszych warunkach zaledwie $2 \frac{HK}{W}$.

Prace w tym kierunku są w toku.

Zastrzeżenie patentowe zgłosiłem w Niemczech.

II. Zakład Fizyczny Politechniki Lwowskiej.

Rękopis otrzymany dn. 10 grudnia 1930.

Stanisław Rajalowski.

Zmiany trwałe, zachodzące przy fluorescencji hematoporfiryny.

Über bleibende Veränderungen bei der Fluoreszenz des Hämatoporphyrins.

Zusammenfassung.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Wellenlänge des erregenden Lichtes auf die Intensitätsverteilung im Fluoreszenzspektrum der Hämatoporphyrinlösungen beobachtete Fr. Harasimiuk¹⁾, dass bei der Anwendung von Glycerin als Lösungsmittel die Intensitätsverteilung von der Temperatur und von der Konzentration der Lösung abhängt. Ausserdem stellte sie fest, dass die im Spektrum beobachteten Veränderungen nicht umkehrbar sind. Näher hat sie sich jedoch mit dieser Frage nicht beschäftigt.

Ich habe nun in meiner Arbeit die von ihr beobachteten Erscheinungen zu erklären versucht.

Die zu untersuchende Lösung war in einem Quarzgefäss von der Gestalt eines Quaders (*N*, Fig. 2) enthalten, das mit dem Licht einer Quecksilberlampe bestrahlt wurde. Die Fluoreszenzstrahlung wurde mit einem Spektrographen photographiert, wobei die optische Achse des Kollimators senkrecht zum erregenden Lichtbündel gerichtet war. Um den Einfluss der Absorption und Reabsorption zu vermeiden, wurde nur der einer Kante naheliegende Teil des Gefässraumes zur Untersuchung verwendet (wie in Fig. 2). Die Aufnahmen wurden mit Hilfe des Mollischen Mikrophotometers photometriert, und die hier wiedergegebenen Kurven sind Kopien der vom Apparat gezeichneten Mikrophotogramme.

Die Temperatur der Lösung wurde mittels eines entsprechenden elektrischen Ofens erhöht; zu ihrer Erniedrigung wurde festes Kohlendioxyd verwendet.

¹⁾ S. Harasimiuk, C. R. de la Soc. Pol. de Phys., *IV*, 211, 1929

Zu den Untersuchungen verwendete ich Lösungen von Hämatorporphyrin in Ammoniak und in Glyzerin. Bei Verwendung der Lösungen in Ammoniak liess sich keine Abhängigkeit der Intensitätsverteilung von der Temperatur feststellen (die Temperaturen wurden in den Grenzen von -45° bis $+60^{\circ}$ C variiert, d. h. vom Gefrierpunkt bis zum Siedepunkt). Ich stellte dagegen eine gewisse Abhängigkeit vom Konzentrationsgrad der Lösung fest. Das in diesem Falle erhaltene Ergebnis unterscheidet sich von dem Resultat der Untersuchungen von Frl. H a r a s i m i u k. Ich stellte nämlich fest, dass mit dem Anwachsen der Konzentration die Bande "II" ¹⁾ allmählich schwächer wird (Fig. 3). Diese Bande fällt mit einer der Absorptionsbanden des Hämatorporphyrins zusammen, und daher wird beim Anwachsen der Konzentration das Licht, dessen Wellenlänge der Absorptionsbande entspricht, stärker absorbiert, was eine Verminderung der Intensität der Bande "II" zur Folge haben muss. Als Beweis der Richtigkeit dieser Folgerung diente mir nachstehendes Experiment: bei unveränderter Konzentration vergrösserte ich die Dicke der reabsorbierenden Lösungsschicht und fand, dass, ebenso wie bei der Vergrösserung der Konzentration, die Bande "II" allmählich verschwand.

Da ich bei den beiden oben erwähnten Versuchen die erwarteten Resultate nicht erhielt, veränderte ich die Methode der Untersuchungen und, indem ich mich auf die von Frl. H a r a s i m i u k festgestellte Tatsache stützte, dass die von ihr beobachtete Erscheinung nicht umkehrbar sei, beschloss ich, zu untersuchen, ob sie nicht durch irgendwelche in der Lösung vor sich gehende chemische Reaktionen verursacht würde. Nach einer Reihe von Untersuchungen fand ich, dass, wenn durch die bis zu 60° C erhitzte Lösung Sauerstoff hindurchströmt, im Spektrum ähnliche Veränderungen vor sich gehen, wie sie in der oben zitierten Arbeit beobachtet worden sind. Wie schon erwähnt, liess sich kein Einfluss der Temperatur feststellen; es muss daher angenommen werden, dass die hier vor sich gehenden Veränderungen dadurch verursacht werden, dass sich das Hämatorporphyrin oxydiert. Die Reaktion muss bei Zimmertemperatur sehr langsam verlaufen, da es mir nicht gelang, ihre Folgen bei dieser Temperatur zu beobachten.

Die Veränderungen, die im Fluoreszenzspektrum der Hämatorporphyrinlösung in Ammoniak vor sich gehen, sind in Fig. 5 dargestellt. Die einzelnen Kurven stellen die Intensitätsverteilung in den Spektren bei verschiedenem Oxydationsgrad dar (die erste Kurve entspricht der unoxydierten Lösung, jede folgende einer um 20 Minuten länger oxydierten Lösung).

¹⁾ Die Nummerierung der Banden ist in Fig. 1 angegeben.

Dieselben Versuche wiederholte ich bei Verwendung von Glycerinlösungen. Auch in diesem Falle rief das Hindurchströmen von Sauerstoff durch die bis zu $60^{\circ} C$ erwärmte Lösung Veränderungen im Emissionsspektrum hervor (Fig. 6). Die Intensitätsverteilung im Spektrum der oxydierten Lösung scheint identisch zu sein mit derjenigen, wie sie von Frl. H a r a s i m i u k beobachtet wurde; sie ist dagegen etwas verschieden von der im Falle der Lösung in Ammoniak beobachteten.

Bei der Verwendung von Glycerin als Lösungsmittel konnte noch beobachtet werden, dass das Fluoreszenzspektrum sich auch unter dem Einfluss des Lichtes mit der Zeit verändert, und wie aus Fig. 8 zu ersehen ist, ist diese Veränderung derselben Art, wie sie durch die Oxydierung des Hämatorporphyrins hervorgerufen wurde. (Fig. 8a stellt die durch die Oxydation bei erhöhter Temperatur, 8b — die durch Belichtung der Lösung bewirkte Veränderung dar). Man kann hieraus folgern, dass man es in beiden Fällen mit derselben Reaktion zu tun hat, die das eine Mal unter Mitwirkung der Wärmeenergie, das andere Mal unter Mitwirkung der Lichtenergie verläuft. Dass es in der Tat so ist, beweist folgender Versuch. Eine frisch zubereitete Lösung wurde in zwei Teile geteilt. Durch den einen Teil der Lösung wurde bei Zimmertemperatur während einer sehr kurzen Zeit ein Sauerstoffstrom hindurchgeleitet; aus dem anderen Teil dagegen wurden die darin gelösten Gase dadurch entfernt, dass die Lösung während einiger Stunden unter vermindertem Druck (2 mm Hg) gehalten wurde. Dann wurden beide Flüssigkeiten während 8 Stunden der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt. Die Spektren beider Lösungen sind vor und nach der Belichtung photographiert worden. Wie aus Fig. 9 zu ersehen ist, lässt sich im Falle der sauerstofffreien Lösung (b) kein Einfluss des Lichtes auf die Intensitätsverteilung feststellen, während die Sauerstoff enthaltende Lösung diesen Einfluss deutlich aufweist (9a).

Zuletzt untersuchte ich den Einfluss des Konzentrationsgrades auf die Intensitätsverteilung im Fluoreszenzspektrum der Hämatorporphyrinlösung in Glycerin, und ich konnte feststellen, dass mit wachsender Verdünnung die gleichen Veränderungen auftreten (Fig. 10), wie bei der Oxydation der Lösung. Man kann das auf diese Weise erklären, dass beim Hinzufügen von Glycerin auch neue Mengen des darin gelösten Sauerstoffs in die Lösung gebracht werden, der dann mit dem Hämatorporphyrin in Reaktion tritt.

Weil im Falle der Lösungen in Ammoniak kein Einfluss des Lichtes sowie auch neuer Mengen des Lösungsmittels festgestellt werden konnte, muss angenommen werden, dass Ammoniak bedeutend weniger gelösten Sauerstoff enthält, als Glycerin.

Aus den von mir angestellten Versuchen lassen sich also folgende Schlüsse ziehen: 1) die von Frl. H a r a s i m i u k beobachteten dauerhaften Veränderungen der Intensitätsverteilung im Fluoreszenzspektrum des Hämatoporphyrins sind durch Oxydation der Lösung verursacht worden; 2) die Reaktion geht unter dem Einfluss von Wärme oder Licht vor sich; 3) Hämatoporphyrin kann unter dem Einfluss eines dieser Faktoren mit dem in Glycerin gelösten Sauerstoff in Reaktion treten.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Eingegangen am 10. Dezember 1930.

J a b ł o ń s k i¹⁾ i S t a r k i e w i c z²⁾ w wyniku swych prac ustalili, że rozkład natężeń w widmie fluorescencji, w przypadku roztworów o małej lepkości, np. wodnych lub alkoholowych, nie zależy od długości fali światła wzbudzającego. Jednak przy użyciu roztworów o dużej lepkości (gliceryna lub nawet ciała stałe), zależność ta daje się zupełnie wyraźnie obserwować. W tym drugim przypadku antistokesowska część widma albo całkiem nie występuje, lub występuje znacznie osłabiona.

Z obserwacji tych można wywnioskować, że za rozkład natężeń w znacznej mierze odpowiedzialne są zderzenia międzycząsteczkowe. Jednak prócz nich musi tu współdziałać inny mechanizm, przypuszczalnie jakiś mechanizm wewnątrz-cząsteczkowy, gdyż w przypadku wzbudzenia fluorescencji światłem znajdującym się poza obszarem widma emisyjnego od strony fal krótkich, rozkład natężeń w widmie fluorescencyjnym, niezależnie od lepkości roztworu, nie ulega zmianie.

W pracach wzmiankowanych badano roztwory fluoresceiny i eskuliny, a więc substancyj, posiadających w swem widmie emisyjnym jedno szerokie pasmo. W dalszym ciągu chodziło więc o sprawdzenie, jakie zależności zachodzą w przypadku kilku blisko położonych, ale oddzielnych pasm fluorescencyjnych, a temsamem o stwierdzenie, czy dla takiej grupy pasm mechanizm wzbudzenia jest wspólny, czy też każde z nich posiada swój własny mechanizm. Zagadnieniem tem zajęła się p. H a r a s i m i u k³⁾ badając amonjakalne i glicerynowe roztwory hematoporfiryny. Widmo tego związku składa się z czterech pasemek czerwonych

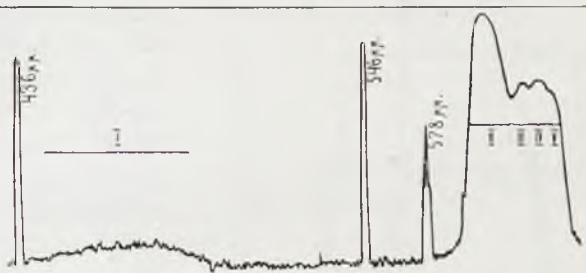
¹⁾ A. J a b ł o ń s k i, Spr. i Prace P. T. F., zeszyt VII, 1, 1926.

²⁾ J. S t a r k i e w i c z, Spr. i Prace P. T. F., IV, 73, 1929.

³⁾ S. H a r a s i m i u k, Spr. i Prace P. T. F., IV, 211, 1929.

oraz szerokiego pasma zielono-niebieskiego. Na rysunku 1 podany jest rozkład ich natężeń, a dla łatwiejszej orientacji są one ponumerowane.

W pracy tej zostało stwierdzone, że najbardziej krótkofalowe pasmo ("I") nie daje się wzbudzić jako pasmo antistokesowskie, niezależnie od lepkości rozpuszczalnika, mimo że w tych samych warunkach czerwone pasemka zawsze występowały bardzo intensywnie. Uwzględniając to i opierając się na wynikach pracy Jabłońskiego można



Rys. 1.

Rozkład natężeń w widmie fluorescencji hematoporfiryny. uważać, że wzbudzenie pasma zielono-niebieskiego jest niezależne od wzbudzenia pasm pozostałych.

W dalszym ciągu tej pracy zajęto się czerwoną częścią widma. Z wyjątkiem jednego przypadku, nie obserwowano tutaj zależności rozkładu natężeń od długości fali wzbudzającej. Wynik ten był do przewidzenia, gdyż najbardziej krótkofalowe pasmo czerwone (pasmo II) pokrywa się z ostatniem od strony fal długich pasmem absorbcyjnym; każde więc wzbudzenie tej części widma jest zgodne z prawem Stokes'a.

Na końcu swej pracy autorka nadmienia, że przy zmianach stężenia glicerynowego roztworu hematoporfiryny, jak również w „pewnych” warunkach, w przypadku roztworu amonjakalnego, otrzymuje się wyraźne zmiany w rozkładzie natężeń. Podobnie, w sposób bardzo wyraźny, zaznaczył się wpływ zmian temperatury. Po przeprowadzeniu bliższych badań, można było ustalić, że w tym ostatnim przypadku mamy do czynienia ze zjawiskiem nieodwracalnym.

Na podstawie otrzymanych wyników, nie można było wyjaśnić obserwowanych zjawisk; wyświetleniem tego zająłem się więc w swojej pracy.

Metoda, którą stosowałem przy badaniach jest bardzo prosta. Obserwowaną ciecz umieszczałem w prostopadłościennym naczynku kwarcowym¹⁾ (rys. 2); celem uniknięcia wpływu rozprożeń, naczynko było oklejone czarnym papierem, w którym wycięto dwie szczeliny. Przez jedną z nich padała wiązka światła wzbudzającego, pochodząca od kapilarnej lampy rtęciowej typu Solta²⁾, przez drugą zaś, położoną pod kątem prostym do poprzedniej, fotografowałem widmo

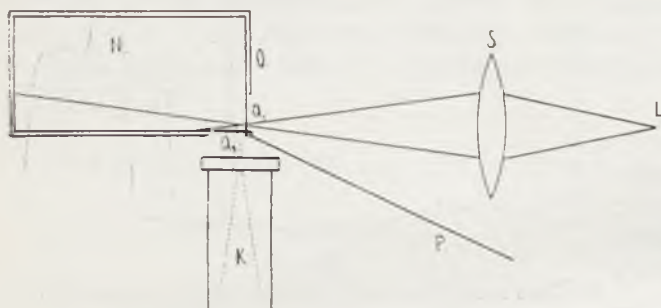
¹⁾ Sporządzonem przez szklarza Zakładu, p. E. Ostasiewicza.

²⁾ A. Solta, Spr. i Prace P. T. F., IV, 301, 1929.

emisyjne. Celem możliwego zmniejszenia wpływów absorpcji, obie szczeliny wyciąłem przy samej krawędzi naczynka.

Ustawienie przyrządów przedstawione jest schematycznie na rys. 2.

Widmo fotografowałem przy pomocy spektrografu szklanego



Rys. 2.

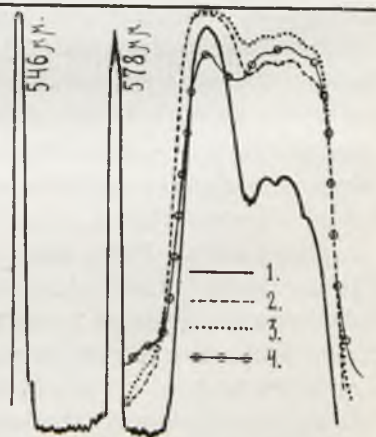
Aparatura. *L* — lampa rtęciowa; *S* — soczewka zbierająca; *N* — naczynko kwarcowe; *a*₁ i *a*₂ — szczeliny wycięte w osłonie naczynka; *K* — kolimator spektrografu; *P* — przesłona osłaniająca szczeliny spektrografu.

F u e s'a, używając klisz Imperial „Panchromatic Process Plates”. Za skalę porównawczą służyło mi widmo rozproszonego światła lampy rtęciowej. Otrzymane fotografie fotometrowałem przy pomocy mikrofotometru Molla; przytoczone tu wykresy są kopjami krzywych wyrysowanych przez przyrząd.

Pomiary. — Powtarzając doświadczenia przeprowadzone przez p. Harasimiuk, przez długi czas nie mogłem otrzymać obserwowanych przez nią wyników.

Stosując różne temperatury w granicach od -45° do $+60^{\circ}$ C, w przypadku roztworu amonjakalnego nie zdołałem zaobserwować żadnych wyraźniejszych zmian w rozkładzie natężeń widma fluorescencji. Wyższych ani też niższych temperatur nie mogłem stosować ze względu na to, że przy temperaturach wyższych roztwór zaczynał wrzeć, przy niższych zaś zamazał, tracąc zupełnie przezroczystość.

Badałem następnie wpływ zmian stężenia; okazało się przytem, jak to widać z rys. 3, że ze wzrostem stężenia II pasmo emisyjne stopniowo słabnie, w porównaniu do pasm pozostałych. Zmiana ta, nie zaznaczona zresztą w poprzedniej pracy, jest spowodowana przez reabsorbcję. Jak już wspomniałem wyżej, pasmo II pokrywa się z najbardziej długofalowym pasmem absorbcyjnym. Dlatego też ze

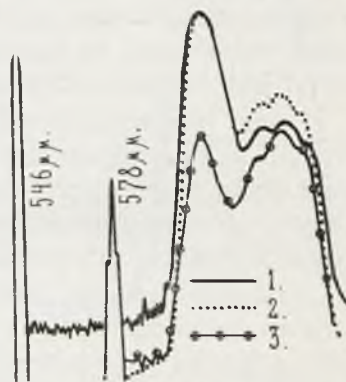


Rys. 3.

Wpływ zmian stężenia roztworu amonjakalnego. Krzywa 1 przy stężeniu 10^{-6} gr/cm³, 2 — przy 10^{-5} gr/cm³, 3 — przy 10^{-4} gr/cm³, 4 — przy 10^{-3} gr/cm³.

wzrostem stężenia roztworu jest ono coraz silniej pochłaniane. Za dowód popierający ten pogląd, może służyć następujące doświadczenie. Na zawarty w naczynku roztwór o stężeniu 10^{-1} gr/cm³ rzucałem wiązkę światła wbudząjącego w różnych odległościach od krawędzi R (rys. 2). Kolimator spektrografu pozostawał zawsze w położeniu prostopadłym do kierunku wiązki, a równoległym do powierzchni O (rys. 2) naczynka. W ten sposób fotografowałem światło fluorescencji przechodzące przez warstwy roztworu o różnej grubości (od ułamka milimetra do 25 mm).

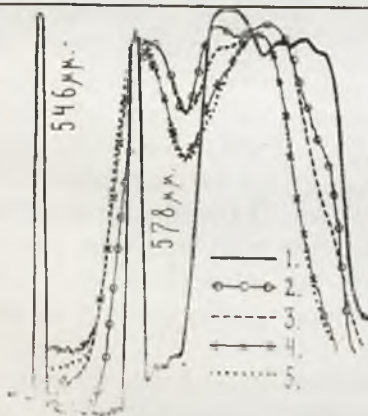
Otrzymane wyniki obrazuje rys. 4. Widać tu wyraźnie, że ze wzrostem grubości warstwy pochłaniającej pasmo "II" stopniowo słabnie, podobnie jak to miało miejsce przy rosnącym stężeniu. To podobieństwo zachodzących w obu przypadkach zmian potwierdza wyżej wysłowniony pogląd.



Rys. 4.

Zależność rozkładu natężeń od grubości warstwy reabsorbującej. Krzywa 1 — przy reabsorbacji w warstwie 1 mm, 2 — przy 9 mm, 3 — przy 25 mm.

Nieodwracalność zjawiska obserwowanego przez moją poprzedniczkę nasunęła przypuszczenie, że może być ono spowodowane przez jakąś reakcję chemiczną. Przedewszystkiem zacząłem więc badać wpływ tlenu, jako pierwiastka najłatwiej i najczęściej reagującego z różnymi związkami.



Rys. 5.

Zmiany zachodzące w widmie podczas utleniania roztworu amonjakalnego. 1 — przy użyciu roztworu nieutlenionego, 2 — utlenianego w ciągu 20 minut, 3 — w ciągu 40 min., 4 — w ciągu 80 min., 5 — w ciągu 100 min.

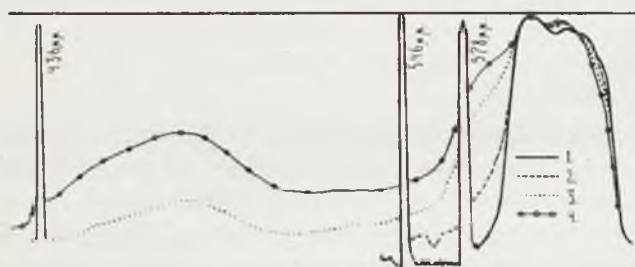
Badany roztwór utrzymywałem w temperaturze 18° C i przepuszczałem przezeń strumień tlenu, fotografując przytem widmo emitowane przez roztwór w stanie początkowym i końcowym. Mimo dwugodzinnego przepływu tlenu otrzymane fotografie nie wykazały żadnych różnic; gdym jednak doświadczenie powtórzył, podnosząc temperaturę roztworu do 60° C, wówczas już po 20 minutach ukazały się na kliszy fotograficznej nowe pasma. Doświadczenie to prowadziłem dalej, przedłużając w każdym następnym przypadku czas przepływu tlenu o 20 minut. Jak widać z rys. 5, ze wzrostem trwania doświadczenia coraz

silniej zaznaczają się dwa nowe pasma (pomarańczowe i czerwone), pasma zaś, należące do normalnego roztworu hematoporfiryny, stopniowo zanikają. Po mniej więcej półtoragodzinnym przepływie tlenu występują już tylko te nowe pasma i żadne dalsze zmiany nie zachodzą. Z tych spostrzeżeń można wnioskować, że zachodzi tu reakcja utleniania, przyczem produkt reakcji jest również substancją fluoryzującą.

Pasmo zielono-niebieskie posiadało zawsze tak słabe natężenie, że mimo kilkunastogodzinnych ekspozycji, nie otrzymywałem na kliszy nawet śladu zaczernienia; dlatego też, w przypadku roztworu amonjalkalnego, nie przeprowadziłem obserwacji zmian, jakie mogą w niem zachodzić podczas utleniania.

Następnie tesame badania przeprowadziłem dla glicerynowego roztworu hematoporfiryny. W tym przypadku widmo jest bardzo rozmyte, a pasmo zielono-niebieskie występuje znacznie mocniej i można je obserwować niemal na równi z pasmami czerwonymi.

I tutaj przy podniesionej temperaturze (do 60° — 70° C), tlen reaguje z substancją fluoryzującą ¹⁾ i pod wpływem tej reakcji widmo emisyjne ulega zmianie (rys. 6),



Rys. 6.

Zmiany zachodzące w widmie podczas utleniania roztworu glicerynowego. 1 — przy użyciu roztworu nieutlenianego; 2 — utlenianego w ciągu 1 godziny; 3 — w ciągu $1\frac{1}{2}$ godz.; 4 — utlenianego 2 godziny.

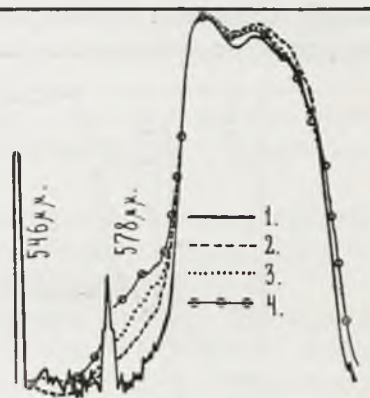
końcowy produkt posiada jednak widmo nieco odmienne od obserwowanego w przypadku roztworu amonjalkalnego. Tam, jak wyżej wspomniałem, występowały dwa pasma: pomarańczowe i czerwone; tutaj również one występują, prócz nich jednak występuje pasmo czerwone pokrywające się z pasmem II i bardzo wzmocnione pasmo zielono-niebieskie. Trudno jest orzec, czy pod wpływem innego rozpuszczalnika ta sama substancja emituje tak odmienne widma, czy też reakcja w obu przypadkach inaczej przebiega i mamy tu do czynienia z odmiennymi związkami.

W toku badań stwierdziłem, że glicerynowy roztwór hematoporfiryny pod wpływem światła zmienia barwę z krwistej na ceglastą, a z nią i widmo emisyjne. Ukazuje się tu nowe pasmo przylegające od strony fal długich do prążka rtęciowego 578 μ (rys. 7). Przy bliższem zbadaniu tego zjawiska okazało się, że podczas naświetlania roztworu i przy prze-

¹⁾ W przypadku roztworu glicerynowego reakcja zachodzi znacznie wolniej.

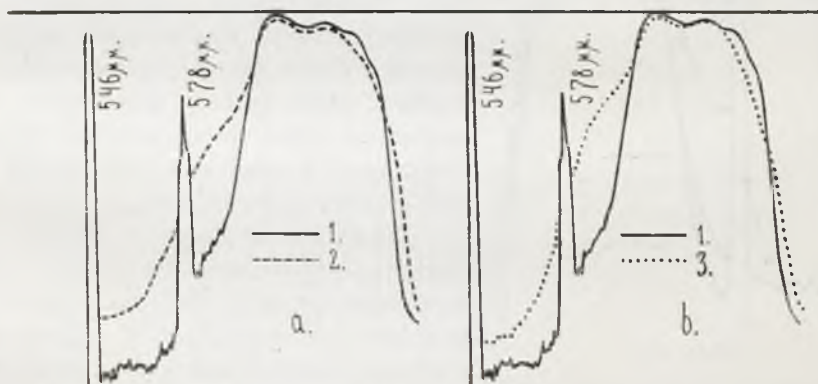
plywie tlenu, występują jednakowe zmiany w rozkładzie natężeń widma fluorescencji (rys. 8). W obu przypadkach musi więc zachodzić ta sama reakcja utleniania; w pierwszym zachodzi ona pod wpływem ciepła, w drugim pod wpływem światła. Jeżeli tak jest w istocie, to w przypadku roztworu nie zawierającego rozpuszczonego tlenu, światło nie powinno wywołać żadnych zmian. Doświadczenie potwierdziło to. Widmo roztworu, z którego usunąłem rozpuszczony w nim tlen przez umieszczenie go pod ciśnieniem zmniejszonym do 2-ch milimetrów słupa rtęci, mimo ośmiogodzinnego naświetlania nie uległo zmianie (rys. 9b).

By ułatwić ocenę otrzymanego wyniku, drugą część tego samego roztworu nasyciłem tlenem i cały czas utrzymywałem w identycznych, z częścią pierwszą, termicznych i świetlnych warunkach. Oczywiście, pod wpływem światła, widmo jej, w porównaniu do widma roztworu pozbawionego tlenu, uległo znacznej zmianie (rys. 9a).



Rys. 7.

Zmiany zachodzące w widmie pod wpływem światła. 1 — w przypadku roztworu świeżo przygotowanego; 2 — naświetlanego 2 $\frac{1}{2}$ godz.; 3 — naświetlanego 8 godz.; 4 — naświetlanego 14 godz.

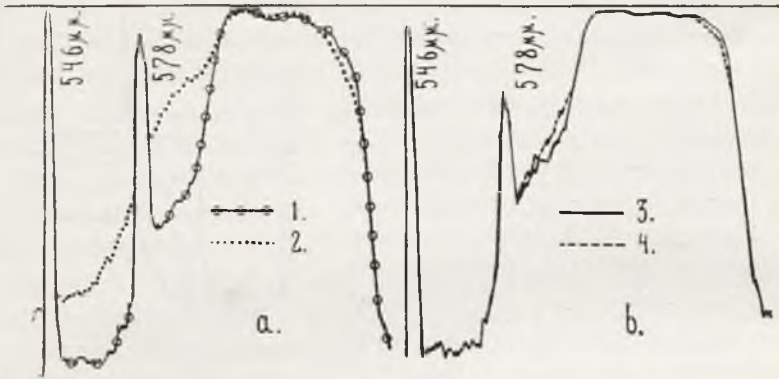


Rys. 8.

a — wpływ utleniania, b — wpływ naświetlania. 1 — krzywa rozkładu natężeń w przypadku roztworu krótko utlenianego; 2 — po dalszym utlenianiu go w ciągu 1 godziny; 3 — po naświetlaniu go w ciągu 6 godz.

Badając nakoniec wpływ zmian stężenia glicerynowego roztworu hematoporfiryny, zaobserwowałem, że przy wzrastającym rozcieńczeniu

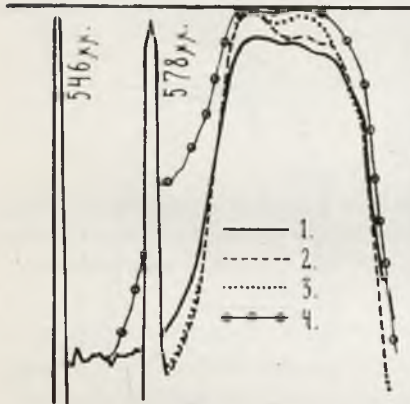
zachodzą w widmie pewne zmiany (rys. 10)¹⁾, które należy przypisać reakcji utleniania; pojawiają się tu bowiem te same pasma, które występują przy przepuszczaniu tlenu przez roztwór.



Rys. 9.

a) 1 — Krzywa rozkładu natężeń w przypadkach roztworu krótko utlenianego; 2 — po naświetlaniu go w ciągu 8 godz. b) 3 — w przypadku roztworu pozbawionego tlenu; 4 — po naświetlaniu go w ciągu 8 godz.

Zachodzące w tym przypadku utlenienie można sobie tłumaczyć w ten sposób, że zmniejszając stężenie, wprowadzamy do roztworu



Rys. 10.

Wpływ zmian stężenia roztworu glicerynowego. 1 — przy stężeniu 10^{-3} gr/cm³; 2 — przy 10^{-4} gr/cm³; 3 — przy 10^{-5} gr/cm³; 4 — przy 10^{-6} gr/cm³.

pewną ilość gliceryny, a tem samem nową porcję rozpuszczonego w niej tlenu. Jest rzeczą wielce prawdopodobną, że reakcja zachodzi dopiero pod wpływem światła wzbudzającego fluorescencję. Nie mogłem tego jednak prześledzić przez wzgląd na zbyt słabe natężenie światła badanego i konieczność stosowania długich czasów naświetlania kliszy.

Zestawienie i wnioski:

Szukając wyjaśnienia dla zjawisk obserwowanych przez p. H a r a s i m i u k²⁾, badałem amonjakalne i glicerynowe roztwory hematoporfiryny. Zmieniałem ich stężenie (od 10^{-3} do 10^{-6} gr/cm³) i temperaturę (od -45° do $+60^{\circ}$ C), naświetlałem je i działałem na nie tlenem.

¹⁾ Podczas rozcieńczania roztworu pasmo zielono-niebieskie znacznie się wzmacnia, mimo to jednak zbyt słabo zaznacza się na kliszy i krzywe wyrysowane przez mikrofotometr nie wykazują go. Dlatego też na rys. 10 tę część widma pominięto.

²⁾ S. H a r a s i m i u k, i. c.

Używając gliceryny jako rozpuszczalnika zaobserwowałem, że przy wszystkich wymienionych doświadczeniach widmo emisyjne ulegało jednakowym zmianom. Zmiany te, jak wykazały bliższe badania, występują wskutek utleniania się roztworu.

Stwierdziłem również, że światło, ciepło i obniżanie stężenia dopomagają do zachodzenia reakcji między hematoporfiryną i tlenem rozpuszczonym w glicerynie.

Przy użyciu roztworu amonjakalnego, wspomniana reakcja zachodzi jedynie podczas przepływu tlenu. Może to świadczyć, że w amonjaku tlen rozpuszcza się znacznie słabiej niż w glicerynie.

Opierając się na podanych tu wynikach należy mniemać, że i w przypadku opisanym przez p. H a r a s i m i u k, tlen był powodem zmian, obserwowanych przez nią podczas zmniejszania stężenia i podnoszenia temperatury. Podobieństwo widm otrzymanych w obu pracach zdaje się być wystarczającym poparciem przytoczonego poglądu.

Panu Profesorowi S. P i e ń k o w s k i e m u, za powierzenie mi tego tematu, cenne wskazówki i okazywaną mi życzliwość w ciągu całych moich studjów, pozwalam sobie wyrazić głęboką wdzięczność i złożyć najserdeczniejsze podziękowanie.

Panu Profesorowi Z a l e w s k i e m u składam podziękowanie za udzieloną mi hematoporfirynę.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 10 grudnia 1930.

Zdzisław Zajac.

Fluorescencja wzbudzonych atomów rtęci.¹⁾

Über die Fluoreszenz angeregter Quecksilberatome.

Zusammenfassung.

In Anlehnung an die Versuche von S. Pieńkowski²⁾ habe ich die stufenweise angeregte Fluoreszenz im reinen Quecksilberdampf untersucht, wobei die Hg-Atome zuerst durch elektrodenlose Entladung im elektrischen Wechselfeld und dann weiter mit dem sichtbaren Licht einer Hg-Vakuumbogenlampe angeregt werden³⁾.

Wie einleitende Vorversuche zeigten, sind hier weitgehende Reinheit des untersuchten Dampfes, möglichst intensive Einstrahlung bei Vermeidung des Streulichts sowie passend gewählte Entladungsbedingungen notwendig, um zu brauchbaren Resultaten zu kommen. All diesen Anforderungen wurde auf folgende Weise im weiten Umfang Genüge geleistet.

Das zylindrische Fluoreszenzgefäß V (s. Fig. 1. des poln. Textes) aus Hartglas „Sibor“ war mit angeblasenen planparallelen Fenstern (von 25 cm² Oberfläche) sowie mit einem Ansatzrohr R versehen. Es wurde zuerst an eine Vakuumapparatur angeschlossen und bis zur Beseitigung aller Gasreste bei der Temperatur von ungefähr 500° C ausgeheizt. Dann wurden unter fortwährendem Pumpen mehrere Tropfen Hg langsam hineindestilliert und endlich — nach Ausfrierung fremder Dämpfe mittels flüssiger Luft — das Gefäß abgeschmolzen. Mit Hilfe zwei voneinander unabhängig geheizter elektrischer Öfen F_1 und F_2 konnte man den Druck des anzuregenden Quecksilberdampfes bei konstanter Temperatur variieren. Die Temperatur innerhalb des Ofens F_1 , die den Dampfdruck bestimmte, wurde mit Hilfe des Thermoelements Te_1

¹⁾ Praca ta referowana była na V. Zjeździe Fizyków Polskich w Poznaniu 26. IX. 1930.

²⁾ S. Pieńkowski, C. R., 186, 1530, 1928.

³⁾ Die Resultate dieser Untersuchungen wurden zuerst veröffentlicht in C. R., 191, 1304, 1930.

gemessen und konnte auf der ganzen Länge des Ansatzrohres bis auf $0,5^{\circ}C$ konstant gehalten werden. Die Temperatur des Ofens F_2 (mit dem Thermoelement Te_2 gemessen) betrug meistens 150° bis $200^{\circ}C$. Dank diesen Anordnungen konnte man den Quecksilberdampf unter wohldefinierten Drucktemperaturverhältnissen untersuchen.

Der Ofen F_2 war innen und aussen mittels kolloidaler Kohle geschwärzt, um das Streulicht möglichst herabzudrücken. Zwei steife Drahtschlingen, dicht neben den Enden des Rohres V um dasselbe gewickelt, bildeten die Aussenelektroden; ihnen wurde der hochfrequente, mittels elektrischer Schwingungskreise erzeugte Wechselstrom zugeführt.

Der Sekundärkreis (s. Fig. 2.), in dem die elektrodenlose Entladung stattfand, war mit dem Primärkreis (bestehend aus der Flachspule L_1 , Kondensatoren C und C' sowie der Funkenstrecke F) induktiv gekoppelt, wobei der Koppelungsgrad geändert werden konnte. Mittels des Luftkondensators C' mit variabler Kapazität konnten die beiden Kreise aufeinander abgestimmt werden. Zur Erregung des Sekundärkreises habe ich die Methode der Löschfunken angewandt und zu diesem Zweck eine Funkenstrecke von spezieller Konstruktion hergestellt, deren Einzelheiten aus Fig. 3. zu ersehen sind.

An die plattenförmigen Elektroden aus Silber (Durchmesser 2 cm) wurden mit fließendem Wasser gekühlte Messingröhren gelötet. Das eine (dickwändige) Rohr war mit einem Gewinde versehen, was feine Regulierung des Abstandes der (einander parallelen) Elektrodenoberflächen ermöglichte; dieser Abstand betrug 0,15 bis 0,25 mm. Die Röhren steckten in einem die ganze Funkenstrecke dicht abschliessenden Glasmantel, durch welchen beim Betrieb der Wasserstoff aus einer Bombe strömte. — Die Funkenstrecke lag unmittelbar an der Sekundärspule des Transformators T , dessen Primärkreis 500 periodiger Wechselstrom über einen Regelwiderstand RV zugeführt wurde.

Ein Vakuumthermoelement VJ im Sekundärkreis, verbunden mit einem Präzisions-Unipivot-Galvanometer MV , erlaubte über die Entladungsstärke Mass zu gewinnen. Die Hochfrequenzstromstärke betrug 15—35 mA und konnte bis auf 1% konstant gehalten werden. Die Schwingungsfrequenz wurde mit Hilfe eines technischen Wellenmessers zu 1340 kHz ermittelt und dabei die Einwelligkeit im Sekundärkreis festgestellt.

Die so ausgearbeitete Anordnung zur elektrischen Anregung bot mannigfache Vorteile. Durch die hohe ($> 10^4$) Funkenzahl und also ebenso grosse Wellengruppenfrequenz im Sekundärkreis, nahm die Entladung einen fast kontinuierlichen Verlauf an, was auch die Beobachtung derselben im rotierenden Spiegel bestätigte. Die sehr kurze Funkenstrecke verhinderte eine allzu grosse Schwingungsenergie im Sekun-

därkreis; andererseits musste man infolgedessen auf die Anregungsmöglichkeit bei den tiefsten Drucken verzichten. Die Funkenstrecke arbeitete sehr regelmässig und nutzte sich nur langsam ab, wodurch quantitative Untersuchungen im Fluoreszenzspektrum möglich wurden.

Unter den angewandten Bedingungen setzte die leuchtende Entladung erst bei der Temperatur des Ofens F_1 von ungefähr $65^{\circ}C$, entsprechend dem Druck von etwa 0,04 mm des Hg-Dampfes, ein. Das Spektrum der positiven Säule (die hier hauptsächlich in Betracht kommt) zeigt zuerst neben den Bogenlinien auch einige Funkentlinien, die aber bald verschwinden. Bei etwa 0,75 mm (in dem Temperaturintervall von 120° — $130^{\circ}C$) erscheint neben dem Bogenspektrum ein kontinuierliches Hg-Molekelspektrum, das rasch an Intensität und Ausdehnung gewinnt und der Entladung die charakteristische grüne Farbe sowie beträchtliche Helligkeit verleiht ¹⁾.

Die optische Anordnung zeigt Fig. 4. (im horizontalen Schnitt). Für die vorliegenden Untersuchungen war eine Lichtquelle nötig, die möglichst scharfe und schmale Linien mit grosser Intensität lieferte. Benutzt wurde eine Hg-Vakuumbogenlampe aus Quarzglas, die jederzeit in Verbindung mit den Pumpen gesetzt werden konnte. Die eiserne Anode sowie die Kathode waren mit fliessendem Wasser gekühlt. Das horizontal angebrachte Leuchtrohr Q (s. Fig. 4.) von 2,5 cm lichter Weite und ungefähr 30 cm Länge war ausserdem mit Luft gekühlt. Die Lampe verbrauchte bei nahezu konstanter Spannung von ungefähr 35 Volt je nach dem Vorschaltwiderstand 7,5 bis 25 Amp. Gleichstrom. Die Bogenstromstärke konnte bis auf $2^{\circ}/_{00}$ konstant gehalten werden. Um auch das Seitenlicht der Lampe auszunutzen, habe ich einen Reflektor R eigener Konstruktion aus poliertem Nickelblech angewandt. Die mit starkbrechenden Flüssigkeit gefüllte Glaskugel K (vom 10 cm Durchmesser) sowie die Glaslinsen L_1, L_2 von grosser Öffnung, leiteten ohne grösseren Verlust das erregende Licht dem Fluoreszenzgefäss V zu, in dessen Innern die Strahlen ein sehr intensives, von der chromatischen Aberration praktisch freies Bündel bildeten; der Querschnitt dieses Bündels war dabei etwas kleiner als die lichte Weite des Rohres V .

Bei gleichzeitiger Anregung durch Entladung und Einstrahlung konnte nun in dem von der positiven Säule erfüllten Raum ein kräftiges Fluoreszenzleuchten von grünlichblauen Farbe, deutlich durch den Rand des erregenden Lichtbündels begrenzt, beobachtet werden, und zwar in dem Druckintervall von 0,05 mm bis etwa 2 mm. Diese Grenzen sind einerseits durch das Einsetzen der leuchtenden Entladung, andererseits durch das Auftreten der intensiven Hg₂-Banden (s. o.) gesetzt, so dass

¹⁾ Über analoge Anregungsstufen bei der elektrodenlosen Ringentladung im Hg-Dampf vgl. z. B. H. Volkringer, Ann. de Phys., XIV, 15, 1930.

bei höheren Drucken die Fluoreszenz nur am Wege vergleichender, recht unsicherer Intensitätsmessungen zu verfolgen wäre. Der Dampf kann dabei gesättigt sein oder nicht; das Überhitzen desselben bis 250°C bewirkte keine grössere Änderungen in dem Verlauf der Erscheinung. Die relativ grösste Helligkeit der Fluoreszenz wird bei einigen Zehnteln mm Druck erreicht. Die Unterbrechung der Entladung bewirkt das Verschwinden dieser Fluoreszenz; im Falle der elektrischen Anregung allein haben wir nur mit dem Entladungslicht zu tun.

Spektroskopische Untersuchungen (die Beobachtungsrichtung bildete nahezu rechten Winkel mit derjenigen des erregenden Bündels) zeigten, das in dem Wellenlängengebiet von 3600 bis 7000 Å nur drei Hg-Bogenlinien 5461, 4358 und 4047 (also das erste Triplet der scharfen Nebenreihe, $2^3P_{0,1,2} \rightarrow 2^3S_1$) dabei emittiert werden. Diese Linien sind zwar auch in dem eingestrahlichten sowie in dem Entladungslicht vorhanden. Wie aber spektralphotometrische Untersuchungen (vgl. unten) zeigten, konnte das Streulicht auf einen kleinen Bruchteil (0,5% bis 1%) des Fluoreszenzlichts herabgedrückt werden; andererseits, machte das Entladungslicht im Druckintervall von 0,05 bis 0,75 mm (beim überhitzten Dampf) nur 0,5%—2% der Fluoreszenzintensität der genannten Linien aus, brauchte also nur bei höheren Drucken berücksichtigt zu werden.

Im weiteren Verlaufe der Arbeit habe ich quantitative Intensitätsmessungen im Spektrum der so angeregten Fluoreszenz angestellt und zuerst die Beziehung zwischen der Intensität des erregenden Lichtes und derjenigen des Fluoreszenzlichtes untersucht. Dabei habe ich die von Dorgelo¹⁾ angegebene photographische Methode der Spektralphotometrie angewandt.

Der Quarzplatinstufenabschwächer *Sb* (s. Fig. 4.) wurde von dem Objektiv *O*₁ mit dem (aus dem Gefäss *V* kommenden) Fluoreszenzlicht möglichst gleichmässig beleuchtet und mittels des Objektivs *O*₂ auf den Spalt des Spektrographen *Sp* fehlerfrei abgebildet. Zur Verfügung stand ein Glasspektrograph von C. Leiss mit der Lichtstärke 1:8, der zwischen den Linien *C* und *H* ein 80 mm langes Spektrum lieferte. Selbst bei dieser Anordnung waren Belichtungszeiten von 0,5 bis 10 Minuten (je nach dem Druck, der benutzten Plattensorte usw.) ausreichend, um geeignete Schwärzungen zu erhalten.

Ein feines Nickeldrahtnetz diente zur nicht selektiven Abschwächung des erregenden Lichtes²⁾. Es konnte in den Strahlengang — und zwar senkrecht zu demselben — eingestellt werden; dabei blieb die Beleuchtung im Innern des Gefässes *V* homogen. Der Schwächungskoeffizient des

¹⁾ H. B. Dorgelo, Phys. ZS., 26, 756, 1925.

²⁾ Vgl. R. W. Wood und E. Gaviola, Phil. Mag., VI, 352, 1928.

Drahtnetzes sei mit k bezeichnet (hier gleich 4,25). Auf derselben Platte wurde nun das Fluoreszenzspektrum zweimal mit genau derselben Belichtungszeit aufgenommen: bei ab- und bei ungeschwächtem anregenden Bogenlicht. Dann folgte noch die Aufnahme des Entladungslichtes, das aber — bei gleicher Belichtungszeit — keine nachweisbare Schwärzung verursachte (über das Streulicht s. o.). Während jeder Aufnahmeperiode wurden alle die Erscheinung beeinflussenden Faktoren, also Temperatur in den Öfen, Bogenstromstärke sowie die Intensität des Hochfrequenzstromes möglichst konstant gehalten.

Die Auswertung der Platten geschah mit Hilfe eines Moll'schen selbstregistrierenden Mikrophotometers.

Derartige Untersuchungen habe ich im Druckintervall von 0,1 bis 0,8 mm bei der Dampftemperatur von 125° — 175° C angestellt. Es ergab sich daraus, dass — innerhalb der Messfehler — die Intensität aller Fluoreszenzlinien in derselben Masse (nämlich k -mal) wie die Intensität der erregenden Bogenlinien geschwächt wird, sodass also zwischen diesen beiden Größen Proportionalität besteht. Dies bedeutet, dass im Falle der untersuchten Fluoreszenz ein einzelner Lichtabsorptionsakt dem Emissionsprozess vorangeht.

Um auch die einzelnen Hg-Bogenlinien auf ihre Fähigkeit der Anregung des elektrisch angeregten Hg-Dampfes zu prüfen, habe ich Filter angewandt. Entsprechend gewählte farbige Lösungen von passender Konzentration in einem oder mehreren Glaströgen F (s. Fig. 4.) von den Dimensionen $8 \times 8 \times 0,5$ oder $0,75$ cm in den Strahlengang eingebracht, erlaubten einzelne Linien oder Liniengruppen aus sichtbarem Hg-Bogenspektrum herauszusondern. Infolge der Anwendung der Glasoptik kamen nämlich nur die Wellenlängen > 3900 Å in Betracht. Folgende Linien (oder Liniengruppen) konnten mit einer Intensität von 30 %—60 %, je nach Wellenlänge, ausfiltriert werden, während von den anderen höchstens 0,1 % übrig blieb: die gelben: 5791, 5790, 5770; die grüne 5461; die blauen: 4358, 4347, 4339; endlich die violetten: 4078, 4047 Å. (Vgl. Niveauschema von Hg I, Fig. 5.). Die bei verschiedenen Drucken angestellten Beobachtungen zeigten, dass die gelben Linien den elektrisch angeregten Dampf zu keiner beobachtbaren Emission weiter anregen. Dies bedeutet, dass unter den angewandten Bedingungen der elektrischen Anregung die Konzentration der Atome in dem Zustand 2^1P_1 relativ sehr gering ist. Umsoweniger kommen auch die schwachen Linien 4916, 4347 und 4339 Å (vgl. Fig. 5.) bei der optischen Anregung in Betracht. Dagegen konnte bei der so erzielten monochromatischen Anregung die Emission des Triplets $2^3P_{0, 1, 2}$ — 2^3S_1 als Fluoreszenz durch jede der drei Linien 5461, 4358 u. 4047 Å erzeugt werden, freilich mit verschiedener Intensität. Am stärksten ist die violette Linie wirksam

dann die grüne und blaue. Genauere Angaben bedürften u. a. der Kenntnis der Intensitätsverhältnisse der durchfiltrierten Bogentlinien. Bei höheren Drucken scheint die Grünerregung an Stärke einzubüssen, doch sind hier die Beobachtungen erschwert durch die relativ grosse Helligkeit der Entladung selbst. Bei der Violetterregung wird neben 4047 auch die Linie 4078 Å durchgelassen, kann aber dazu keinen Beitrag liefern, da sie dem Übergang $2^3P_1-2^1S_0$ entspricht (s. Fig. 5.). Diese Linie ist relativ schwach, ausserdem gibt es vom 2^1S_0 Zustand mit weit grösserer Wahrscheinlichkeit Übergänge nach 2^1P_1 (unter Emission der infraroten Linie 10140 Å) als nach 2^3P_1 , so dass auch 4078 Å keine beobachtbare sichtbare Emission verursacht.

In dem eingestrahnten Licht sind demnach nur die Linien 5461, 4358 und 4047 Å merklich wirksam, die bekanntlich mit grosser Intensität im Spektrum des Hg-Bogens auftreten. Andererseits ist das Zustandekommen der untersuchten Fluoreszenz an genügend grosse Konzentration der Atome in allen drei $2^3P_{0,1,2}$ Zuständen gebunden. Die angeregten Atome werden in erster Linie durch elektrodenlose Entladung, also durch Elektronenstoss gebildet. Für die Anzahl der Atome in den benachbarten 2^3P Zuständen sind weiter folgende Faktoren vom Einfluss: spontaner Zerfall des 2^3P_1 Zustandes; vernichtende Wandstösse; Überführung der metastabilen $2^3P_{0,2}$ Atome in andere Energiezustände durch Elektronenstoss; strahlende Übergänge aus höheren Energiezuständen und endlich Stösse erster und zweiter Art mit den normalen Atomen. Wird nun sichtbares Licht des Hg-Bogens eingestrahlt, so vollzieht sich der Vorgang weiterer optischer Anregung zwischen den drei so erzeugten 2^3P Zuständen und dem 2^3S_1 Zustand (Absorption einer der Linien 5461, 4358 und 4047 Å und darauffolgende Emission des Triplets $2^3P_{0,1,2}-2^3S_1$).

Hiermit wären die wesentlichen Züge der Erscheinung festgelegt.

Die Untersuchungen darüber werden fortgesetzt; den Gegenstand derselben bildet zurzeit die Bestimmung der Intensitätsverhältnisse in dem Triplett $2^3P_{0,1,2}-2^3S_1$ von Hg I bei so angeregter Fluoreszenz (und zwar im Druckintervall von 0,05 bis 1,5 mm), ferner bei Anregung in der positiven Säule der elektrodenlosen Entladung sowie des Vakuumbogens.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Ratschläge im Laufe der Untersuchung bin ich Herrn Prof. Dr. S. P i e ŋ k o w s k i zu grossem Dank verpflichtet.

Warschau, Universitäts-Institut für Experimentalphysik.

Eingegangen am 3. Januar 1931.

1. Atomy wzbudzone mogą pochłoniąć prążki nienależące do serii głównej, przyczem zostają osiągnięte wyższe stany wzbudzone. Samorzutnemu zanikowi tych stanów towarzyszy emisja, oprócz pochłoniętych, szeregu innych prążków jako fluorescencja wzbudzona schodkowo.

W pierwszym etapie atomy mogą być przytem wzbudzane albo optycznie albo elektrycznie. Ten drugi, a więc mieszany sposób wzbudzania schodkowego zastosował po raz pierwszy F. P a s c h e n ¹⁾ w swych badaniach nad promieniowaniem rezonansowem elektrycznie wzbudzonego helu; widzialną fluorescencję pary rtęci otrzymał tą drogą S. P i e ń k o w s k i ²⁾.

W pracy niniejszej ³⁾ zająłem się bliższem zbadaniem tego zjawiska, przyczem atomy rtęci wzbudzane były w pierwszym etapie przez wyładowania bezelektrodowe w szybkozmiennem polu elektrycznym, następnie zaś widzialnem promieniowaniem niskoprężnej lampy rtęciowej.

Z szeregu doświadczeń wstępnych okazało się, że dla osiągnięcia dodatnich wyników, mogących ponadto stanowić podstawę dla dalej idącej analizy, konieczne są: duża czystość badanej pary, możliwie intensywne naświetlanie, przy sprowadzeniu do minimum światła rozproszonego oraz odpowiednio dobrane warunki wyładowań. Należy się mianowicie liczyć z faktem, że pobudzamy do fluorescencji parę już świecąca; wobec tego natężenie jej winno być przynajmniej tego rzędu, co świecenie pod wpływem samego wyładowania, jeśli nie mamy się uciekać do uciążliwych a niepewnych pomiarów porównawczych. Prążki emitowane przy fluorescencji występują poza tem nietylko w widmie wyładowań ale również w świetle wzbudzającym łuku *Hg*.

Wogóle, zachodzenie zjawiska tego typu związane jest z dostateczną koncentracją elektrycznie wzbudzonych atomów głównie w tych stanach, z których mogą być następnie absorbowane prążki występujące ze sporem natężeniem w świetle wzbudzającym.

Warunkom tym uczyniono w szerokim zakresie zadość w ostatecznie opracowanem urządzeniu doświadczalnym, które przedstawiało się w sposób następujący.

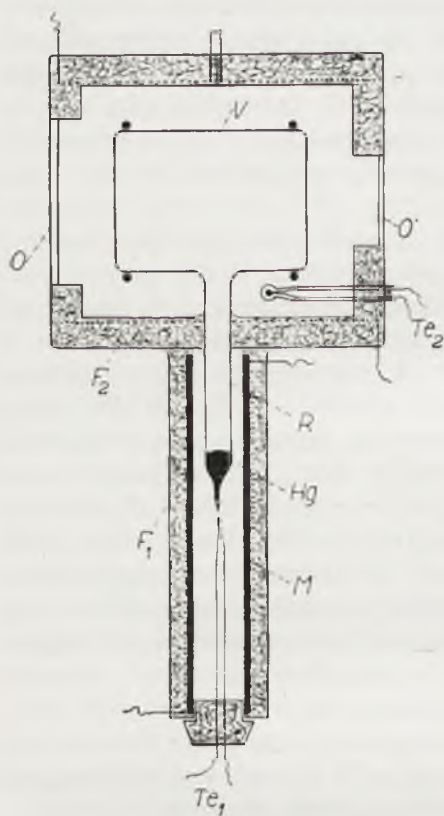
2. Naczynko fluorescencyjne *V* (zob. rys. 1.), wykonane ze szkła „Sibor“, w kształcie walca, zamkniętego dotopionemi okienkami płaskorównoległemi (o powierzchni 25 cm²), zaopatrzone było w odnogę *R*, służącą jako zbiornik rtęci. Po gruntownem wymyciu i dołączeniu do aparatury wysokopróżniowej, było ono ogrzewane w temperaturze około 500⁰ C aż do całkowitego usunięcia gazów zaadsorbowanych. Następnie

¹⁾ F. Paschen, Ann. Phys., 45, 625, 1914.

²⁾ S. Pieńkowski, C. R., 186, 1530, 1928.

³⁾ Por. Z. Zając, C. R., 191, 1304, 1930.

wdestylowano doń możliwie powoli kilka cm rtęci, uprzednio starannie oczyszczonej, i po wymrożeniu obcych par zapomocą ciepłego powietrza odcięto je płomieniem dmuchawkowym.



Rys. 1.

niętych na końce naczynia, zasilane były prądem przemiennym o wysokiej częstości, wytwarzanym przez dwa drgające obwody elektryczne (zob. rys. 2.).

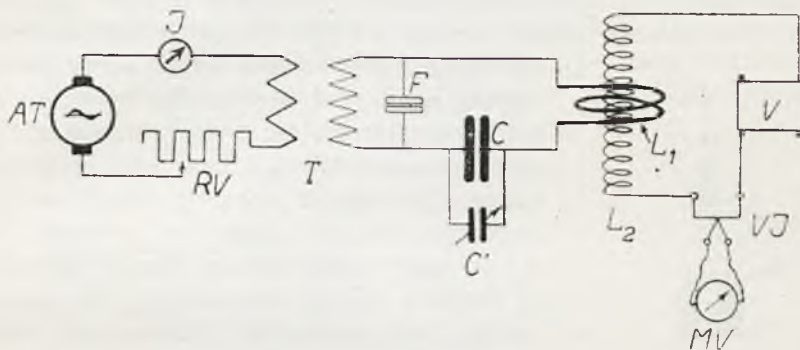
Obwód wtórny, dający wyładowania bezelektrodowe, sprzężony był indukcyjnie z obwodem pierwotnym, składającym się z (płaskiej) cewki L_1 , kondensatorów C i C' oraz iskiernika F . Stopień sprzężenia można było zmieniać; powietrzny kondensator obrotowy C' służył do dostrajania obu obwodów. Iskiernik włączony był bezpośrednio między zaciski wtórnego uzwojenia transformatora T , którego obwód pierwotny zasilany był przez opór regulacyjny RV prądem przemiennym o częstości 500/sek., dostarczanym przez prądnicę AT .

Gotowe naczynie umieszczono wewnątrz dwóch pieców elektrycznych F_1 i F_2 , ogrzewanych niezależnie od siebie. Ciśnienie pary badanej uwarunkowane było temperaturą t pieca F_1 , mierzoną przy pomocy termoożniwa Te_1 . Celem równomiernego rozprowadzania ciepła piec F_1 nawinięty był na metalowej rurce M ; po ustaleniu się równowagi wahania temperatury t nie przekraczały, przy odpowiedniej regulacji napięcia prądu grzejącego, $0,5^{\circ}C$. Temperatura wewnątrz pieca F_2 (mierzona przy pomocy drugiego termoożniwa Te_2) była zawsze $> t$ i, w większości doświadczeń, wynosiła 150° do $200^{\circ}C$. Dla uniknięcia rozprożeń piec F_2 wyczerniony był wewnątrz i zewnątrz tuszem oraz zawieszoną węglą w wodzie.

Przy takim urządzeniu można było badać parę rtęci w określonych i statycznych warunkach termicznych.

3. Elektrody zewnętrzne w kształcie pętli ze sztywnego drutu, nasu-

Było rzeczą ważną, aby wyładowania odbywały się możliwie jednostajnie, aby więc zanikające drgania w obwodzie wtórnym były ustawnie na nowo wzbudzane, energia ich zaś nie przenosiła się z powrotem do obwodu pierwotnego. Wobec tego do wzbudzania obwodu wtórnego



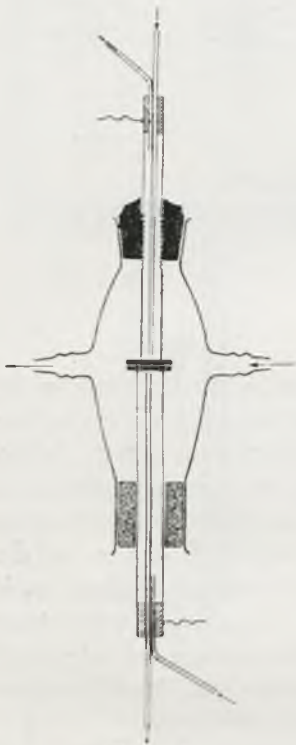
Rys. 2.

zastosowałem metodę iskier gazowych. — Dla osiągnięcia należytego efektu konieczna jest przytem szybka deionizacja mety iskrowej, na co wpływa szereg czynników, m. i. rodzaj atmosfery, w której biją iskry. Odstęp elektrod winien być bardzo krótki, czynna zaś ich powierzchnia duża. Lokalne parowanie metalu, z którego elektrody są sporządzone, powinno być niewielkie; dobrze nadają się srebro albo miedź. Z gazów najskuteczniejszym okazał się tu wodór, dla którego współczynnik dyfuzji jonów jest czterokrotnie większy niż dla powietrza w tych samych warunkach. Ciepło wywiązywane powinno być odprowadzane nazewnątrz, elektrody zatem chłodzone. Osiąga to się w znacznej mierze już dzięki małemu odstępowi przy elektrodach płytkowych; bijące wówczas w coraz to innym miejscu słabe iskierki nie rozgrzewają zbytnio ani samych elektrod ani też zawartego między nimi gazu. Również i pod tym względem użycie wodoru jako środowiska dla mety iskrowej jest korzystne wobec dobrego przewodnictwa cieplnego tego gazu. — Odpowiednio do tego zbudowany został iskiernik specjalnej konstrukcji, przedstawiony na rys. 3.

Elektrody w kształcie krążków o średnicy 2 cm, wyrobionych z wysokoprocetowego stopu srebra z miedzią, dolutowane były do rurek mosiężnych, chłodzonych wodą bieżącą. Jedna z rurek (odpowiednio grubościenna) była nagwintowana, dzięki czemu można było dobierać odpowiedni odstęp (równoległych do siebie) elektrod. Stosowałem odstępy bardzo małe, od 0,15 do 0,25 mm. Zapomocą mosiężnego szlifiu wzgl. korka z azbestu, rurki te wchodziły do wnętrza podługowatego, pośrodku

rozszerzającego się naczynka szklanego, osłaniającego szczelnie właściwą metę iskrową. Przez to naczynko przepuszczany był wolnym strumieniem uprzednio osuszony wodór, czerpany ze stalowej butli, zaopatrzonej w wentyl redukcyjny.

Przy takim urządzeniu osiągnąłem ilość iskier na sekundę przenoszącą 10^4 , taką samą zatem częstość ciągów fal gasnących w obwodzie wtórnym, dzięki czemu wyładowanie przybrało charakter nieomal ciągły; rozpatrywane w zwierciadle wirującym, nie wykazywało wcale ciemnych przerw. Wyznaczona za pomocą technicznego falomierza częstość drgań w obrębie każdego takiego ciągu fal wynosiła około $1,3 \cdot 10^6 \text{ sek}^{-1}$, odpowiednia długość fali 225 m. Z kształtu zdjętej przytem krzywej rezonansu można było stwierdzić nieobecność dudnień; gaszenie było zatem należyte.

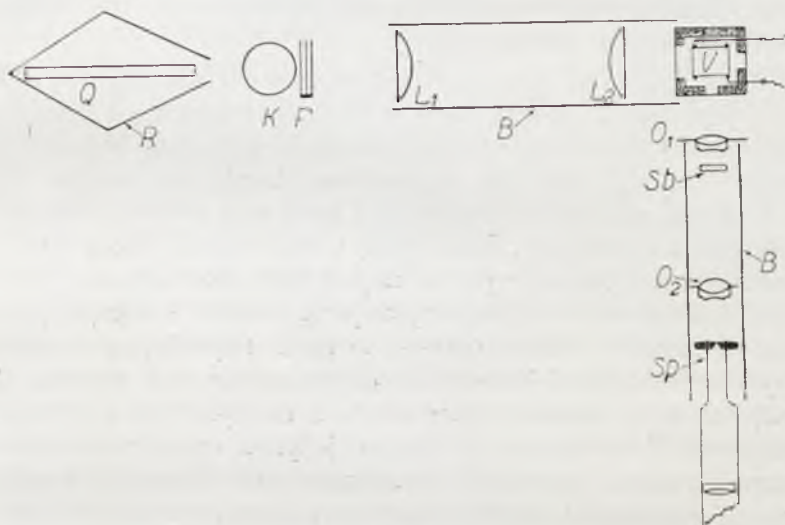


Rys. 3.

Wobec konieczności dokonywania przy badaniu fluorescencji zdjęć porównawczych, niezbędne było posiadanie jakiegoś miernika intensywności wyładowania. Do tego celu służył termoelement próżniowy *VJ*, który w połączeniu z precyzyjnym galwanometrem (jednołożyskowym) *MV* pozwalał mierzyć skuteczne natężenie prądu zmiennego wysokiej częstości w obwodzie wtórnym. Wynosiło ono, zależnie od warunków, 15–35 mA, przyczem można było, przy ciągłej kontroli, osiągnąć stałość do 1%. W znacznej mierze należało to zawdzięczać sprawnemu funkcjonowaniu iskiernika. Wobec przeskakiwania iskier na całej powierzchni elektrod, te ostatnie zużywały się zwolna a przytem dosyć równomiernie i, co również jest ważne, nie utleniały się wobec zastosowania atmosfery wodorowej. Osiągnięta w ten sposób stałość wzbudzenia elektrycznego, umożliwiła następnie dokonywanie ilościowych pomiarów w widmie fluorescencji.

Wyładowanie świecące w naczynku *V* można było otrzymać, poczynając od temperatury *t* (j. w.), wynoszącej około 65°C , co odpowiada ciśnieniu pary rtęci około 0,04 mm. Odpowiednio do swego oscylacyjnego charakteru rozpada się ono na zorzę dodatnią (pośrodku naczynia) i na poświatę ujemną (przy elektrodach); ponadto jest symetryczne względem osi naczynia. Ze wzrostem ciśnienia zorza dodatnia zyskuje stopniowo na jasności i rozprzestrzenia się szybko na całą długość naczynia, poświata

zaś ujemna kurczy się i redukuje do pierścieni, skupionych przy elektrodach. Również i barwa wyładowań ulega przytem zmianom. W widmie zorzy dodatniej występują, obok prążków łukowych, przy najniższych ciśnieniach również silniejsze prążki *Hg II*. Przy ciśnieniu około 0,75 mm (dla *t* pomiędzy 120° a 130° C) pojawia się obok widma łukowego ciągle (widzialne) widmo cząsteczkowe rtęci, które szybko zyskuje na natężeniu i rozciągłości, nadając wyładowaniom, których jasność wzrasta wówczas znacznie, charakterystyczną zieloną barwę¹⁾. Zakładam przytem, że świecąca para posiada stałą temperaturę około 150° C.



Rys. 4.

3. Urządzenie optyczne przedstawione jest na rys. 4. (w poziomym przekroju).

Źródło światła stanowiła łukowa lampa rtęciowa, typu stosowanego w tutejszym Zakładzie (j. n.), wykonana całkowicie z kwarcu. Anoda (żelazna) i katoda chłodzone były wodą bieżącą; lampa pozostawała w stałym kontakcie z instalacją próżniową. Zorza dodatnia łuku wypełniała poziomą rurę *Q* o długości około 30 cm, średnicy 2,5 cm, zamkniętą płaskorównoległymi okienkami i chłodzoną strumieniem powietrza. Pod napięciem około 35 Volt, zależnem od długości łuku, lampa ta pobierała od 7,5 do 25 Amp. prądu stałego. Przy odpowiedniej regulacji można było (po ustaleniu się warunków) osiągnąć stałość natężenia prądu do 2‰.

¹⁾ Co do analogicznych stopni wzbudzenia przy wyładowaniu pierścieniowem, por. np. H. Volkringer, Ann. de Phys., *XIV*, 15, 1930.

Aby wykorzystać również boczne światło lampy (w którym i reabsorpcja jest mniejsza) zastosowałem reflektor R własnej konstrukcji, wykonany z blachy cynkowej poniklowanej i wypolerowanej. Wytworzony w ten sposób pęk światła o znacznej rozbieżności należało bez większych strat zamienić na pęk mało rozbieżny o kilkakrotnie zmniejszonym przekroju. Osiągnąłem to przy pomocy odpowiednio zestawionego układu optycznego ¹⁾, składającego się z kulistego balonu szklanego K (o średnicy 10 cm), napełnionego cieczą silnie łamiącą ($n = 1,5$), oraz dwóch jednakowych, silnie zbierających szklanych soczewek L_1 i L_2 . W rezultacie światło wzbudzające przebiegało wewnątrz naczynia V w postaci intensywnej wiązki o przekroju kołowym, nie wykazującej praktycznie aberacji chromatycznej.

5. Otóż, poddając parę rtęci jednoczesnemu wzbudzeniu elektrycznemu i optycznemu, można było w tych warunkach otrzymać na tle zorzy dodatniej (wyładowania bezelektrodowego) silne świecenie barwy zielonawo-błękitnej, wyraźnie ograniczone konturem wiązki wzbudzającej. Z chwilą przerwania wyładowań świecenie znika (mamy wówczas tylko światło rozproszone). Przy stałej temperaturze (około 150° C) pary luminescencja ta występuje już od najniższych stosowalnych tu ciśnień (0,05 mm) i ze wzrostem ciśnienia zyskuje na jasności, osiągając (względne) optimum w zakresie ciśnień 0,25—0,50 mm. Pojawiające się następnie przy wyładowaniu bezelektrodowym ciągle widmo Hg_2 sprawia, że fluorescencja ta przy ciśnieniu pary około 2 mm jest już zupełnie niedostrzegalna; dalej możnaby ją śledzić jedynie drogą porównawczych, niepewnych zresztą pomiarów natężeniowych. Energia, pochłaniana w obwodzie wtórnym wzrasta wówczas znacznie, ale udziela się raczej cząsteczkom niż atomom Hg . — Przegrzewanie pary do 250° C nie wywiera wybitnego wpływu na przebieg zjawiska (prócz tego, jakiego należy oczekiwać wskutek zmniejszenia się gęstości pary świecącej).

Badania spektroskopowe w zakresie od 3600 do 7000 Å wykazały, że we fluorescencji emitowane są przytem prążki 5461, 4358 oraz 4047 Å, czyli pierwsza trójka serji pobocznej ostrej HgI , $2^3P_{0,1,2}$ — 2^3S_1 . W związku z tem, co powiedziano na wstępie, mamy tutaj właściwie do czynienia ze wzmocnionem występowaniem tych prążków, wobec czego należało przeprowadzać pomiary spektrofotometryczne (co do metody tychże zob. niżej). Przy odpowiednio dobranym kierunku obserwacji, zastosowaniu przesłon B (por. rys. 4.) i t. d., światło rozproszone było jedynie drobnym ułamkiem (< 1%) światła fluorescencji. Ale

¹⁾ Wobec zastosowania optyki szklanej, prążki luku Hg o długościach fali < 3600 Å wogóle nie występowały w świetle wzbudzającym, prążki zaś pomiędzy 3600 a 3700 Å — z bardzo znacznie zmniejszonym natężeniem. Por. rys. 5

i świecenie pod wpływem samych wyładowań stanowiło w zakresie ciśnień od 0,05 do 0,75 mm tylko 0,5%—2% natężenia tych prążków przy fluorescencji, dzięki czemu trzeba je było uwzględniać tylko przy wyższych ciśnieniach.

Zjawisko występowało zatem zupełnie wyraźnie i czysto.

5. W dalszym ciągu pracy zająłem się zbadaniem zależności pomiędzy natężeniem światła wzbudzającego i fluorescencji. W tym celu osłabiano światło łuku w stopniu wiadomym i badano wywołane przez to zmiany w natężeniu widma fluorescencji. Stosowałem przytem podaną przez D o r g e l o¹⁾ fotograficzną metodę spektrofotometrii (w tym przypadku homochromatycznej). Polega ona na równoczesnym otrzymaniu zarówno widma badanego jak i t. zw. znaczków fotometrycznych. Niestalność źródła światła oraz — co przy niniejszych badaniach było rzeczą ważną — zjawisko intermittencji nie odgrywają wówczas roli. Poza tem wyzyskuje się tutaj (przy porównywaniu natężeń prążków) nie jeden punkt krzywej zaczerpień ale mniejszy lub większy jej odcinek, dzięki czemu dokładność pomiarów jest caeteris paribus większa.

Metoda ta wymaga użycia osłabiacza schodkowego w połączeniu z odpowiednio zestawionym układem optycznym. Osłabiacz schodkowy utworzony jest z szeregu cienkich, przezroczystych jeszcze warstw platyny na płycie kwarcowej, otrzymanych przez rozpylanie katodowe. Przezroczystość poszczególnych warstw jest znana (w odniesieniu do przezroczystości płytki kwarcowej = 100%) i prawie²⁾ niezależna od długości światła przechodzącego (co też tutaj przyjęto).

W celu nieselektywnego osłabiania światła wzbudzającego posługiwano się gęstą siatką³⁾ niklową, rozpiętą na metalowej ramce, o wymiarach 10×10 cm. Wstawiano ją w bieg promieni, prostopadle do tychże, a przytem tak, żeby obraz jej nie wypadł we wnętrzu naczyńka V. Niech k oznacza współczynnik osiągniętego w ten sposób osłabienia światła; w moich doświadczeniach wynosił on 4,25.

Światło fluorescencji, ujęte zapomocą obiektywu O_1 (zob. rys. 4.), oświetlało możliwie równomiernie umieszczony tuż za nim osłabiacz schodkowy S_b i padało w postaci rozbieżnej wiązki na obiektyw O_2 , który rzucał obraz schodków na szczelinę spektrografu S_p i jednocześnie wypełniał kollimator badanem światłem. W rezultacie każdy prążek podzielony był na szereg (mianowicie na 7) ostro odgraniczonych pól, oświetlonych z rozmaitem, przytem znanem, natężeniem. Posługiwałem się szklanym spektrografem Leiss'a o sile światła 1:8, dającym

¹⁾ H. B. D o r g e l o, Phys. ZS., 26, 756, 1925.

²⁾ Zob. mianowicie: H. K i e n l e i H. S i e d e n t o p f, ZS. f. Phys., 58, 726, 1929.

³⁾ Por. R. W. W o o d i E. G a v i o l a, Phil. Mag., VI, 352, 1928.

między prążkami Fraunhofer'a *C* i *H* widmo o długości 80 mm. W tych warunkach czasy naświetlania, potrzebne do otrzymania należytych zaczerwień, wahały się między $1/2$ a 10 min., zależnie od rodzaju emulsji, ciśnienia pary badanej, natężenia prądu w lampie i t. d.

Na jednej i tej samej kliszy dokonywano — przy tym samym czasie ekspozycji — zdjęć widma fluorescencji w dwóch przypadkach: przy nieosłabionem i przy osłabionem świetle wzbudzającym; poza tem w tenże sposób fotografowano świecenie wyładowań, które jednak nie powodowało żadnego zaczerwienia na kliszy, wobec czego mogło być pominięte (co do światła rozproszonego zob. wyżej). Podczas każdej serji zdjęć starałem się, by pozostałe czynniki, wpływające na przebieg zjawiska, w szczególności temperatury pieców, natężenie prądu w lampie oraz w obwodzie wyładowań, możliwie się nie zmieniały.

Zaczerwienia klisz wyznaczano przy pomocy samopiszącego mikrofotometru Moll'a, przyczem wobec łukowatego wygięcia prążków wypadło fotometrować każde pole z osobna.

Badania takie przeprowadzałem dla rozmaitych ciśnień pary badanej, od 0,1 do 0,75 mm, przegrzanej do temperatury 125° — 175° C.

W wyniku ich okazało się, że (w granicach błędów) natężenie prążków fluorescencyjnych zostaje osłabione w tym samym stopniu (mianowicie *k* razy), co natężenie prążków wzbudzających, czyli że wielkości te są do siebie proporcjonalne. Oznacza to, że w przypadku badanej fluorescencji proces emisji poprzedzony jest jednym tylko aktem absorpcji.

6. Obserwowana tutaj fluorescencja związana jest ze spontanicznym zanikiem stanu 2^3S_1 (zob. schemat poziomów energetycznych rtęci na rys. 5.). Atomy wzbudzone mogą przy naświetlaniu przejść do tego stanu w jednym etapie tylko przez absorpcję któregośkolwiek z pośród prążków 5461, 4358 i 4047 Å. Ażeby rozstrzygnąć, które z tych prążków istotnie są czynne, monochromatyzowałem światło wzbudzające przy pomocy filtrów, utworzonych z barwnych roztworów w jednym lub kilku szklanych naczynkach płasko-równoległych *F* (rys. 4.). Przy odpowiednim składzie, stężeniu i zestawieniu roztworów, filtry te przepuszczały żądany prążek w 30%—60%, z pozostałych zaś dwóch co najwyżej 0,1%.

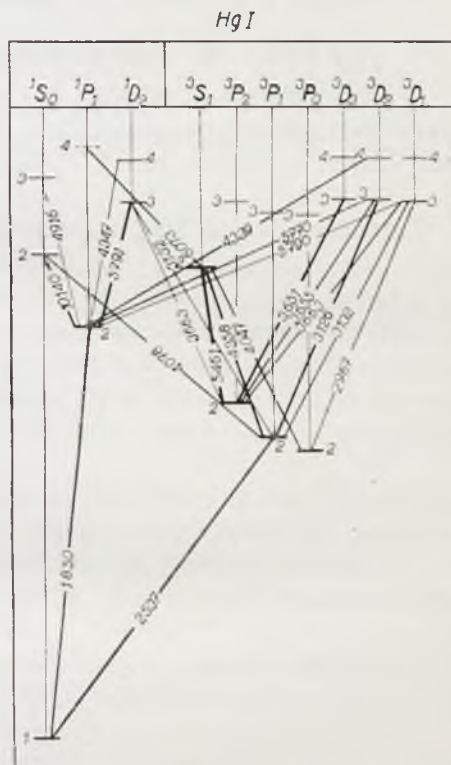
Tą drogą udało się stwierdzić, że emisję trójki $2^3P_{0,1,2}$ — 2^3S_1 jako fluorescencję można wywołać każdym z trzech prążków 5461, 4358 i 4047 Å, co prawda niejednakowo intensywnie. Najsilniej (w odniesieniu do tej samej ilości energii świetlnej) wzbudza prążek fioletowy; przy wyższych ciśnieniach wzbudzanie prążkiem zielonym zdaje się tracić na sile (obserwacje są jednak wówczas utrudnione przez stosunkowo znaczną jasność samych wyładowań).

Również zapomocą filtru mogłem ze światła wzbudzającego wydzielić grupę prążków żółtych: 5791, 5790 i 5770 Å. Przeprowadzone przy rozmaitych ciśnieniach próby wzbudzania tymi prążkami dały jednak wynik negatywny. Widzialna fluorescencja, jakiejby w tym przypadku można oczekiwać, miałaby charakter widmowy odmienny od opisywanej dotychczas i przy wzbudzaniu wielobarwnem magłaby być przez tę ostatnią zamaskowana; jednakże, jak widzimy, i przy monochromatycznym naświetlaniu nie daje się ona zauważyć pomimo znacznego stosunkowo natężenia prążka 5791 Å.

W takich warunkach wzbudzenia elektrycznego (w szczególności ciśnienia i gęstości prądu), jakie tutaj stosowałem, koncentracja atomów w stanie 2^1P_1 była zatem znikoma. A fortiori nie wchodzi przy optycznym wzbudzaniu w rachubę słabe stosunkowo prążki 4916, 4347 i 4339 Å (zob. rys. 5). Prążek 4078, przepuszczany przez filtr dla 4047 Å, odpowiada przejściu $2^3P_1-2^1S_0$. Prążek ten jest względnie słaby, poza tem większe prawdopodobieństwo posiadają przejścia $2^1S_0-2^1P_1$ (emisja podczerwonego prążka 10140 Å), niż $2^1S_0-2^3P_1$, tak, że i on uchyla się od udziału we wzbudzaniu dostatecznie silnej fluorescencji widzialnej.

W padającym świetle wielobarwnem skutecznie wzbudzały zatem tylko prążki 5461, 4358 i 4047 Å, które, jak wiadomo, dominują natężeniem w widmie łuku

Hg. Z drugiej strony występowanie badanej tu fluorescencji związane było z dostateczną koncentracją atomów we wszystkich trzech stanach $2^3P_{0,1,2}$. Atomy wzbudzone wytwarzane są w pierwszym rzędzie przez wyladowania bezelektrodowe, a więc przez zderzenia z dostatecznie prędkimi elektronami. Na ilość ich w sąsiadujących ze sobą stanach 2^3P HgI wpływają dalej następujące czynniki: spontaniczny zanik stanu 2^3P_1 (emisja 2537 Å); niszczące zderzenia ze ściankami; przechodzenie metatrwałych atomów $2^3P_{0,2}$ w inne stany energetyczne



Rys. 5.

przy ponownych zderzeniach z elektronami; połączone z promieniowaniem przejścia z wyższych stanów wzbudzonych i wreszcie zderzenia pierwszego i drugiego rodzaju z atomami obojętnymi. Proces dalszego, optycznego już wzbudzenia, rozgrywa się pomiędzy wytwarzanymi na tych drogach stanami $2^3P_{0,1,2}$ a stanem 2^3S_1 (absorpcja jednego z prążków 5461, 4358 i 4047 Å i wślad za nią emisja trójki $2^3P_{0,1,2} \rightarrow 2^3S_1$).

Badania z tej dziedziny prowadzone są w dalszym ciągu.

Kierownikowi Zakładu, P. Prof. Dr. S. Pięńkowskiemu, pozwalam sobie złożyć prawdziwie serdeczne podziękowania za powierzenie mi tematu niniejszej pracy i okazywaną mi zawsze życzliwość.

Warszawa, Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 3 stycznia 1931.

Ludwik Natanson.

Zmiany rozkładu natężenia w widmie rezonansowem.

Les variations des intensités relatives dans un spectre de résonance.

S o m m a i r e.

Le but de ce travail a été de mesurer les intensités des raies d'une série de résonance en fonction de la température et de la pression de la vapeur qui l'émet. L'émission des raies appartenant à une série de résonance accompagne les passages des molécules d'un état d'excitation déterminé en plusieurs états inférieurs. Les intensités relatives des raies d'une série peuvent donc être considérées comme mesure des probabilités des transitions correspondantes.

Il a été généralement admis que la distribution des probabilités des transitions ayant un même état initial d'excitation est constante pour un état donné. Toutefois les résultats des travaux de MM. Christensen et Rollefson¹⁾ et de M. Swings³⁾ semblent bien mettre en doute cette manière de voir.

Nous avons étudié deux séries de résonance: celle du tellure excitée par la raie 4359 Å de l'arc Hg et celle du sélénium excitée par la raie 4047 Å du même arc.

On se servait d'abord du dispositif suivant (Fig. 1). Un four électrique cylindrique P_1 a été partagé par un diaphragme en deux compartiments; dans l'un d'eux se trouvait une lampe à mercure L_{Hg} et une ampoule en quartz N , contenant du tellure; dans l'autre, une seconde ampoule de forme cylindrique A , placée de manière à ce que la lumière émise par la vapeur dans la première ampoule traverse la seconde avant d'arriver sur la fente du spectrographe S . La seconde ampoule avait un appendice entrant dans un autre four P_2 . En faisant varier la température de ce dernier on pouvait modifier la densité de la vapeur dans l'ampoule ce qui permettait de contrôler l'influence de l'absorption sur la distribution des intensités.

Le spectre de résonance du tellure présente certaines complexités qui pourraient empêcher de tirer des conclusions claires des résultats obtenus. Nous l'avons donc remplacé par le sélénium. La série 4047 Å que nous avons étudiée se compose de doublets, qui se laissent bien séparer avec une dispersion de 20 Å/mm.

Pour le sélénium nous avons employé un dispositif plus simple (fig. 2). La lampe à mercure se trouvait hors du four et un système de lentilles *K* condensait sa lumière sur un tube de résonance *N*, qu'on pouvait placer dans diverses positions de façon à changer l'épaisseur de la couche de vapeur, traversée par la lumière de fluorescence avant sa sortie du tube. Ainsi pouvait-on étudier le rôle de l'absorption. Un appendice du tube entrant dans un second four *P* permettait de régler la pression de la vapeur.

Les mesures photométriques ont été exécutées par la comparaison des spectres de résonance aux spectres-étalons d'une lampe à ruban de tungstène incandescent. En faisant changer la distance entre la lampe et la fente du spectrographe on pouvait modifier à volonté l'intensité du spectre en admettant (vu que le ruban de tungstène était relativement petit) la loi des inverses des carrés des distances.

En traçant les courbes d'opacité pour une série de tels spectres-étalons à l'aide d'un microphotomètre de Moll, nous avons obtenu des données qui nous ont servi à établir pour les longueurs d'onde qui nous intéressaient, une courbe sensitométrique.

Le même microphotomètre servait à tracer les courbes d'opacité des spectres de résonance (fig. 3). De ces courbes et des courbes sensitométriques, en connaissant encore la distribution d'intensité dans le spectre de la lampe (dont la température a été mesurée) on pouvait calculer les intensités relatives des raies de résonance.

Nous avons trouvé pour le tellure que la distribution des intensités change lorsqu'on passe de 470° à 590° C (vapeur saturée) et que ce changement ne peut être attribué à l'absorption, car celle-ci agit dans certains cas dans un sens contraire.

Pour le sélénium nous avons étudié trois cas:

A) à une pression de vapeur du *Se* de 4 mm de *Hg*.

B) à une pression de 35 mm de *Hg*.

C) à une pression de 35 mm de *Hg* le faisceau excitateur étant déplacé de façon à ce que la lumière de fluorescence traverse une couche de vapeur plus épaisse que dans (B) avant d'arriver à la fente du spectrographe.

La température était de 600° C dans tous les cas. Le tableau I du texte polonais contient les résultats obtenus.

On voit que la distribution des intensités entre les composantes des doublets varie avec la pression. En général l'intensité de la composante de petite fréquence augmente avec la pression par rapport à celle de grande fréquence.

Ces résultats semblent bien indiquer que les probabilités des transitions aussi bien entre les niveaux de rotation qu'entre ceux de vibration sont sujettes à des variations et dépendent de la pression. Elle dépendent par conséquent de ce qui se passe dans le voisinage de la molécule donnée. Il est possible qu'il existe un lien entre le phénomène en question et la résonance interatomique et intermoléculaire prévue par la Mécanique des Quanta.

Les données du tableau I nous permettent encore d'entrevoir de quelle manière les états de vibration sont distribués parmi les molécules de la vapeur. Si nous convenons d'appeler I_{Bn} , I_{Cn} les intensités de la raie n dans les cas (B) et (C) mentionnés plus haut, nous pouvons admettre que la quantité

$$\frac{I_B - I_C}{I_B}$$

varie dans le même sens que la concentration des molécules capables d'absorber la raie n . Cette expression, ayant été calculée pour toutes les raies, nous avons trouvé que le nombre des molécules portées à un état de vibration augmente avec le nombre quantique de cet état jusqu'à une valeur maxima et diminue ensuite (fig. 4). La distribution des états de vibration parmi les molécules présente donc une certaine analogie à celle des vitesses du mouvement de translation.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 5 janvier 1931.

W s t ę p.

Z określonego stanu wzbudzonego atomu istnieje często kilka dozwolonych przejść do stanów niższych. Każdemu takiemu przejściu przyporządkowane jest pewne prawdopodobieństwo. Odpowiednikiem rozkładu tych prawdopodobieństw jest rozkład natężenia pomiędzy poszczególnymi prążkami, emitowanymi przez zbiór atomów i związanymi z danym stanem jako początkowym. Zupełnie to samo dotyczy cząsteczki.

Do ostatnich czasów powszechnie przyjmowano, że rozkład prawdopodobieństw pomiędzy poszczególne możliwe przejścia z danego stanu

początkowego jest przez ten stan początkowy jednoznacznie wyznaczony, czyli że stosunkowe natężenia prążków, pochodzących z tego samego poziomu początkowego powinny być niezależne od jakichkolwiek czynników. Christensen i Rollefson¹⁾ pierwsi stwierdzili nieślusność tego poglądu przez porównanie widma fluorescencyjnego sodu z jego widmem łukowym i doszli do wniosku, że omawiany rozkład prawdopodobieństw jest zależny bądź od sposobu wzbudzenia atomu, bądź od stanu pary, w której atom przebywa, bądź wreszcie od obu tych czynników.

Do badania zagadnień tego typu w zastosowaniu do cząsteczek nadają się szczególnie widma rezonansowe, gdyż serja rezonansowa składa się właśnie z szeregu prążków, odpowiadających przejściom, związanym wspólnym stanem początkowym.

Już w roku 1921 znalazł Pringsheim²⁾ w widmie rezonansowym jodu, zmiany w natężeniach względnych poszczególnych prążków w zależności od temperatury, jednakże nie dał temu zjawisku żadnej interpretacji, zaznaczając tylko, że może tu odgrywać rolę absorbcja samej pary jodu. P. Swings³⁾ w odkrytych przez siebie serjach rezonansowych siarki dostrzegł wyraźną zmianę rozkładu natężenia pomiędzy składowymi dwójkami rotacyjnymi, występującą ze zmianą prędkości pary i napewno nie pochodzącą z absorbcji. Wynik ten świadczy dość wyraźnie o tem, że prawdopodobieństwa przejść w cząsteczce zależne są od jej otoczenia.

Praca niniejsza stanowi próbę poddania widma rezonansowego bliższymi badaniami natężeniowym.

A p a r a t u r a i m e t o d a .

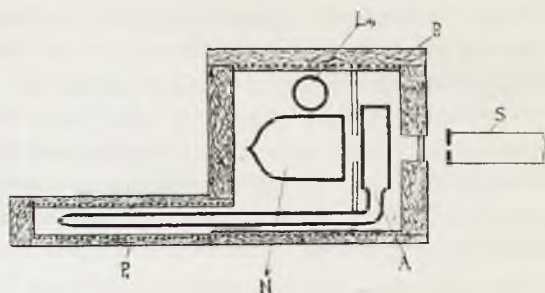
Pierwsze pomiary wykonane zostały dla serji rezonansowej, wzbudzanej w parze telluru przez prążek 4359 Å rtęci. Naczynie rezonansowe przygotowane było w zwykły sposób, t. zn. że ogrzewano je przez szereg dni pod wysoką próżnią do 700⁰ C, następnie zaś przedestylowano doń nieco telluru i odcięto płomieniem od pomp. Do wzbudzania używano z początku lampy Heraeusa przy obciążeniu około 300 watt. Soczewka rzucała światło lampy na okienko pieca elektrycznego, w którym znajdowało się naczynie z tellurem. Spektrograf ustawiony był prostopadle do wiązki wzbudzającej. W tych warunkach otrzymanie dostatecznie zaczernionego zdjęcia wymagało kilkunastu godzin naświetlania.

¹⁾ C. J. Christensen and G. K. Rollefson *Phes. Rev.* (2) 34, 1157, 1929.

²⁾ P. Pringsheim, *ZS. f. Phys.* 7, 206, 1921.

³⁾ P. Swings, *C. R.* 190, 365, 1930; *ZS. f. Phys.* 61, 861, 1930; *C. R. Soc. Pol. de Phys.* 5, 29, 1930.

Lampę Heraeus zastąpiono później lampą kwarcową pionową, cylindryczną, chłodzoną wodą bieżącą, o obciążeniu około 500 watt. Lampę tę L_{Hg} , rys. 1, można było wstawić do wnętrza pieca P_1 i zbliżyć do naczynia z tellurem N , co pozwalało na bardzo silne wzbudzenie.

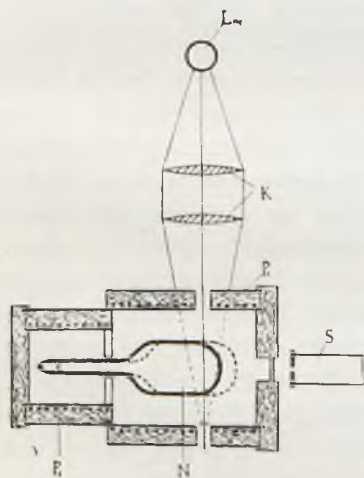


Rys. 1.

W tymże piecu znajdowało się drugie naczynie kwarcowe A w kształcie cylinderka, zamkniętego okienkami płasko-równoległymi, również zawierające tellur i oddzielone przesłoną od naczynia fluorescencyjnego; światło rezonansowe po drodze do szczeliny spektrografu S musiało przez nie przechodzić. To drugie naczynie posiadało odnogę, której koniec wchodził do małego piecyka dodatkowego P_2 . Przez porównanie spektrogramu, wykonanego, gdy w piecyku dodatkowym panowała temperatura pokojowa, ze spektrogramem, wykonanym z piecykiem nagrzanym do temperatury głównego piecyka P_1 , można było przy tym urządzeniu zdać sobie sprawę z wpływu, jaki absorbcja wywiera na widmo.

W dalszym ciągu pracy zastąpiono tellur przez selen, głównie ze względu na to, że składowe dwójki rotacyjnych w widmie rezonansowym selenu dają się rozszczepić już przy dyspersji rzędu $20 \text{ \AA}/\text{mm}$. Prócz tego, jak wykazały badania Kessla¹⁾, widmo rezonansowe telluru wykazuje osobliwości (niezupełnie jeszcze wyjaśnione), co mogłoby źle wpłynąć na przejrzystość i jednoznaczność wyników.

Do pracy z selenem użyto aparatury uproszczonej (rys. 2). W piecu P_1 znajdowało się naczynie kwarcowe N z selenem, kształtu cylindrycznego z odnogą wchodzącą do innego pieca (P_2), co pozwalało pracować z parą przegrzaną i przy stałej temperaturze zmieniać jej prężność. Do wzbudzania służyła ta sama chłodzona lampa rtęciowa L_{Hg} , której światło było tym razem rzucane zapomocą układu



Rys. 2.

¹⁾ W. Kessel, C. R. 189, 94, 1929.

silnych soczewek K przez okienko w piecu na naczynie rezonansowe tak, żeby promienie krzyżowały się na osi podłużnej pieca, będącej przedłużeniem osi kollimatora spektrografu S . Czas ekspozycji, który przez wstawienie lampy do pieca skrócono do kilku lub kilkunastu minut, wynosił dla tego urządzenia około dwóch godzin; zato znacznie słabiej w stosunku do widma rezonansowego występowało widmo rozproszonego światła lampy. Było to rzeczą dość ważną, gdyż na kliszach, otrzymywanych pierwszym sposobem, widmo lampy ukazywało się silnie przeeksponowane i drobne zanieczyszczenia rtęci w lampie powodowały występowanie silnych pasm, co praktycznie uniemożliwiało użycie tych klisz do celów fotometrycznych. Pewne próby wykonano także z lampą rtęciową wysokoprężną konstrukcji A. Soltana¹⁾. Do badań wybrano serję rezonansową, wzbudzaną przez prążek rtęciowy 4047 Å, znaną już od kilku lat i składającą się z wyraźnych dwójek. Na zdjęciach najlepiej występowały wyrazy dodatnie: drugi, trzeci, czwarty, ósmy i dziewiąty. Na nich właśnie wykonano pomiary natężeniowe. Pozostałe wypadły w pobliżu prążków innych seryj, mniej więc nadawały się do badań.

Wszystkie klisze z widmami rezonansowymi, przeznaczone do ostatecznych pomiarów i klisze z widmami porównawczymi (znaczkami fotometrycznymi) pochodziły z tego samego pudełka i były wywołane i utrwalane razem.

Szczelina spektrografu była dość szeroka (około 0,1 mm), gdyż dla bardzo wąskich prążków wskazania fotometru mogą nie być miarodajne.

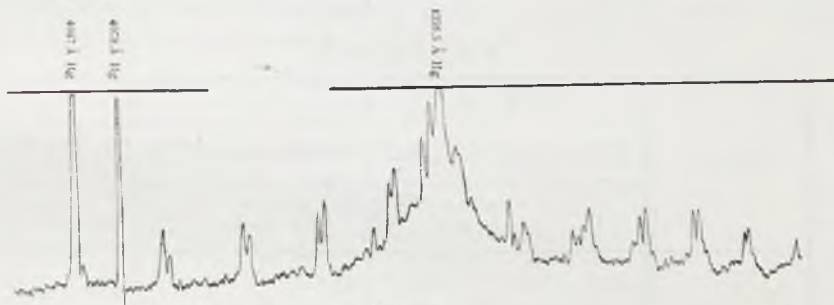
Widma porównawcze były widmami specjalnej żarówki, w której źródłem światła służyła taśma wolframowa. Korzystano tylko ze świecenia środkowej, najgorętszej części taśmy, gdyż zimniejsze jej końce można było dzięki specjalnej konstrukcji lampy zasłonić. Temperatura środkowej części taśmy została wyznaczona zapomocą pyrometru Holborna i Kurlbauma²⁾ w zależności od natężenia prądu przez nią płynącego i podczas zdjęć pomiarowych wynosiła 2000° C („temperatura jasnościowa”). Otrzymano szereg widm tej żarówki tym samym spektrografem, który służył do fotografowania widm rezonansowych, przyczem czas ekspozycji był za każdym razem taki sam, a zmienna była odległość pomiędzy szczeliną spektrografu a taśmą wolframową. Ze względu na małe rozmiary taśmy w stosunku do odległości i do szczeliny przyjęto, że natężenie światła, padającego na szczelinę jest w stosunku odwrotnym do kwadratu tej odległości.

¹⁾ A. Soltan. C. R. Soc. Pol. de Phys., 4, 301, 1929.

²⁾ Za wykonanie tego pomiaru składam p. doktorowi J. Rolińskiemu uprzejme podziękowanie.

Następnie zapomocą mikrofotometru Moll'a wykreślono krzywe zaczerwienia widm lampy wolframowej i na ich podstawie wyznaczono krzywe czułości kliszy, (czyli zależność zaczerwienia od logarytmu natężenia światła padającego) dla wszystkich barw, odpowiadających barwom badanych wyrazów widm rezonansowych.

Zapomocą krzywych czułości i wykreślonych tymże mikrofotometrem krzywych zaczerwienia badanych widm rezonansowych (rys. 3) można było wymierzyć natężenia wyrazów widma rezonansowego w stosunku do natężeń lampy wolframowej



Rys. 3-

Mnożąc otrzymane wartości przez natężenia lampy wolframowej dla odpowiednich barw, otrzymano ostateczne liczby. Jako rozkład natężenia w promieniowaniu cieplnym wolframu w temperaturze 2000°C przyjęto zgodnie z tablicami Forsythe'a i Worthing'a¹⁾ rozkład w promieniowaniu ciała czarnego o temperaturze 2550°K .

W y n i k i.

Tellur. Wymierzono względne natężenia w widmie rezonansowym pary nasyconej przy 470° i 590°C i stwierdzono dla niektórych wyrazów zmiany, nie pochodzące od absorpcji świecenia w samej parze, gdyż zmiany, wywołane napelnieniem parą naczynia absorbcyjnego, szły w kierunku przeciwnym do tego, jaki miały zmiany, występujące z podwyższeniem temperatury. Jeżeli np. za jednostkę porównawczą przyjąć natężenie prążka 4770 \AA , to natężenie prążka 4655 \AA wzrośnie przy 590°C w stosunku do swej wartości przy 470°C o około 30%, chociaż, jak wykazuje spektrogram, wykonany z nagrzanym piecykiem dodatkowym (rys. 1), absorpcja działa na niekorzyść tego prążka.

Selen. A) Wzbudzenie. Aby otrzymać wyraźne dwójki, należy używać możliwie wąskiego prążka wzbudzającego. Przy wzbudzeniu

¹⁾ W. E. Forsythe and A. G. Worthing. Abstract Bulletin of Lamp Development Laboratory of the General Electric Co. II, P. 6, 1930 (Nr. 1).

lampą wysokoprężną występowały zamiast dwójek rozmyte pasemka, w których można się było dopatrzeć dość skomplikowanej budowy. R. W. Wood¹⁾ otrzymał niegdyś zupełnie podobne widma rezonansowe w przypadku pary jodu.

B) *Rozkład natężeń*. Zespół widm badanych składał się z trzech, z których jedno było fotografowane przy prężności 4 mm, drugie przy prężności 35 mm, a trzecie przy tejże prężności i przy powiększeniu warstwy absorbującej.

Wyniki pomiarów natężeniowych przedstawione są w tablicy I.

T a b l i c a I.

Wyraz	N A T E Ź E N I A					
	przy 4 mm ciśnienia		przy 35 mm ciśnienia		przy 35 mm ciśnienia i wzmocnionej absorpcji	
	składowa krótkofalowa	składowa długofalowa	składowa krótkofalowa	składowa długofalowa	składowa krótkofalowa	składowa długofalowa
1	—	79	—	49	—	98
2	100	93	124	103	187	110
3	100	107	100	156	100	133
4	34	39	97	120	70	103
8	25	30	38	59	38	53
9	17	18	41	50	48	60

Jest rzeczą dość trudną podanie granicy dokładności użytej metody. Niektóre źródła błędu eliminują się, jeśli chodzi o porównanie stosunków natężeniowych w różnych widmach, bo posługiwano się tym samym kompletem krzywych czułości. Dlatego też wynikom otrzymanym przypisywać można większe znaczenie porównawcze, niżby to wynikało z ich dokładności. Jeśli abstrahować od tych źródeł błędów, które jednakowo wpływają na wszystkie widma (np. błędy w pomiarze odległości lampy wolframowej od szczeliny spektrografu), to pozostaną tylko błędy, pochodzące z niedokładnego odczytania krzywej fotometrycznej, które, jak wykazują obliczenia z kilku pomiarów, nie przekraczają dziesięciu procent. Stosunkowo większym błędem może być obarczony pomiar natężenia w czwartym wyrazie, gdyż z powodu bliskości silnego prążka rtęciowego 4 359 Å wypadł on na tle już dosyć silnie zaczernionem i natężenia musiały być obliczone w sposób bardziej złożony. Ostatecznie do celów porównawczych oceniać można dokładność metody na 25%.

¹⁾ R. W. Wood. Phys. ZS. 14, 177, 1913.

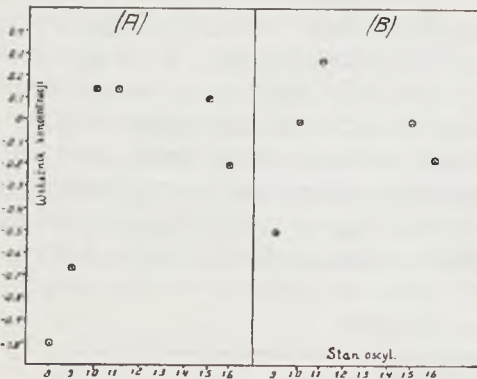
C) *Wpływ prężności.* W tablicy II uwidoczniiony jest wpływ prężności na stosunki natężeń pomiędzy składowymi dwójkami. We wszystkich wypadkach widzimy, że powiększenie prężności wpływa na wzmocnienie składowej długofalowej, bez względu na kierunek zmian, wywołanych zwiększoną absorpcją. Jedyny wyjątek stanowi druga dwójka, co tłumaczyć można tem, że absorpcja szczególnie silnie działa tu na niekorzyść składowej długofalowej. Zjawisko to przebiega więc w tym samym kierunku, co w przypadku siarki, przyczem należy podkreślić, że w badanej serji selenowej prążek wzbudzający pada na gałąź *P* widma absorbcyjnego, a w serjach siarkowych na gałąź *R*.

T a b l i c a II.

Wyraz	Stosunek natężenia składowej długofalowej do natężenia składowej krótkofalowej	
	przy 4 mm ciśnienia	przy 35 mm ciśnienia
2	0,93	0,83
3	1,07	1,56
4	1,15	1,23
8	1,20	1,55
9	1,06	1,22

Porównanie krótko lub długofalowych składowych różnych wyrazów ze sobą wykazuje również zmiany w natężeniach względnych.

D) *Rozkład stanów oscylacyjnych.* Różnica pomiędzy natężeniami danego prążka przy różnych grubościach warstwy absorbującej może być uważana za iloczyn pewnej rosnącej funkcji koncentracji cząsteczek zdolnych do absorbowania tego prążka i prawdopodobieństwa odpowiedniego przeskoku w cząsteczce. Jeżeli przyjąć natężenia prążków przy mniejszej warstwie absorbującej w przybliżeniu za miarę prawdopodobieństw odpowiednich przeskoczków i prawdopodobieństwa te uznać za te same w obu kierunkach, to iloraz wyżej wymienionej różnicy przez natężenie prążka przy mniejszej warstwie absorbującej będzie liczbą charakteryzującą koncentrację cząsteczek w odpowiednim stanie oscylacyjnym. Czynniki, które jednakowo wpływają na natężenia wszystkich prążków jednego widma (np. czas ekspozycji), nie mogą wywołać zmiany znaku nierówności pomiędzy obliczonymi w ten sposób „wskaźnikami koncentracji”.



Rys. 4.

- (A) Obliczone przy pomocy składowych długofalowych.
- (B) Obliczone przy pomocy składowych krótkofalowych.

Rys. 4 wskazuje charakter rozkładu stanów oscylacyjnych w parze selenu przy 600°C , taki, jakiby wynikał z obliczeń dokonanych tą metodą. Jak widać, koncentracja cząsteczek w danym stanie oscylacyjnym rośnie wraz z liczbą kwantową tego stanu aż do pewnego maximum i następnie maleje.

Rozkład stanów oscylacyjnych wykazuje więc pewne podobieństwo do rozkładu prędkości ruchu postępowego.

U w a g i i w n i o s k i.

Wyniki tej pracy zdają się świadczyć o tem, że prawdopodobieństwa przejść pomiędzy poziomami rotacyjnymi (i być może także oscylacyjnymi) zależą od warunków, w których się to zjawisko odbywa. Jest to szczególnie godne uwagi ze względu na to, że w badanym przypadku ogromna większość cząsteczek prawdopodobnie nie podlega zderzeniom pomiędzy aktem absorbcji a aktem emisji; pasma bowiem, otaczające dwójki rezonansowe są nadzwyczaj słabe. Jak wiadomo, przy zwiększeniu liczby zderzeń widmo rezonansowe przechodzi w pasmowe. Tem bardziej więc trudno jest zdać sobie sprawę z tego, jaki charakter może mieć wpływ, wywierany przez otoczenie (tj. inne cząsteczki) na cząsteczkę promieniującą.

Jest rzeczą możliwą, że istnieje związek pomiędzy temi zjawiskami, a rezonansem międzyatomowym i międzycząsteczkowym, przewidzianym przez mechanikę kwantową.

Nie jest również wykluczone, że zmiana prężności może wpływać na absorbcję prążka wzbudzającego przez zmianę subtelnej budowy widma absorbcyjnego, co mogłoby grać tu rolę. Dokładne zbadanie subtelnej budowy widma absorbcyjnego selenu pozwoliłoby zapewne rzecz tę wyjaśnić.

Na zakończenie pozwalam sobie wyrazić Panu Profesorowi S. Pieńkowskiemu najszczerze podziękowanie za wskazanie mi tematu tej pracy i za cenne wskazówki podczas jej wykonywania.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dnia 5 stycznia 1931.

J. Fridrichson.

O fluorescencji pary manganu.

Über die Fluoreszenz des Mangandampfes.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, erhitzten gesättigten Mangandampf, dessen Absorptionsspektrum von Grotrian, Loyarte u. Williams und anderen untersucht wurde, optisch anzuregen.

Bei Erregung mit Manganfunken erscheinen in der Fluoreszenz zwei Linien, 4032 Å und 2798 Å, die den Triplettten $1S-2^3P'$ und $1S-2^3P$ der Catala'n'schen Einordnung entsprechen.

Temperaturänderungen (Dampfdichteänderungen) bewirken eine Änderung des Intensitätsverhältnisses der beiden Linien. Bei niedrigen Temperaturen (650⁰—800⁰ C) ist das Triplett $1S-2P$ intensiver, bei höheren dagegen (800⁰—900⁰ C) ist $1S-2P'$ intensiver.

Durch Anwendung grösserer Dispersion lassen sich die Triplettts in Komponenten auflösen, deren Intensitäten mit den Intensitätsverhältnissen im totalen Emissionsspektrum nicht übereinstimmen.

Beide Triplettts können unabhängig voneinander erregt werden.

Die Fluoreszenz des Mangandampfes lässt sich auch durch andere Lichtquellen, und zwar durch weisses Licht einer Glühlampe, sowie auch durch Cu-, Ag-, Co-, Cr-, und Zn-Funken, erregen. In dem Falle der Erregung durch die erwähnten Funken, tritt in der Fluoreszenz nur das Triplett $1S-2P'$ auf. Es kann durch die Luftlinie 4035 Å oder auch durch den kontinuierlichen Untergrund des Funkenspektrums erregt werden. Im ersteren Falle müsste man, um den erforderlichen grossen Wirkungsdurchmesser der Atome bei einem Energieaustausch durch Stösse zu erklären, einen Kopplungseffekt im Sinne der quantenmechanischen Resonanz annehmen.

Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski möchte ich für die fortwährende freundliche Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau.

Eingegangen am 15. Januar 1931.

Absorbpcja pary manganu badana była po raz pierwszy przez G r o t r i a n'a¹⁾; jako jedyne prążki absorbcyjne otrzymał on dwie trójki: 4030,76, 4033,07, 4034,49 oraz 2794,82, 2798,27, 2801,07 Å, odpowiadające przejściom $1S-2^3P'_{1,2,3}$ i $1S-2^3P_{1,2,3}$ w schemacie C a t a l a n'a²⁾. Prążki te uważać więc można za prążki rezonansowe atomu manganu.

Przy wyższych temperaturach pary manganu pojawiają się dalsze prążki serji głównej, a także prążki innych seryj³⁾.

Przy wzbudzeniu optycznym należałoby więc oczekiwać, że we fluorescencji pary *Mn* wystąpią przy zwiększaniu gęstości pary najpierw dwie trójki wyżej wymienione.

M e t o d a d o ś w i a d c z a l n a.

Naczynie rezonansowe stanowiła rurka kwarcowa długości około 6 cm, a średnicy 3 cm, opatrzona na końcach płaskorównoległymi okienkami kwarcowymi.

Naczyńko opróżniano starannie, ogrzewając je przez czas dłuższy do wysokiej temperatury (około 900^oC), co pozwalało na dokładne uwolnienie go od gazów okludowanych. Następnie wrzucano doń kilka kawałeczków (około 1 mm³) czystego manganu, poczem opróżniano je ponownie możliwie dokładnie, kondensując parę rtęci z pomp przy pomocy kąpeli z ciekłym powietrzem i na koniec odcinano naczyńko od aparatury próżniowej.

Ponieważ ciśnienie pary manganu poniżej punktu topliwości (1250^oC) jest bardzo nieznaczne, koniecznym było ogrzewanie naczyńka do temperatur, dochodzących do 1000^oC, aby otrzymać wystarczającą gęstość pary. Do tego celu używano piecyka elektrycznego, w kształcie walca, opatrzonego odpowiednimi okienkami kwarcowymi. Temperaturę pieca wyznaczano przy pomocy termoożniwa.

Światło silnie skondensowanej iskry pomiędzy elektrodami manganowymi, zasilanej prądem z transformatora o napięciu 10 kV, rzucano w postaci wąskiej wiązki zapomocą soczewki kwarcowej poprzez naczyńko fluorescencyjne. Ponieważ trójka długofalowa przypada już w skrajnym fiolecie, nie można było oczekiwać, aby udało się fluorescencję zaobserwować wizualnie. Obraz wiązki fluorescencyjnej rzucano przy pomocy soczewki kwarcowej w kierunku prostym do kierunku wiązki na szczelinę spektrografu.

1) W. Grotrian, ZS. f. Phys., 18, 169, 1923.

2) M. Catalan, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A), 223, 127, 1922.

3) Mc Lennan u. Mc Lay, Proc. Roy. Soc. (Canada) 19, 95, 1925; u. ebenda, 20, 90, 1926; R. Loyarte u. A. Williams, Phys. ZS. 30, 69, 1929.

Wyniki otrzymane przy użyciu małej dyspersji¹⁾.

Przy użyciu spektrografu kwarcowego Fuessa o małej dyspersji (około 30 Å/mm przy 4 000 Å), można było istotnie stwierdzić występowanie w emisji dwu prążków przy 4032 Å i 2798 Å; światło rozproszone iskry udało się przytem usunąć całkowicie, tak iż na kliszach pojawiały się tylko dwa prążki wspomniane.

Promieniowanie rezonansowe pojawia się przy temperaturze około 650⁰ C; w miarę podwyższania temperatury, natężenie jego wzrasta i przy 900⁰ C jest tak znaczne, iż ekspozycja 3—4 godzinna wystarcza do otrzymania klisz zupełnie dostatecznie naświetlonych²⁾.

Wzmiankowane prążki 4032 i 2798 Å są to właśnie trójki rezonansowe 1 S—2 P' i 1 S—2 P, o których była mowa na wstępie. Wskutek niewielkiej dyspersji użytego spektrografu nie można było ich rozdzielić na poszczególne składowe; nawet przy bardzo wąskiej szczelinie występują one na kliszy jako dość szerokie prążki.

Przy wyższych temperaturach możnaby oczekiwać pojawienia się we fluorescencji również prążków innych seryj, jednakże, aby nie uszkodzić naczynka, starano się nie przekraczać 950⁰ C, a do tej temperatury promieniowanie fluorescencyjne pary manganu składało się tylko z dwu wspomnianych prążków, w zupełnej zgodzie z absorbcyjnymi pomiarami Grotriana³⁾.

Zmiana temperatury nawet w dość wąskich granicach od 700—900⁰ C powoduje godną uwagi zmianę stosunku natężeń obu prążków rezonansowych. Promieniowanie rezonansowe pojawia się już przy temperaturze około 650⁰ C i składa się początkowo tylko z prążka 2798 Å (trójka 1 S—2 P). Powyżej 700⁰ C ukazuje się również prążek 4032 Å (trójka 1 S—2 P'), którego natężenie przy wzroście temperatury silnie wzrasta, tak iż przy 800⁰ C obie trójki mają natężenie jednakowe. Przy jeszcze wyższych temperaturach stosunek natężeń odwraca się i przy 900⁰ C prążek 4032 Å jest już znacznie silniejszy, niż 2798 Å⁴⁾.

Opisane zmiany wzajemnego stosunku natężeń trójek objaśnićby można dwoma sposobami: można przypuścić, że przy wyższych ciśnieniach pary manganu, reabsorbca prążka 2798 Å wzrasta silniej, niż prążka 4032 Å, albo też, że prawdopodobieństwo wzbudzenia i emisji dla poziomów P i P' zmienia się niejednakowo ze wzrostem ciśnienia.

1) Wyniki te zostały poprzednio ogłoszone w ZS. f. Phys. 64, 43, 1930.

2) Używano klisz Imperial Orthochromatic.

3) W. Grotrian, l. c.

4) Zmiany te są wyraźnie widoczne na krzywych mikrofotometrycznych, podanych w cytowanej pracy autora w ZS. f. Phys.

Badania przy zastosowaniu większej dyspersji.

Stosunkowo znaczne natężenie fluorescencji pary manganu umożliwiło użycie spektrografów o większej dyspersji w celu rozszczepienia trójek rezonansowych na składowe i zbadania ich natężeń względnych.

Do zbadania trójki $1S-2P$ użyto spektrografu kwarcowego o dyspersji około $8 \text{ \AA}/\text{mm}$ w tej dziedzinie. Trójka ta rozpada się istotnie na trzy składniki, jednakże nawet przy 10 godzinach ekspozycji prążki na kliszach są zbyt słabe, by je można było fotometrować, wzrokowo można wszakże stwierdzić, że oba składniki zewnętrzne posiadają prawie jednakowe natężenie, środkowy zaś jest wyraźnie słabszy. Nie jest to zgodne z rozkładem natężeń składników tej trójki w widmie iskry wzbudzającej.

Trójkę długofalową udało się rozszczepić bez trudu przy pomocy spektrografu szklanego o dyspersji około $10 \text{ \AA}/\text{mm}$ przy 4000 \AA . Z powodu jej znaczniejszego natężenia przy temperaturach wyższych, gdzie całkowite natężenie fluorescencji silnie wzrasta, wystarczyło już 6-godzinne naświetlenie do otrzymania fotografii nadających się do fotometrowania. Jak widać na rys. 1, natężenia składowych wzrastają od najbardziej długofalowej, $4034,49 \text{ \AA}$, do krótkofalowej, $4030,76 \text{ \AA}$.



Rys. 1.

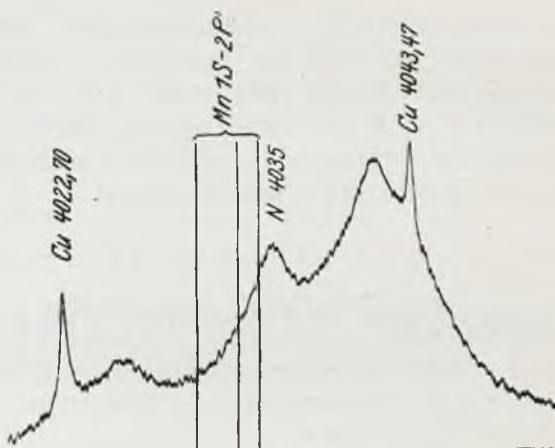
Umieszczając w biegu promieni wzbudzających płytkę szklaną pochłaniającą nadfiolet, stwierdzono, że trójkę długofalową wzbudzić można niezależnie od krótkofalowej.

Wzbudzenie fluorescencji przy użyciu innych źródeł światła.

Wykonano również próbę wzbudzenia fluorescencji przy pomocy isker o elektrodach z innych metali. Przy użyciu iskry miedzianej oraz srebrnej występuje istotnie we fluorescencji prążek 4032 \AA , krótkofalowy zaś nie jest obecny. Podobnie i iskry kobaltowa, chromowa i cynkowa wzbudzają słabą fluorescencję.

W przypadku iskry miedzianej, prążki Cu , najbardziej zbliżone do trójki 4032 \AA , są jednak od jej skrajnego składnika odległe o blisko 8 \AA , tak iż wysoce nieprawdopodobnym byłoby przypuszczenie, aby mogły one wzbudzać fluorescencję. Wydaje się natomiast rzeczą niemal pewną, że rolę tę odgrywa prążek „powietrza” (azotu) 4035 \AA , który występuje, z mniejszym lub większym natężeniem, w każdej iskrze. Na rys. 2 mamy krzywą fotometryczną omawianej części widma iskry miedzianej, sfotografowanej przy pomocy spektrografu o wielkiej dyspersji (około $3 \text{ \AA}/\text{mm}$); na rysunku zaznaczono linjami pionowymi położenia składowych trójki rezonansowej manganu. Szeroki, rozmyty prążek powietrza

pokrywa składnik długofalowy trójki, oraz częściowo środkowy, krótkofalowy jednak przypada całkowicie poza obszarem zajęty przez prążek powietrza. Z drugiej strony, przy użyciu spektrografu o znaczniejszej dyspersji, stwierdzono, że iskra *Cu* wzbudza wszystkie trzy składowe trójki 4032 Å, z jednakowem w przybliżeniu natężeniem.



Rys. 2.

Fakt ten możnaby tłumaczyć zderzeniami pomiędzy atomami wzbudzonymi i niewzbudzonymi, przyczem różnica energii, potrzebna do przeniesienia atomu z poziomu P'_1 do P'_2 i P'_3 , byłaby zaczerpnięta z energii kinetycznej ruchu postępowego. Różnica energii pomiędzy poziomami P'_1 i P'_3 wynosi 4 mV, energia kinetyczna wystarczałaby zatem w zupełności na jej pokrycie (wynosi ona bowiem przy stosowanych temperaturach średnio około 20 mV). Jeżeli jednak przypuścimy, że atomy pary manganu zachowują się przy zderzeniach tak, jakgdyby posiadały średnice, znane z teorii kinetycznej gazów (rzędu 10^{-8} cm), to otrzymamy, przy ciśnieniach w grę tu wchodzących, na odstęp czasu pomiędzy dwoma zderzeniami, wartość o wiele przewyższającą czas życia atomów wzbudzonych, znany z licznych innych badań.

Musimy więc przypuścić, iż wchodzi tu w grę zjawisko sprzężenia, znane z mechaniki kwantowej¹⁾, umożliwiające wymianę energii pomiędzy atomami na większych odległościach. Aby wyjaśnić w ten sposób zjawisko obserwowane w parze manganu, należałoby przypuścić, że średnica czynna atomu wzbudzonego jest około 30 razy większa od średnicy atomu normalnego, obliczonej z danych kinetycznej teorii gazów. Podobnież w przypadku sodu zdołano wzbudzić równoczesną emisję obu prążków *D* przy naświetlaniu tylko jednym z nich²⁾.

Pozostaje tu jeszcze do rozpatrzenia jedna możliwość: czy mianowicie fluorescencji nie wzbudza tło ciągłe, występujące w widmie iskier. Natężenie tła tego wydaje się jednak o wiele zbyt małym, aby mogło ono

¹⁾ H. Kallmann u. F. London, ZS. f. phys. Chemie, 2, 207, 1929.

²⁾ R. W. Wood, Phil. Mag. 27, 1018, 1904; Lochte-Holtgreven, ZS. f. Phys. 47, 362, 1928.

wzbudzić omawianą stosunkowo silną emisję. Niepodobna jednakże stanowczo odrzucić tej możliwości, tembardziej, iż, jak się okazało, światło białe (lampy półwatowej, 8 V, 100 świec) wzbudza fluorescencję trójki $1S-2P'$ nie o wiele słabiej, niż iskra manganowa. Trójka krótkofalowa nie występuje oczywiście w widmie wskutek pochłaniania nadfioletu przez szklane ścianki lampy.

Streszczenie wyników.

1. Przy wzbudzeniu pary manganu o temperaturze $700-900^{\circ}C$ światłem iskry manganowej pojawiają się we fluorescencji dwa prążki, 4032 i 2798 \AA , rozszczepiające się przy użyciu większej dyspersji na dwie trójki. Odpowiadają one przejściom $1S-2P'$ i $1S-2P$ w schemacie *C a t a l a n'a*.

2. Przy zmianie temperatury zmienia się stosunek natężeń obu trójek; przy niższych temperaturach (do $800^{\circ}C$) większe natężenie posiada $1S-2P$, przy wyższych — $1S-2P'$.

3. Światło białe wzbudza również omawianą fluorescencję (dotyczy to przynajmniej trójki długofalowej).

4. Emisję trójki $1S-2P'$ wzbudza również światło innych źródeł, zwłaszcza iskry *Cu* i *Ag*. Ponieważ prążki widmowe tych metali leżą zbyt daleko od wzbudzonych, należy przyjąć, że fluorescencję wzbudza w tym przypadku prążek „powietrza” 4035 \AA . Wzbudzenie wszystkich składowych trójki objaśnić można przy pomocy rezonansu kwantowego; mniej prawdopodobnem byłoby przypuszczenie, że czynnikiem wzbudzającym jest tło ciągle widma iskry.

Na zakończenie pragnę wyrazić Prof. Dr. *S. Pięńkowskiemu* gorące podziękowanie za cenne rady i wskazówki w czasie wykonywania niniejszej pracy, oraz za życzliwość, jaką mi zawsze okazywał.

Ministerstwu Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego składam podziękowanie za udzielenie mi stypendjum, które umożliwiło mi wykonanie niniejszej pracy.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 15 stycznia 1931.

Irena Manteuffel.

Rozwój asteryzmu w kryształach soli kuchennej.

Über die Entwicklung des Asterismus in Steinsalzkristallen.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Die Erscheinung des Asterismus in Steinsalzkristallen zeugt in grossen Masse davon, dass der optisch homogene Kristall aus einer Mosaik von kleinen parallel aufgebauten Kristallen besteht. Kleine, längs den (100) Flächen gespaltete Steinsalzkristalle wurden gepresst. Die dafür angewendete Apparatur ermöglichte es, ein X -Strahlenbündel durch den belasteten Kristall hindurchzuschicken. Um die Drehung der kleinen Kristalle beim Pressen des ganzen Kristalles zu verfolgen, wurden *L a u e* diagramme vom Kristall unter steigender Belastung aufgenommen und die Entwicklung einzelner Asterismusstrahlen verfolgt. Es erwies sich aus einer Serie von *L a u e* diagrammen (Abb. 2 bis 7), dass die Entwicklung dieser Strahlen in bezug auf die Belastung nicht kontinuierlich ist; bei gewisser Belastung, die verschieden für verschiedene kristallographische Flächen ist, spaltet sich der Fleck der gebeugten X -Strahlen zuerst in zwei (Abb. 4, Punkt 3), dann mit steigender Belastung in mehrere einzelne Punkte auf (Abb. 4, 5, Punkt 1). Weiteres Steigern der Belastung hat die Verwischung der einzelnen Flecke und ihr Ausbreiten in zwei Richtungen zur Folge, dabei stärker in der Richtung des Primärfleckes (Abb. 6, 7). Die Aufspaltung der Flecke der gebeugten X -Strahlen in einzelne Punkte beweist, dass im belasteten Kristall plötzliche Drehungen grösserer Kristallgruppen eintreten. Die spätere kontinuierliche Ausdehnung des die einzelnen Punkte des aufgespaltenen Flecks verbindenden Strahles zeigt, dass der Raum zwischen den grossen, gegeneinander um bedeutende Winkel gedrehten Kristallblöcken mit kleinen Gruppen sich drehender Kristalle ausgefüllt wird. Der Zerfall der einzelnen Flecke in mehrere einzelne Punkte bekräftigt die Annahme der Existenz der Kristallmosaik.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Eingegangen am 27. Januar 1931.

Niezgodności wynikające między danymi doświadczalnymi, a obliczeniami opartymi na istnieniu idealnej sieci przestrzennej w soli kuchennej wskazują na to, że siatka przestrzenna tego kryształu nie jest idealna, mianowicie: można w niej wyróżnić układy płaszczyzn równoległych, mających inne właściwości od pozostałych. Płaszczyzny te rozbijają jakby całkowity kryształ na mozaikę drobnych kryształów równolegle ułożonych.

Fotografje roentgenowskie otrzymane przy użyciu kryształów odkształconych popierają w dużym stopniu założenie, że w normalnym kryształcie istnieje mozaika kryształów. Kryształy soli kuchennej po obciążeniu ujawniają tak zw. zjawisko asteryzmu, które na roentgenogramach *Lauego* przejawia się jako gwiazda, albo w przypadku słabszego asteryzmu, przez promieniste rozmycie śladów wiązek ugiętych. Podobne gwiazdy obserwowano już dawniej na fotografiach roentgenowskich walcowanych blaszek metali. W przypadku *NaCl* jej asteryzmem zajmował się *Joffé*¹⁾.

Występowanie na kliszy wspomnianej gwiazdy tłumaczono poślizgami i obrotami drobnych kryształów w pewnej określonej płaszczyźnie krystalograficznej. Krzywe, które kreślą na ekranie promienie odbite od pewnej płaszczyzny w czasie jej obrotu wokół pewnej osi, wyznaczyli *Uspenski* i *Konobejewski*²⁾. Krzywe te w części bliższej śladu wiązki pierwotnej na kliszy są w przybliżeniu linjami prostymi i one to tworzą gwiazdę na roentgenogramach odkształconych kryształów.

W przypadku metali wielokrystalicznych drobne kryształki, bezładnie rozrzucone, otrzymują w czasie walcowania blaszki określone kierunki poślizgu i obrotu; podobnie w kryształach, drobne kryształki, które przed obciążeniem tworzyły równoległą mozaikę, pod wpływem napięć wynikających z obciążenia, ślizgają się w określonej płaszczyźnie i obracają wokół pewnej osi obrotu. W normalnym kryształcie, w przypadku równoległej mozaiki, każda płaszczyzna krystalograficzna tworzy jakby jedną płaszczyznę, po obciążeniu kryształu zaś rozpada się ona na drobne płaszczyzny skrócone względem siebie. Rozkład wzajemny tych drobnych płaszczyzn, które poprzednio stanowiły niejako jedną, jest uwidoczniony w jednym promieniu gwiazdy, gdyż promień ten składa się z odbić wielobarwnej wiązki promieni X od tych skróconych płaszczyzn.

Z powyższego wynika, że w celu zdania sobie sprawy z ruchu drobnych kryształków, można prześledzić rozwój poszczególnych promieni

¹⁾ *Joffé i Kirpiczewa*, *Phil. Mag.* (6) 43, 204, 1922.

²⁾ *Uspenski i Konobejewski*, *ZS. f. Phys.* 16, 215, 1923.

wchodzących w skład gwiazdy. Tematem niniejszej pracy jest właśnie to zagadnienie.

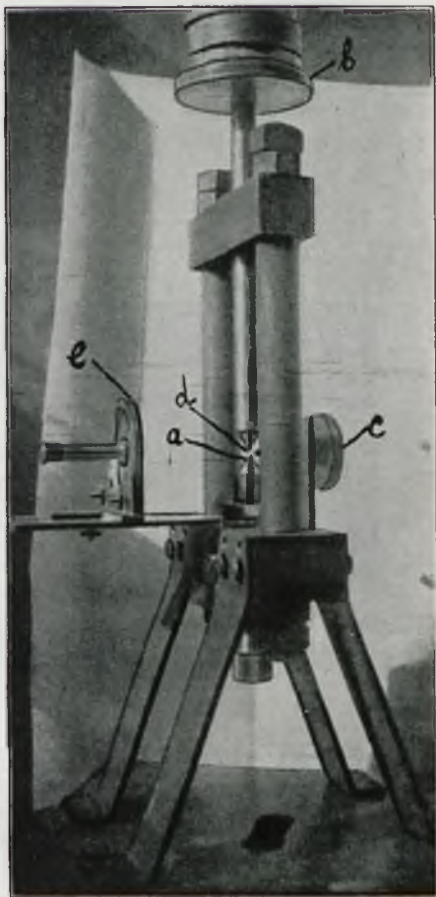
W tym celu zastosowano następujący przyrząd, który dawał możliwość przepuszczania wiązki promieni X przez kryształ pod obciążeniem. Zasadniczą częścią tego przyrządu były dwa współosiowe pręty żelazne zakończone małymi płaszczyznami równoległymi o średnicy 3 mm. Na podstawie *a* umieszczano mały kryształ $NaCl$ wylupany wzdłuż płaszczyzn (100) o grubości od $\frac{1}{2}$ do $\frac{2}{3}$ mm i o powierzchni od 10 do 12 mm².

Kryształ ten można było poddawać różnym obciążeniom przez nakładanie ciężarków na stoliczek *b*, którym był zakończony górny pręt. Wiązka wielobarwna promieni X wychodziła z rury typu Phoenix'a, przechodziła przez kolimator *c* o średnicy $\frac{1}{2}$ mm, następnie przez kryształ *d*, a ślady promieni ugiętych otrzymywano na kliszy umieszczonej w kasetce *e*, której odległość od kryształu można było regulować.

Jedną serję fotografii roentgenowskich otrzymywano w następujący sposób. Przepuszczano najpierw wielobarwną wiązkę promieni X przez nieobciążony kryształ, ustawiony na podstawie. Następnie spuszczano na kryształ górny pręt i znów otrzymywano roentgenogram kryształu; w dalszym ciągu obciążano kryształ przez nakładanie ciężarków na górny stoliczek i przy każdym obciążeniu robiono nową fotografię roentgenowską.

Jedna serja roentgenogramów otrzymana w powyższy sposób w przypadku kryształu tworzącego stały kąt w czasie obciążenia z wiązką wielobarwną promieni X , przedstawia się w następujący sposób (rys. 2 do 7):

Szereg podanych fotografii roentgenowskich przedstawia rozwój poszczególnych promieni gwiazdy. Z serji tej widać, że zasadniczy



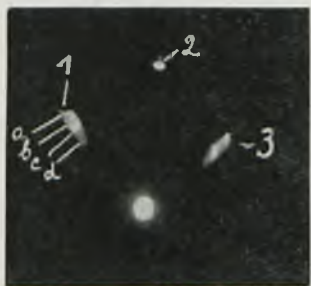
Rys. 1.



Rys. 2.
Bez obciążenia.



Rys. 3.
Obciążenie: 0,62 kg na 1 mm².



Rys. 4.
Obciążenie: 1,07 kg na 1 mm².



Rys. 5.
Obciążenie: 1,07 kg na mm².



Rys. 6.
Obciążenie: 2,9 kg na mm².



Rys. 7.
Obciążenie: 7,7 kg na mm².

punkt w rozwoju promieni datuje się od chwili rozszczepienia poszczególnych śladów wiązek ugiętych na parę oddzielnych punktów. Rozpad ten nie następuje odrazu, gdyż rys. 3 ujawnia już w stosunku do rys. 2 słabe rozmycie poszczególnych śladów, co dowodzi, że drobne ilości płaszczyzn wzięły już udział w obrocie. Jednakże w każdej serji roentgenogramów daje się zaobserwować przy pewnem obciążeniu rozszczepienie poszczególnych śladów, co w przypadku danej serji jest uwidocznione na rys. 4; w kryształach odzwierciedla się to jako nagły skręt większej ilości płaszczyzn krystalograficznych wokół pewnej osi obrotu. Obciążenie potrzebne do tego, aby zaszły rozszczepienia śladów wiązek ugiętych, jest różne dla różnych rodzin płaszczyzn krystalograficznych; jest to widoczne na rys. 4 (ślad 2 przy danem obciążeniu jest zaledwie trochę rozmyty, podczas gdy ślady 1 i 3 już są rozszczepione).

Fotografie, przedstawione na rys. 4 i 5 otrzymano przy tych samych obciążeniach kryształu, lecz w różnych czasach liczonych od chwili obciążenia. Fot. 5 nie różni się od fot. 4 pod względem ilości punktów rozszczepionych, na jakie oddzielne ślady się rozpadły (fot. 4: a, b, c, d, fot. 5: a', b', c', d'); różnica zachodzi jedynie w rozkładzie napięć i rozsunięciu punktów. Z tych dwóch fotografii należy wnioskować, że przy danem obciążeniu równowaga napięć w obciążonym kryształach nie zachodzi natychmiast po rozpoczęciu ściskania; po nastąpieniu nagłego skrętu upływa jeszcze pewien okres czasu, zanim grupy kryształków osiągną położenia równowagi.

Na następnych fotografiach, począwszy od rys. 6, nie można już zaobserwować, przy stosowaniu coraz większych obciążeń, dalszego rozpadu śladów wiązek ugiętych, natomiast wzrasta zaczernienie promienia łączącego rozszczepione punkty.

Promień ten w miarę wzrostu obciążenia wydłuża się w obu kierunkach, jednakże zaczernienie promienia i jego wydłużenie od strony śladu wiązki pierwotnej wzrasta szybciej, niż ze strony przeciwnej.

Na ostatniej fotografii danej serji (rys. 7) promienie nie doszły jeszcze do śladu wiązki pierwotnej, gdyż punkty były zbyt odległe od tego śladu, a przy większem obciążeniu kryształ kruszył się.

Z jednej serji roentgenogramów otrzymanych dla kryształu tworzącego stały kąt z padającą wiązką promieni X , można wyprowadzić następujące wnioski dotyczące stopniowego odkształcania równoległej mozaiki kryształków. Przebieg tego odkształcania przedstawia się w przybliżeniu w sposób następujący: dla danej rodziny płaszczyzn krystalograficznych można dobrać określone obciążenie, przy którym drobne kryształki zaczynają swe poślizgi i obroty. Przy nieco większem obciążeniu następują nagłe skręty większych grup kryształków, przy dalszym

wzroście obciążenia przestrzenie między dużymi blokami kryształków, skreconemi względem siebie o znaczne kąty, wypełniają się już drobnymi grupami skręcających się kryształków, duże konglomeraty również się rozpadają, na co wskazuje coraz to równomierniejsze zaczernienie całego promienia. Wkońcu obciążenie osiąga taką wartość, przy której mozaika krystaliczna nie wytrzyma napięcia i kryształ rozpada się.

Przytoczone tu tłumaczenie powstawania promieni asterycznych na fotografiach L a u e g o różni się od tego, które przytacza T r i l l a t ¹⁾. Według tego autora promień asteryczny ma się składać ze śladów wielobarwnej wiązki odbitej od płaszczyzny walcowatej powstałej z płaszczyzny krystalograficznej pod wpływem ucisku.

Wyniki niniejszej pracy możnaby streścić w następujący sposób: śledzono powstawanie poszczególnych promieni asterycznych, przytem okazało się, że rozwój ich w zależności od obciążenia nie jest ciągły, mianowicie przy określonym obciążeniu ślad wiązki ugiętej rozszczepia się najpierw na dwa, potem przy wzroście obciążenia na większą ilość punktów. Dalszy wzrost obciążenia powoduje rozmycie poszczególnych śladów i rozciągnięcie ich w obu kierunkach, silniej w kierunku śladu wiązki pierwotnej. Rozpad śladów poszczególnych na parę oddzielnych popiera przypuszczenie istnienia mozaiki krystalicznej w kryształach optycznie jednolitym.

Panu Profesorowi Dr. S. P i e ń k o w s k i e m u pragnę wyrazić tu serdeczne podziękowanie za wybór tematu i za wskazówki udzielane mi w czasie pracy.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 27 stycznia 1931.

¹⁾ T r i l l a t, Les Applications des Rayons X, 1930, Paris.

Józef Mazur.

Zależność gęstości eteru etylowego od temperatury.

Sur la variation de la densité de l'éther éthylique avec la température.

Résumé.

En rapport avec les travaux précédents sur l'éther éthylique, exécutés au I-er Laboratoire de Physique de l'Ecole Polytechnique de Varsovie j'ai étudié les variations de la densité de l'éther éthylique en fonction de la température dans l'intervalle de températures de $-120^{\circ}C + 35^{\circ}C$, en appliquant la méthode de MM. H. Kamerlingh Onnes et I. D. A. Boks¹⁾. Le dilatomètre proprement dit ainsi que le tube de contrôle étaient en quartz fondu; ils étaient calibrés avec soin et munis de bouchons en quartz bien étanches. On plaçait le dilatomètre dans un vase de Dewar de profondeur considérable.

On mesurait la température à $0,005^{\circ}$ près au moyen de la méthode de compensation, en employant deux thermomètres à résistance en platine, placés à des profondeurs différentes; on ne commençait les mesures que lorsque la température était devenue constante, c. à. d. lorsque les indications des deux thermomètres ne présentaient pas de différence appréciable. Les thermomètres avaient été étalonnés par comparaison avec l'étalon du Laboratoire Cryogénique de Leyde. Le choix du liquide réfrigérant a présenté des difficultés sérieuses: l'éther de pétrole, purifié spécialement qu'on emploie le plus souvent permet, il est vrai, de descendre à une température de $-150^{\circ}C$, mais déjà à partir d'environ -70° il se trouble à tel point que la lecture du ménisque de l'éther dans le dilatomètre et dans le tube de contrôle devient complètement impossible. Après de nombreux essais j'ai réussi à trouver une

¹⁾ Comm. Leiden, Nr. 170b.

substance qui satisfait à la condition fondamentale demandée: c'est un mélange d'éther éthylique chimiquement pur et d'alcool éthylique; ce mélange reste transparent même à une température de -120°C . Ceci est dû à ce que l'alcool absorbe les moindres traces d'humidité qui pourraient se trouver dans le liquide réfrigérant.

La densité de l'éther éthylique, purifié chimiquement d'une manière spéciale, croît presque linéairement à partir de la valeur 0,6964 à la température de $34,978^{\circ} \text{C}$ jusqu'à 0,8595 à $-105,42^{\circ} \text{C}$. A partir de cette température un accroissement linéaire a encore lieu, mais il est beaucoup moins prononcé, de sorte que la courbe qui représente la densité en fonction de la température possède un point anguleux à $-105,4^{\circ} \text{C}$. Nous voyons donc qu'à la température de $-105,4^{\circ} \text{C}$ une variation brusque de la densité a lieu, cette température étant égale à celle de la transformation de deux états liquides de l'éther éthylique.¹⁾

Je tiens à remercier cordialement M. le Professeur Dr. M. W o l f k e pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués au cours de mon travail.

Varsovie, Institut de Physique I de l'École Polytechnique.

Manuscrit reçu le 30 janvier 1931.

W związku z poprzednimi pracami nad eterem etylowym, wykonanymi w Zakładzie Fizycznym I Politechniki Warszawskiej, przeprowadziłem badania nad zależnością gęstości eteru etylowego od temperatury w granicach od -120°C do $+35^{\circ} \text{C}$, stosując metodę H. K a m e r l i n g h O n n e s'a i I. D. A. B o k s'a²⁾.

Pomiary gęstości eteru etylowego były tematem prac bardzo wielu fizyków i chemików³⁾; w większości jednak wypadków chodziło o wyznaczenie gęstości przy ściśle określonej temperaturze, jak np. przy 0° , 15° , 20° i t. p. do celów laboratoryjnych; wyjątek stanowią tu prace H. I s n a r d i e g o⁴⁾, T a y l o r a i S m i t h'a⁵⁾ oraz J. T i m m e r m a n s'a⁶⁾; wymienieni autorowie badali gęstości eteru przy różnych temperaturach, jednakże wyniki pomiarów I s n a r d i e g o odbiegają znacznie od wartości, podanych przez innych autorów; wyniki pomia-

¹⁾ M. W o l f k e et J. M a z u r : Nature, 126, 684, 1930; Sprawozd. i Prace Polsk. T-wa Fiz. V, 201, 1930.

²⁾ Comm. Leiden Nr. 170b.

³⁾ W końcu pracy niniejszej podaję literaturę, uwzględniającą całokształt badań nad gęstością eteru etylowego.

⁴⁾ H. I s n a r d i : Phys. ZS. 22, 231, 1921.

⁵⁾ T a y l o r and S m i t h : Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 2456, 1922.

⁶⁾ J. T i m m e r m a n s : Proc. R. Dublin.

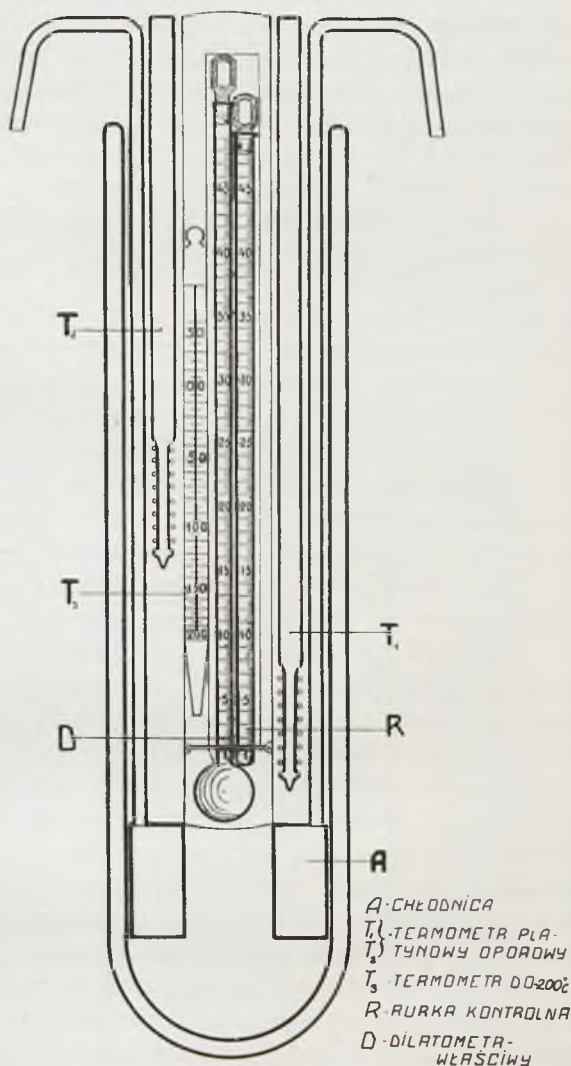
rów pozostałych badaczy są raczej przybliżone, podano bowiem wartość gęstości eteru co kilkanaście stopni, następnie nic nie wiadomo o stopniu czystości eteru i t. p.

Dotychczasowe prace nad eterem wykazały, że w punkcie $-105,4^{\circ}\text{C}$ występuje w eterze przejście z jednej modyfikacji ciekłej w drugą, również ciekłą¹⁾; w punkcie omawianym doznaje skoku zarówno ciepło właściwe²⁾ jak i stała dielektryczna³⁾.

Kierując się analogią do helu⁴⁾, należało oczekiwać, że w punkcie przemiany również wartość gęstości dozna skoku, ewentualnie w sposób widoczny zaakcentuje przejście eteru z jednej modyfikacji w drugą.

Wobec tego, że w żadnej z dotychczasowych prac nad wyznaczeniem gęstości eteru etylowego punkt przemiany $-105,42^{\circ}\text{C}$ nie został uwzględniony, uważałem za celowe pomiary takie przeprowadzić.

Ponieważ zmiany położenia menisku eteru w rurce dilatometru następują nie tylko wskutek procesu rozszerzalności, lecz również w stopniu wprowadzie nieznanym wpływa na nie przy oziębianiu skraplanie



Rys. 1.

¹⁾ M. Wolfke i J. Mazur Nature 126, 684, 1930 oraz Sprawozdania i Prace Polsk. T-wa Fizycznego, V, 201, 1931.

²⁾ M. Wolfke i J. Mazur, loc. cit.

³⁾ J. Mazur: Nature 126, 649, 1930 oraz Sprawozdania i Prace Polsk. T-wa Fiz. V, 181, 1931.

⁴⁾ M. Wolfke i W. H. Keesom. Comm. Leiden Nr. 192a.

pary nasyconej, znajdującej się w rurce nad cieczą, zastosowano dla wyeliminowania tego ostatniego wpływu rurkę kontrolną, jak to czynili H. Kamerlingh Onnes i I. D. A. Boks; rurka kontrolna, pozbawiona zbiornika, zawiera nieznaczną ilość eteru, tak że zmiany poziomu w niej wywołane są tylko przez zmiany ciśnienia pary nasyconej.

Właściwy dilatometr oraz rurka kontrolna wykonane zostały z kwarcu topionego, starannie skalibrowane i zaopatrzone w szczelnie doszlifowany korek kwarcowy, który po napelnieniu naczyń specjalnie oczyszczanym eterem można było uszczelnić warstwą piceiny. Objętość bańki dilatometru wynosiła $15,6 \text{ cm}^3$, średnica rurki — 3 mm.

Położenie poziomu mogłem odczytać z dokładnością do 0,2 mm, co odpowiada zmianie objętości o $1,5 \text{ mm}^3$, a zatem po uwzględnieniu pojemności bańki dilatometru okazuje się, że błąd względny w określeniu objętości wynosił około $0,1 \text{ ‰}$.

Masa eteru była wyznaczona z dokładnością do $0,0001 \text{ g}$; z powyższych danych wynika, że gęstość eteru można było obliczyć z dokładnością do czwartego a nawet piątego znaku dziesiętnego.

Dilatometr umieszczony został w szklanym naczyniu Dewar'a o znacznej głębokości; ścianki naczynia posiadały szczeliny o szerokości 3 cm nieposrebrzone — w celu umożliwienia obserwacji wnętrza.

Dilatometr właściwy, rurka kontrolna oraz termometr pentanowy (dla pomiarów orjentacyjnych) osadzone były w ramce drewnianej.

Temperaturę mierzono z dokładnością do $\frac{1}{200} \text{ C}$ metodą kompensacyjną przy pomocy dwóch termometrów platynowych oporowych, umieszczonych na różnych głębokościach; termometry te wycelowane zostały przy użyciu wzorca Laboratorium Kryogenicznego w Lejdzie.

Znaczne trudności w tej pracy napotkalem przy doborze cieczy chłodzącej; stosowany bowiem powszechnie eter naftowy, specjalnie oczyszczany, pozwala wprawdzie osiągnąć temperaturę około -150° C , jednakże już około -70° C mętnieje do tego stopnia, że odczytanie położenia menisku eteru zarówno w dilatometrze właściwym, jak i w rurce kontrolnej jest zgoła niemożliwe. Stosowany następnie jako substancja chłodząca eter etylowy nie mętniał wprawdzie, ale pod wpływem wilgoci, absorbowanej z otoczenia, pozwalał na dokonanie obserwacji tylko do -90° C . Po licznych próbach udało mi się znaleźć substancję, która umożliwiła dokonanie obserwacji bez żadnych przeszkód do -120° C ; substancja ta była mieszaniną eteru etylowego i alkoholu etylowego: alkohol wiąże natychmiast wszelkie ślady wilgoci, jakie ewentualnie mogą się znaleźć w mieszaninie chłodzącej, wskutek czego pozostaje ona przezroczysta aż do punktu krzepnięcia t. j. około -120° C . Sposoby ochładzania zostały wyczerpująco podane w poprzedniej pracy.¹⁾

¹⁾ J. Mazur: Sprawozdania i Prace Polsk. T-wa Fizycznego, V, 181, 1931.

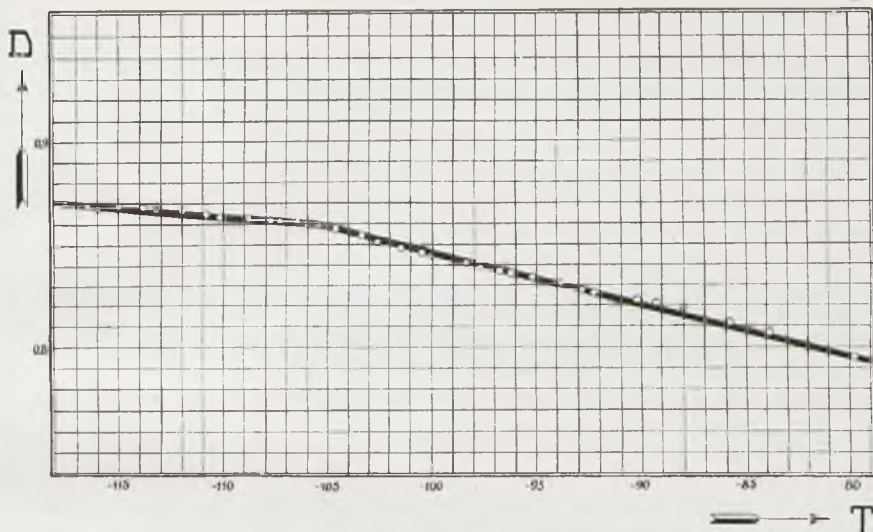
Po oziębieniu mieszaniny do $-120^{\circ}C$ następował pod wpływem ciepła otoczenia przy ustawicznym ruchu mieszadła powolny wzrost temperatury, wynoszący około 2° na godzinę; pomiary wszelkie rozpoczynano dopiero wówczas, gdy temperatura się ustaliła, t. j. gdy oba termometry platynowe oporowe nie wykazywały dostrzegalnych różnic temperatury. Rezultaty pomiarów, po uwzględnieniu rozszerzalności kwarcu, podane są w poniższej tablicy, oraz przedstawione na krzywej (w granicach temperatur od -117° do $-79^{\circ}C$).

T a b l i c a.

Temperatura	Gęstość	Temperatura	Gęstość
$-117^{\circ},19 C$	0,8654	$-102^{\circ},68 C$	0,8564
$-116,60$	0,8653	$-101,67$	0,8553
$-115,95$	0,8652	$-101,42$	0,8550
$-115,02$	0,8649	$-100,53$	0,8537
$-114,81$	0,8648	$-100,46$	0,8534
$-113,83$	0,8641	$-100,04$	0,8531
$-113,26$	0,8638	$-99,68$	0,8528
$-112,49$	0,8634	$-99,17$	0,8525
$-111,56$	0,8631	$-99,12$	0,8523
$-110,90$	0,8630	$-98,21$	0,8511
$-110,31$	0,8626	$-97,64$	0,8500
$-110,21$	0,8622	$-96,70$	0,8492
$-109,90$	0,8621	$-96,32$	0,8489
$-108,90$	0,8620	$-96,29$	0,8485
$-108,39$	0,8619	$-95,15$	0,8474
$-107,61$	0,8618	$-93,79$	0,8462
$-107,21$	0,8617	$-92,89$	0,8453
$-106,55$	0,8603	$-92,31$	0,8440
$-106,20$	0,8600	$-90,21$	0,8425
$-106,00$	0,8599	$-89,26$	0,8414
$-105,75$	0,8597	$-87,98$	0,8397
$-105,63$	0,8596	$-85,74$	0,8364
$-105,42$	0,8595	$-83,73$	0,8346
$-105,12$	0,8593	$-79,68$	0,8271
$-105,11$	0,8593	$-77,98$	0,8268
$-104,90$	0,8591	$-76,65$	0,8261
$-104,35$	0,8590	$-76,29$	0,8259
$-104,21$	0,8581	$-74,70$	0,8256

Ciąg dalszy tablicy.

Temperatura	Gęstość	Temperatura	Gęstość
-71 ^o ,47 C	0,8187	-24,07 C	0,7645
-69,49	0,8167	-23,89	0,7643
-68,73	0,8152	-20,65	0,7602
-67,38	0,8137	-19,32	0,7586
-64,03	0,8102	-17,86	0,7573
-62,65	0,8091	-16,57	0,7559
-62,47	0,8083	-16,03	0,7552
-61,13	0,8063	-13,90	0,7525
-59,42	0,8045	-13,22	0,7517
-58,24	0,8031	-11,40	0,7494
-56,79	0,8014	-10,92	0,7488
-56,43	0,8011	-8,64	0,7463
-56,16	0,8008	-7,22	0,7447
-54,92	0,7994	-4,60	0,7418
-54,11	0,7983	-3,77	0,7415
-53,52	0,7976	-2,89	0,7392
-52,42	0,7964	-0,58	0,7359
-50,81	0,7949	+0,14	0,7353
-47,94	0,7921	2,55	0,7325
-46,50	0,7902	5,17	0,7295
-45,64	0,7890	8,87	0,7256
-45,24	0,7886	10,48	0,7239
-42,66	0,7859	12,95	0,7214
-39,95	0,7828	13,23	0,7211
-39,15	0,7818	14,80	0,7194
-38,26	0,7808	16,92	0,7173
-37,87	0,7801	18,93	0,7152
-36,88	0,7792	21,54	0,7125
-35,84	0,7780	23,45	0,7105
-34,02	0,7759	25,95	0,7079
-33,41	0,7752	27,59	0,7062
-30,36	0,7728	29,66	0,7024
-29,21	0,7708	30,63	0,7014
-28,02	0,7689	31,91	0,7001
-25,94	0,7665	34,22	0,6977
-25,29	0,7658	34,98	0,6964



Rys. 2.

Z danych liczbowych widać, że gęstość eteru etylowego, specjalnie chemicznie oczyszczonego, rośnie niemal linjowo od wartości 0,6964 przy $34,98^{\circ}\text{C}$ do wartości 0,8595 przy $-105,42^{\circ}\text{C}$. Poczynając od temperatury $-105,42^{\circ}\text{C}$ następuje dalszy wzrost linjowy gęstości, jednakże już wybitnie powolniejszy, wreszcie przy $-117,2^{\circ}\text{C}$ (punkcie topnienia) osiąga ona wartość 0,8654. Załączona krzywa daje obraz przebiegu gęstości w zależności od temperatury z uwzględnieniem obszaru od -118° do -70°C .

Widzimy zatem, że w punkcie $-105,42^{\circ}\text{C}$, który, jak to poprzednie badania wykazały, jest punktem przemiany jednej modyfikacji ciekłej eteru etylowego w drugą, również ciekłą, występuje załamanie na krzywej gęstości.

Pragnę i na tem miejscu wyrazić serdeczne podziękowanie p. prof. Dr. Mieczysławowi W olf k e m u za liczne i cenne rady, dotyczące niniejszej pracy.

Zakład Fizyczny I Politechniki Warszawskiej.

Rękopis otrzymany dnia 30 stycznia 1931.

Literatura, dotycząca gęstości eteru etylowego.

- H. M. Chadwell: Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1914, 1926.
M. E. Dawson: Journ. Chem. Soc. London 97, 1048, 1910.
F. Dolezalek und A. Schulze: ZS. f. phys. Ch. 83, 68, 1913.
D. Götz: ZS. f. phys. Ch. 94, 187, 1920.
E. Hartung: Chemical News. 116, 273, 1917.
H. Isnardi: Phys. ZS. 22, 231, 1921.
H. Perkin: Journ. Chem. Soc. 45, 450, 1884. Journ. prakt. Chem. 31, 481, 1885.
J. R. Pound: Journ. Chem. Soc. London 99, 698, 1911.
Th. Richards and H. Chadwell: Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 2285, 1925.
J. Sameshima: Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 1488, 1918.
F. Schwers: Journ. Chem. Soc. London 101, 1898, 1912.
E. Squibb: Journ. Amer. Chem. Soc. 17, 199, 1895.
R. S. Taylor: Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 2456, 1922.
D. Tyrer: Journ. Chem. Soc. London 97, 2627, 1910;
D. Tyrer: Journ. Chem. Soc. London 105, 2535, 1914.
J. Wade and H. Finnemore: Journ. Chem. Soc. London 95, 1848, 1909.
S. Young: Journ. Chem. Soc. London 73, 923, 1898; Phil. Mag. 50, 291, 1900.
J. Timmermans et F. Martin: Journ. de Ch. Phys. Travaux du bureau international d'étalons phys. chimiques III, t. XXI.

Mieczysław Wolfke i Józef Mazur.

Polaryzacja i asocjacja eteru etylowego w zależności od temperatury.

La polarisation et l'association de l'éther éthylique en rapport avec la température.

S o m m a i r e.

L'un de nous ¹⁾ ayant établi la relation qui existe entre la constante diélectrique et la densité de l'éther éthylique purifié chimiquement d'une manière spéciale d'une part et la température d'autre part, nous avons abordé le calcul de la polarisation et de l'association de cette substance en fonction de la température.

Nous avons résolu la première question ayant recours à la formule de Clausius-Mossotti:

$$P = \frac{1}{D} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$$

où D désigne la densité, ϵ la constante diélectrique de l'éther.

Le texte polonais contient le tableau des valeurs qui correspondent aux différentes températures, ainsi qu'une courbe qui fait voir le parcours de la polarisation en fonction de la température.

On trouve qu'à la température de $-105,4^{\circ} C$ laquelle, comme nos recherches précédentes l'ont établi, est un point de transformation d'un état d'éther éthylique liquide en un autre état également liquide, ²⁾ la structure de la molécule d'éther éprouve un changement; il est même possible que le moment du dipôle de la molécule subit une variation.

Il y a donc dans ce cas un phénomène complètement différent de celui qui a lieu dans le cas de l'hélium, ³⁾ dans lequel, au point de trans-

¹⁾ J. Mazur : Nature Nr. 3182, 126, 649, 1930; Nr. 3199, 127, 270, 1931; Comptes Rendus des Séances de la Soc. Pol. de Phys. V, 181, 1931; V, 349, 1931.

²⁾ M. Wolfke and J. Mazur : Nature Nr. 3183, 126, 684, 1930; Nr. 3198, 127, 236, 1931.

M. Wolfke i J. Mazur : Comptes Rendus des Séances de la Soc. Pol. de Phys. V, 201, 1931.

³⁾ M. Wolfke i W. H. Keesom : Comm. Leiden, Nr. 192a.

formation d'un état liquide en un autre également liquide, la structure de la molécule n'éprouve aucun changement.

Le problème de l'association a été jusqu'à présent une question litigieuse; entre autres, M. Lange affirme que dans l'éther il n'y a absolument pas d'association; cependant il résulte du travail de M. Rolinski qu'une association existe; nos recherches établissent que, en effet, on peut constater dans l'éther une association dans l'intervalle de températures de $-105,4^{\circ} C$ à $+35^{\circ} C$.

La théorie de l'association dans les diélectriques liquides que l'un de nous a élaborée¹⁾ se rapporte aux solutions et on ne pouvait pas l'appliquer par extrapolation à l'éther pur; c'est pourquoi, pour expliquer le phénomène en question, nous avons appliqué de la manière suivante la théorie statistique classique de Boltzmann sous la forme que lui a donnée Einstein:

Le nombre de paires de molécules dissociées est proportionnel à $e^{-\frac{E}{kT}}$, où k désigne la constante de Boltzmann, T la température absolue, E l'énergie d'une paire de molécules associées, c'est-à-dire le travail nécessaire pour séparer ces molécules.

Il résulte de ce qui vient d'être dit que le nombre de molécules non associées dans un gramme-molécule, est:

$$N_0 = N e^{-\frac{E}{kT}}$$

et le nombre de molécules associées est égal à

$$N (1 - e^{-\frac{E}{kT}});$$

donc le degré d'association sera:

$$i_1 = 1 - e^{-\frac{E}{kT}},$$

où N désigne le nombre d'Avogadro.

Pour vérifier et déterminer le degré d'association en fonction de la température, nous calculons la valeur de la polarisation P , en posant que $\mu = 1,22 \cdot 10^{-18}$. Nous choisissons la valeur de z (d'après la théorie de M. Debye²⁾ $z = \frac{4}{3} \pi N \gamma'$) ainsi que celle de E de telle manière qu'on obtienne une concordance des valeurs de la polarisation aussi parfaite que possible avec celles qu'on calcule d'après la formule de Clausius-Mossotti, c'est-à-dire:

$$z = 29,2; E = 7,9 \cdot 10^{-15} \text{ erg.}$$

1) M. Wolfke: Helv. Acta Phys. 1, 443, 1928; Phys. ZS. 29, 713, 1928; C. R. de Séances de la Soc. Pol. de Phys. V. 157, 1930. C. R. de la Soc. des Sc. de Varsovie, Cl. III, 23, 78, 1930. Phys. ZS. 31, 498, 1930.

2) P. Debye: Marx. Handb. d. Radiologie, B. VI. S. 619, 1925.

La valeur de la polarisation pour les différentes températures peut alors être exprimée par la formule théorique:

$$P^* = z + \frac{4\pi\mu^2 N}{9kT} e^{-\frac{K}{kT}}$$

Ou trouve dans le texte polonais une table des valeurs de la polarisation moléculaire pour des températures comprises dans l'intervalle de $-105^{\circ}C$ jusqu'à $+30^{\circ}C$, calculées de même d'après la formule théorique que d'après la formule de Clausius-Mossotti.

La table et non moins la courbe (fig. 2) nous font voir que la concordance des valeurs de la polarisation est frappante. Le degré d'association ν a pour l'éther éthylique chimiquement pur une valeur de beaucoup supérieure à celle pour les mélanges, ce qui est dû probablement à ce que l'énergie de l'association est plus grande. Le degré d'association croît à mesure que la température baisse et atteint 29% quand la température est la plus basse.

Institut de Physique I de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

Manuscrit reçu le 3 mars 1931.

Jeden z nas¹⁾ wykonał ostatnio pomiary nad zależnością stałej dielektrycznej i gęstości eteru styłowego, specjalnie chemicznie oczyszczonego, od temperatury, wskutek czego można było przystąpić do obliczenia zarówno polaryzacji jak i asocjacji wymienionej substancji jako funkcji temperatury. Polaryzację obliczyliśmy, stosując wzór Clausiusa-Mossottiego,²⁾

$$P = \frac{I}{D} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$$

gdzie D oznacza gęstość, ϵ stałą dielektryczną eteru.

Wartości polaryzacji dla poszczególnych temperatur znajdują się w tablicy na następujących stronicach.

¹⁾ J. Mazur: Nature Nr. 3182, 126, 649, 1930; Nr. 3199, 127, 270, 1931; Sprawozdanie i Prace Polsk. T-wa Fiz. V, 181, 1931; Sprawozd. i Prace Polsk. T-wa Fiz. V, 349, 1931.

²⁾ R. Clausius: Die mechanische Wärmetheorie Vol. II, S. 62, 1879 (Vieweg).
O. Mossotti: Mem. di mathem. e fisica in Modena 24, II, 49, 1850.

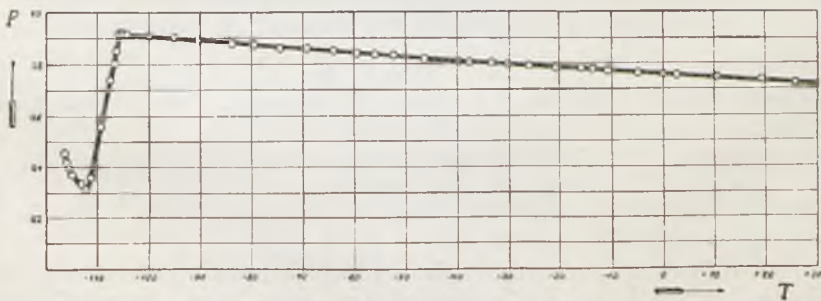
Rezultaty obliczeń przedstawione są na krzywej (rys. 1), dającej obraz przebiegu polaryzacji w zależności od temperatury w obszarze -118°C do $+30^{\circ}\text{C}$.

T a b l i c a I.

T	D	ε	$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{I}{D}$	T	D	ε	$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{I}{D}$
-117 ⁰ ,493	0,8654	2,0638	0,3025	-99,172	0,8525	11,209	0,9066
-117,193	0,8654	2,9268	0,4519	-98,211	0,8511	11,094	0,9057
-116,598	0,8653	2,7860	0,4312	-97,636	0,8500	10,954	0,9040
-115,947	0,8652	2,4890	0,3834	-97,697	0,8491	10,814	0,9019
-114,811	0,8648	2,417	0,3710	-96,318	0,8489	10,791	0,9017
-113,264	0,8638	2,229	0,3364	-95,150	0,8474	10,651	0,9002
-112,493	0,8634	2,1342	0,3178	-93,794	0,8462	10,442	0,8968
-111,564	0,8631	2,169	0,3249	-92,885	0,8453	10,302	0,8945
-111,401	0,8630	2,363	0,3620	-92,307	0,8440	10,209	0,8937
-110,897	0,8630	2,434	0,3747	-90,207	0,8425	9,977	0,8896
-110,711	0,8630	2,671	0,4145	-89,257	0,8413	9,674	0,8831
-110,314	0,8626	2,971	0,4597	-87,975	0,8397	9,721	0,8860
-109,929	0,8621	2,989	0,4929	-85,743	0,8364	9,465	0,8827
-109,611	0,8621	3,310	0,5284	-83,731	0,8346	9,233	0,8781
-109,495	0,8621	3,384	0,5686	-79,684	0,8270	8,837	0,8744
-108,899	0,8619	4,165	0,5956	-77,978	0,8268	8,628	0,8680
-108,394	0,8619	4,738	0,5956	-76,653	0,8260	8,643	0,8693
-107,361	0,8618	6,312	0,7416	-76,290	0,8259	8,502	0,8649
-106,547	0,8603	7,721	0,8037	-74,698	0,8256	8,372	0,8571
-106,203	0,8600	8,511	0,8309	-71,467	0,8187	8,267	0,8646
-106,002	0,8599	9,334	0,8551	-69,490	0,8167	8,079	0,8600
-105,750	0,8597	12,326	0,9196	-68,734	0,8152	7,938	0,8566
-105,626	0,8596	12,349	0,9201	-67,382	0,8137	7,797	0,8526
-105,531	0,8596	12,366	0,9204	-64,032	0,8102	7,608	0,8489
-105,421	0,8595	12,386	0,9208	-62,652	0,8091	7,502	0,8457
-105,107	0,8593	12,140	0,9169	-62,470	0,8083	7,491	0,8461
-104,798	0,8591	12,110	0,9165	-61,128	0,8063	7,350	0,8423
-104,352	0,8590	12,070	0,9159	-59,415	0,8044	7,233	0,8392
-102,675	0,8564	11,814	0,9141	-58,244	0,8031	7,138	0,8364
-101,422	0,8549	11,605	0,9117	-56,785	0,8014	7,072	0,8351
-100,529	0,8537	11,465	0,9104	-56,434	0,8011	7,044	0,8342
-100,041	0,8531	11,372	0,9092	-56,163	0,8008	7,056	0,8350
-99,682	0,8528	11,256	0,9073	-54,921	0,7994	7,003	0,8341

c. d. Tablicy I.

T	D	ε	$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{D}$	T	D	ε	$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{D}$
-54,114	0,7983	6,927	0,8317	-13,897	0,7525	5,186	0,7741
-53,515	0,7976	6,903	0,8313	-11,404	0,7494	5,139	0,7737
-52,416	0,7964	6,785	0,8268	-10,923	0,7488	5,116	0,7724
-50,811	0,7949	6,691	0,8238	-8,638	0,7463	5,006	0,7661
-47,940	0,7921	6,597	0,8219	-7,223	0,7447	5,045	0,7710
-46,504	0,7902	6,527	0,8203	-4,600	0,7418	4,975	0,7682
-45,643	0,7890	6,409	0,8152	-3,773	0,7414	4,904	0,7627
-45,238	0,7886	6,239	0,8064	-2,894	0,7391	4,881	0,7630
-42,662	0,7859	6,268	0,8107	+0,141	0,7352	4,786	0,7588
-39,945	0,7828	6,198	0,8100	+2,547	0,7325	4,739	0,7575
-39,147	0,7818	6,141	0,8077	+5,165	0,7295	4,669	0,7542
-37,870	0,7800	6,009	0,8018	+10,480	0,7239	4,598	0,7533
-36,883	0,7792	6,080	0,8069	+12,947	0,7214	4,575	0,7537
-35,841	0,7780	6,060	0,8069	+13,228	0,7211	4,551	0,7517
-33,411	0,7751	5,892	0,7997	+14,795	0,7194	4,504	0,7488
-30,362	0,7728	5,845	0,7992	+16,924	0,7173	4,481	0,7488
-29,210	0,7708	5,680	0,7906	+18,927	0,7152	4,381	0,7409
-28,021	0,7688	5,657	0,7911	+21,542	0,7125	4,363	0,7418
-25,944	0,7665	5,586	0,7887	+23,449	0,7105	4,293	0,7365
-23,885	0,7643	5,445	0,7811	+25,954	0,7079	4,246	0,7342
-20,650	0,7601	5,398	0,7820	+27,589	0,7062	4,222	0,7333
-19,323	0,7586	5,351	0,7802	+30,632	0,7014	4,184	0,7341
-17,862	0,7573	5,304	0,7781	+31,914	0,7001	4,132	0,7296
-16,570	0,7559	5,257	0,7760	+34,217	0,6977	4,093	0,7276
-16,028	0,7552	5,233	0,7749	+35,162	0,6967	4,072	0,7262



Rys. 1.

Wartość polaryzacji dielektrycznej rośnie monotonicznie od 0,5858 przy $+35^{\circ}C$ do maksimum, wynoszącego 0,9209 przy $-105,4^{\circ}C$, po-
czem gwałtownie spada.

Przebieg krzywej polaryzacji w otoczeniu punktu $-105,4^{\circ}C$, który, jak to nasze ¹⁾ poprzednie badania wykazały, jest punktem przemiany jednej modyfikacji ciekłej eteru etylowego w drugą również ciekłą, wykazuje, że występują tam przemiany strukturalne cząsteczki, przyczem jej moment dipolowy ulega prawdopodobnie zmianie.

Mamy tu zatem zgoła inne zjawisko, niż w przypadku helu, gdzie w punkcie przemiany jednej modyfikacji ciekłej w drugą również ciekłą, budowa cząsteczki zmianie nie ulega. ²⁾ Zagadnienie asocjacji w eterze było tematem prac wielu fizyków i dotąd w tej kwestji zdania są podzielone: między innymi *L a n g e* ³⁾ twierdzi, że asocjacji w eterze niema zupełnie, natomiast z pracy *R o l i ń s k i e g o* ⁴⁾ wynikałoby, że jednak asocjacja, w stopniu coprawda nieznacznym, występuje; okazuje się, że istotnie o asocjacji w eterze można mówić dla obszaru temperatur od $-105^{\circ}C$ do $+35^{\circ}C$.

Teoria asocjacji w dielektrykach ciekłych, opracowana przez jednego z nas ⁵⁾ wykazała zupełną zgodność z danymi doświadczalnymi dla eteru etylowego, chlorobenzolu i nitrobenzolu; nieznaczne odchylenia wystąpiły dla chinoliny, gdzie zjawiska asocjacji są bardziej skomplikowane ze względu na zachodzącą tam polimeryzację. Teorii tej jednak w naszym przypadku stosować nie należy, dotyczy ona bowiem wyłącznie roztworów i ekstrapolować jej do czystego eteru nie można.

Próba wyjaśnienia asocjacji w chemicznie czystym eterze po zastosowaniu klasycznej teorii statystyki *B o l t z m a n n'a* w ujęciu *E i n s t e i n a* może być przeprowadzona w następujący sposób: niech *E* oznacza energję jednej pary zasocjowanych cząsteczek, czyli tę pracę, jaką należy wykonać, aby oddzielić od siebie zasocjowane cząsteczki; w takim razie liczba par zdysocjowanych cząsteczek będzie proporcjonalna do

$$e^{-\frac{E}{kT}}$$

¹⁾ M. Wolfke and J. Mazur: Nature, Nr. 3183, 126, 684, 1930; Nr. 3198, 127, 236, 1931; oraz M. Wolfke i J. Mazur: Sprawozd. i Prace Polsk. T-wa Fiz. V, 201, 1931.

²⁾ M. Wolfke i W. H. Keesom: Comm. Leiden, Nr. 192a.

³⁾ L. Lange: ZS. f. Phys. 33, 169, 1925.

⁴⁾ J. Roliński: Sprawozd. T-wa Nauk. Warsz. Wyd. III, t. XXI, 142, 1928. J. Roliński: Phys. ZS. 29, 658, 1928.

⁵⁾ M. Wolfke: Helv. Acta Phys. I, 443, 1928. Phys. ZS. 29, 713, 1928. Spraw. i Prace Polsk. T-wa Fiz. V, 157, 1930. Sprawozd. T-wa Nauk. Warsz. Wyd. III, t. XXIII, 78, 1930. Phys. ZS. 31, 498, 1930.

gdzie k oznacza stałą Boltzmana ($= 1,37 \cdot 10^{-16}$), T temperaturę bezwzględną.

Z powyższego wynika, że ilość cząsteczek niezasocjowanych w jednym molu wynosi:

$$N_0 = N e^{-\frac{E}{kT}},$$

zaś liczba cząsteczek zasocjowanych równa się

$$N \left(1 - e^{-\frac{E}{kT}}\right),$$

a zatem stopień asocjacji będzie:

$$\eta = 1 - e^{-\frac{E}{kT}},$$

gdzie N oznacza liczbę Avogadry (t. j. liczbę cząsteczek w jednym molu).

Dla sprawdzenia i określenia stopnia asocjacji w zależności od temperatury, obliczamy wielkość polaryzacji P^* , zakładając, że $\mu = 1,22 \cdot 10^{-18}$). Wartość $z = \frac{4}{3} \pi N \gamma'$ z teorii Debye'a²⁾ oraz E dobieramy tak, aby otrzymać jak największą zgodność z wartościami polaryzacji, uzyskanymi na podstawie pomiarów dielektrycznej i gęstości od temperatury ze wzoru Clausiusa-Mossottiego, przyjmujemy mianowicie:

$$z = \frac{4}{3} \pi N \gamma' = 29,2,$$

$$E = 7,9 \cdot 10^{-15} \text{ ergów.}$$

Wartości polaryzacji dla różnych temperatur można wówczas ująć we wzór teoretyczny:

$$P^* = z + \frac{4 \pi \mu^2 N}{9 k T} e^{-\frac{E}{kT}}.$$

W tabelicy II znajdujemy wartości polaryzacji molowej dla poszczególnych temperatur w obszarze od 168,1° abs. do 303,1° abs., obliczone na podstawie wzoru teoretycznego oraz formuły Clausiusa-Mossottiego; oprócz tego mamy również w tej tabelicy stopień asocjacji η .

¹⁾ L. Lange: loc. cit.

J. W. Williams: Phys. ZS. 29, 174, 1928. P. Debye: Polare Molekeln, S. 191, 1929.

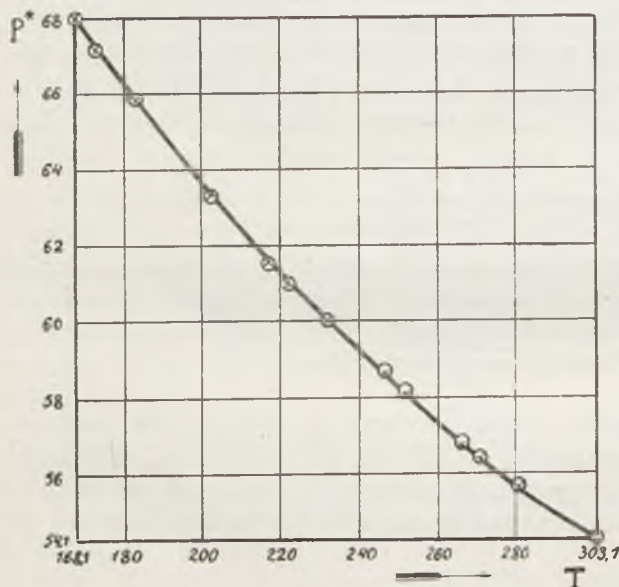
²⁾ P. Debye, Marx Hdb. d. Radiologie, t. VI, str. 619, 1925; chodzi tu o wzór:

$$P_0 = \frac{4 \pi}{3} N \left(\gamma' + \frac{\mu^2}{3 k T} \right)$$

T a b l i c a II.

T	$P^* = z + \frac{4\pi n^2 N}{9kT} e^{-\frac{E}{kT}}$	$P = \frac{M}{D} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$	$\eta = 1 - e^{-\frac{E}{kT}}$
168,1	68,0	68,0	0,29038
173,1	67,2	67,2	0,28333
183,1	65,9	66,0	0,27010
203,1	63,3	63,4	0,24718
218,1	61,5	61,5	0,23233
123,1	61,0	61,0	0,22777
233,1	60,0	60,0	0,21917
248,1	58,6	58,4	0,20738
253,1	58,1	57,9	0,20380
268,1	56,8	56,7	0,19352
273,1	56,4	56,3	0,19034
283,1	55,7	55,6	0,18428
303,1	54,3	54,3	0,17324

Krzywa (rys. 2) daje obraz przebiegu polaryzacji z danych, obliczonych na podstawie wzoru teoretycznego. Jakwidzimy, punkty, otrzymane z równania Clausiusa-Mossottiego¹⁾,



Rys. 2.

w miarę spadku temperatury i w najniższym punkcie (168,1° abs.) dochodzi do 29 %.

Zakład Fizyczny I Politechniki Warszawskiej.

Rękopis otrzymany dnia 3 marca 1931.

¹⁾ oznaczone krzyżykami na rysunku.

leżą zupełnie dokładnie na krzywej teoretycznej.

Stopień asocjacji η dla eteru etylowego chemicznie czystego ma wartość znacznie wyższą, niż w przypadku mieszanin, co prawdopodobnie jest spowodowane większą energją asocjacji w czystym eterze niż w roztworze, gdzie na nią, jako energję o charakterze elektrostatycznym, wpływa stała dielektryczna ośrodka. Stopień asocjacji rośnie

Zofja Dębińska.

O budowie krystalicznej cienkich warstw metali.

Sur la structure cristalline de couches minces de métaux.

S o m m a i r e.

En rapport avec les résultats de la première partie de ce travail¹⁾, il était intéressant d'étudier l'influence de la température du support pendant et après le procès de pulvérisation sur la structure cristalline des couches minces des métaux. L'étude de cette influence pouvait donner des renseignements sur le mécanisme de cristallisation et en particulier sur le moment où les atomes du métal se rangent dans l'édifice cristallin.

Il s'agissait d'étudier aux rayons X les variations qui se produisent dans un dépôt obtenu à une basse température par pulvérisation cathodique, à mesure que ce dépôt est chauffé à une température de plus en plus élevée.

On obtenait des couches minces de métal sur des supports (quartz, mica) à la température de $-80^{\circ}C$ (dioxyde carbonique solide) et à la température de $-180^{\circ}C$ (air liquide).

Ces couches étaient étudiées aux rayons X par la méthode de Bragg. Le manque complet de réflexion sélective par les couches de métal (or, platine) déposé montre que les atomes de ces couches ne sont pas agglomérés en cristaux: la masse du métal est pratiquement isotrope.

Après un chauffage du même dépôt à une température de $400^{\circ}C$ celui-ci a montré une réflexion sélective bien nette provenant exclusivement du plan (111). Le chauffage a donc eu pour résultat non seulement la récrystallisation mais aussi l'orientation des microcristaux.

¹⁾ ZS. f. Phys. 54, 46, 1929; Spr. i Pr. P. T. F., IV, 59, 1929.

A chaque métal étudié (or, platine) correspond une température bien déterminée dans laquelle se produit l'orientation. Cette température serait comprise entre $250^{\circ}C$ et $300^{\circ}C$ pour le platine et entre $200^{\circ}C$ et $250^{\circ}C$ pour l'or.

Les atomes projetés lors de la pulvérisation cathodique ne nous semblent donc pas prendre immédiatement place dans l'édifice cristallin de la couche déposée. L'organisation des cristaux et leur orientation serait une suite soit d'échauffements locaux pendant la pulvérisation, soit d'un échauffement ultérieur dans le cas où les couches étaient déposées sur un support froid.

Je tiens à exprimer au Prof. S. P i e ń k o w s k i mes remerciements les plus sincères pour les conseils qu'il m'a donnés et pour l'intérêt avec lequel il a suivi le développement de ces recherches.

Institut de Physique Experimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 30 janvier 1931.

W I części niniejszej ¹⁾ pracy stwierdzono, że cienkie warstwy metali (*Pt, Ni, Cu*), grubości kilku do kilkunastu $m\mu$, otrzymane bądź to przez rozpylanie katodowe, bądź przez destylację w wysokiej próżni, wykazują budowę krystaliczną. Ponadto wykazano, że warstwy te są wyraźnie uporządkowane, występuje tylko pewna dyspersja kierunku paratropowego. Na wielkość tej dyspersji ma wpływ rodzaj podłoża, na którym warstwa metalu jest odłożona. Przejawia się w tym wpływ pola zewnętrznego na budowę cienkiej warstwy metalu.

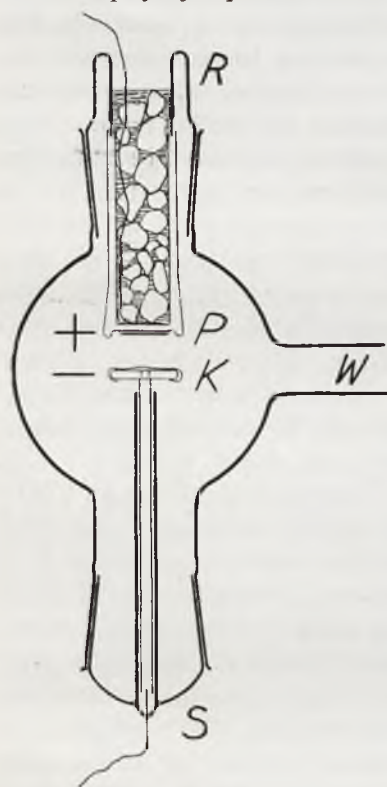
W związku z temi wynikami należało zbadać, jak temperatura podłoża wpływa na budowę krystaliczną cienkiej warstwy metalu. Badania te mogły bowiem wskazać, kiedy następuje moment krystalizacji, oraz wyjaśnić sam mechanizm krystalizacji, między innymi, kiedy atomy, czy cząsteczki, padające na podłoże, ustawiają się w siatkę — czy odrazu w chwili odkładania się warstwy na podłożu, jakgdyby wpadając w obszar działania cząsteczek czy atomów, odłożonych już na danym podłożu, czy też krystalizacja jest procesem wtórnym.

W tym celu należało unieruchomić niejako atomy czy cząsteczki metalu odkładane w warstwę; tym czynnikiem unieruchamiającym mogła być właśnie niska temperatura. Chodziło więc o otrzymanie

¹⁾ Patrz odnośnik str. 365.

cienkich warstw metali na podłożach, któreby posiadały w chwili odkładania metalu bardzo niską temperaturę, np. jak stałego dwutlenku węgla (około $-80^{\circ}C$) lub ciekłego powietrza (około $-180^{\circ}C$).

Aparatura do rozpylania w niskich temperaturach zbudowana była w następujący sposób:



Rys. 1.

W szlifie dolnym S wtopiona jest elektroda K, na której umieszczamy metal rozpylany. Górna część górnego szlifu R jest szklana, dolna zaś metalowa; szlif ten, jak to widać na rysunku, można napęlić stałym dwutlenkiem węgla lub ciekłym powietrzem; w ten sposób płytka P, na której rozpylany jest metal, umieszczona w próżni na metalowej części szlifu, jest dokładnie chłodzona. Boczna rurka W prowadzi do pomp.

Metale rozpylane były katodowo, tak samo, jak poprzednio, przy niskich ciśnieniach. Należało też zwracać wielką uwagę na czystość płytek, które służyły jako podłoża dla cienkich warstw metali. Specjalną uwagę należało też w tym wypadku zwracać na dokładne wymrażanie par rtęci i smarów. Niska temperatura podłoża, na którym nakładany był metal, ułatwiała bowiem znacznie kondensację par rtęci i smarów na ich powierzchni; koniecznym więc było dokładne ich wymrażanie przed rurą, służącą do rozpylania; w przeciwnym bowiem wypad-

ku warstwy otrzymywane były zanieczyszczone i nie nadawały się do badań rentgenograficznych. W przypadku podłoża niechłodzonego wymrażanie par rtęci i smarów nie gra roli tak decydującej.

Odkładano metale: platynę i złoto na podłożach, których temperatura była w przybliżeniu temperaturą stałego dwutlenku węgla lub ciekłego powietrza. Niestety nie można było określić zupełnie dokładnie temperatury podłoża. Warstwy w ten sposób otrzymywane na kwarcu względnie na micy badane były tak samo, jak poprzednio, metodą selektywnego odbicia. Dla warstw prawie zupełnie przezroczystych (grubości kilku do kilkunastu $m\mu$) nie wystąpił żaden prążek, odpowiadający odbiciu od jakiegokolwiek płaszczyzny siatki krystalicznej metalu. Wskazywałoby to na fakt, że warstwa odłożona na płytce o niskiej temperaturze nie wy-

kazuje budowy krystalicznej i uporządkowania. Dla warstw grubszych zupełnie nieprzezroczystych, otrzymywanych również w niskich temperaturach, występował niekiedy przy bardzo długiej ekspozycji prążek, odpowiadający, jak poprzednio, odbiciu od płaszczyzny (III) siatki krystalicznej badanego metalu. Prążek ten był jednak bardzo rozmyty. Wskazuje to z jednej strony na to, że warstwa posiada wprawdzie budowę krystaliczną, ale uporządkowanie w warstwie jest bardzo niedoskonałe; z drugiej zaś strony dowodzi, że kryształy w cienkiej warstwie metalu, otrzymanej na podłożu o niskiej temperaturze, są bardzo małe. To że grubsza warstwa metalu otrzymana na podłożu o niskiej temperaturze posiada budowę krystaliczną, spowodowane jest być może tem, że nie jest już ona wtedy dobrze chłodzona.

Płytką z cienką warstwą metalu, otrzymaną na podłożu o niskiej temperaturze, ogrzana w piecu do mniej więcej 400°C daje zupełnie inny rezultat. Przy badaniu jej zapomocą promieni X metodą selektywnego odbicia występuje zupełnie wyraźnie prążek, odpowiadający odbiciu od płaszczyzny (III) dla platyny i złota. Chodziło więc o stwierdzenie, co powoduje wyraźną krystalizację w warstwie bezpostaciowej. Dokładniejsze badania wykazały, że przy ogrzaniu do 200°C warstwa bezpostaciowa nie zmienia się jeszcze na krystaliczną; przy około 250°C zarysowuje się ślad prążka, odpowiadający odbiciu od płaszczyzny (III) siatki krystalicznej platyny, przy ogrzaniu do 300°C warstwa zmienia się wyraźnie na krystaliczną. Czas ogrzewania warstwy wynosił od kilkunastu minut do godziny; wystarczało zresztą w zupełności kilkanaście minut. Bez ogrzewania także warstwa z biegiem czasu nie wykryształizowuje; niema tu więc wpływu czasu; istnieje natomiast określona temperatura transformacji warstwy bezpostaciowej na krystaliczną i uporządkowaną — tworzenie się kryształów odbywa się w warstwie przy określonej temperaturze.

Dla złota temperatura transformacji warstwy bezpostaciowej na krystaliczną i uporządkowaną jest niższa niż dla platyny. Przy 100°C warstwa bezpostaciowa nie zmienia się jeszcze na krystaliczną, przy 150°C zarysowuje się ślad prążka, odpowiadający odbiciu od płaszczyzny siatki krystalicznej złota; przy temperaturze nieco wyższej od 200°C ten sam prążek staje się znacznie ostrzejszy — bezpostaciowa warstwa złota wyraźnie wykryształizowuje.

Występowanie prążka, odpowiadającego odbiciu od płaszczyzny (III) siatki krystalicznej platyny czy złota dowodzi po pierwsze, że przy określonej temperaturze warstwa bezpostaciowa zmienia się na krystaliczną, to zaś, że oprócz prążka, odpowiadającego odbiciu od płaszczyzny (III) nie występuje żaden inny, odpowiadający odbiciu od jakiegokolwiek innej płaszczyzny siatki krystalicznej danego metalu

wskazuje na to, że warstwa jest uporządkowana. Większa lub mniejsza ostrość prążka jest wynikiem z jednej strony mniejszej lub większej dyspersji danego kierunku paratropowego, z drugiej zaś strony zależy od wielkości kryształów w warstwie metalu. W wyższych temperaturach więc z jednej strony występuje w warstwie wyraźniejsze uporządkowanie, z drugiej zaś tworzą się większe kryształy.

Warstwa złota wykazuje przytem przy określonej temperaturze transformacji warstwy bezpostaciowej na krystaliczną znacznie wyraźniejsze uporządkowanie, niż warstwa platyny. W warstwie złota tworzą się też łatwiej większe kryształy.

W tej samej rurze, w której otrzymywane były warstwy na zinnnych podłożach, otrzymywano również warstwy w warunkach zwykłych t. zn. bez specjalnego chłodzenia lub ogrzewania podłoża w czasie napyłania warstwy; występował wtedy zupełnie wyraźnie prążek, odpowiadający odbiciu od określonej płaszczyzny siatki krystalicznej danego metalu.

Wyniki tych badań są w zupełnej zgodzie z badaniami przeprowadzonymi równocześnie z wykonywaniem niniejszej pracy przez szereg autorów, jak *C a u*¹⁾, *I n g e r s o l l* i *H a n a w a l t*²⁾, *D r e i s c h* i *R ü t t e n*³⁾, badających zachowanie się cienkich warstw metali pod względem optycznym, magnetycznym i elektrycznym. Badając anomalje tych warstw, przeprowadzali oni też ubocznie obserwacje nad ich budową krystaliczną zapomocą metody *D e b y e*'a, a właściwie nad budową krystaliczną nalotu zdjętego z podłoża; stwierdzili oni również, że warstwy posiadają zazwyczaj budowę krystaliczną i że istnieje wyraźny wpływ temperatury.

Na podstawie tych wyników można więc przypuszczać, że krystalizacja i ustawianie się kryształów odbywa się w określonej temperaturze, to zaś, że w odpowiednio niskich temperaturach otrzymuje się warstwy bezpostaciowe, zdawałoby się wskazywać na fakt, że atomy, czy cząsteczki metalu są w tym wypadku jakgdyby unieruchomione na powierzchni podłoża w chwili nakładania i nie mogą się ustawić w siatkę krystaliczną.

W y n i k i.

1. Cienkie warstwy metali, grubości kilku do kilkunastu $m\mu$, otrzymane na podłożach o niskich temperaturach ($-80^{\circ}C$ i $-180^{\circ}C$) są bezpostaciowe.

2. Te same warstwy, ogrzane do kilkuset stopni C wykryształizują i wykazują uporządkowanie.

¹⁾ Annales de Physique, *II*, 354, 1929.

²⁾ Phys. Rev., *34*, 972, 1929.

³⁾ ZS. f. Phys., *60*, 69, 1930.

3. Każdy z badanych metali: złoto i platyna posiada określoną temperaturę transformacji warstwy bezpostaciowej na krystaliczną i uporządkowaną; złoto wykryształizowuje przytem w temperaturach niższych niż platyna.

Kończąc, pragnę wyrazić najżywsze podziękowanie Prof. dr. S. Pięńkowskiemu za cenne rady i serdeczną życzliwość, okazywaną mi w ciągu całej pracy.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 30 stycznia 1931.

H. Dziewulski.

Sur la force contre-électromotrice de l'arc de mercure¹⁾.

Badania nad siłą przeciwelektromotoryczną łuku rtęciowego²⁾.

Streszczenie.

Dotychczasowe badania nad siłą przeciwelektromotoryczną w łukach elektrycznych, przeprowadzone przez Duddella, Hagenbacha i Percy oraz Hagenbacha i Wehrli metodą nakładania prądu szybkodziennego na prąd stały, zasilający łuk, doprowadziły z jednej strony do udoskonalenia i wypróbowania metody, z drugiej strony zgodnie ustaliły fakt, że *SPE* łuku elektrycznego jest zlokalizowana w pobliżu elektrod: anody i katody.

W wymienionych pracach nie były badane zależności *SPE* od ciśnienia gazów względnie pary w łuku, co mogłoby przyczynić się do wyświeślenia przyczyny powstawania *SPE*.

W pracy niniejszej zastosowano po raz pierwszy wspomnianą metodę do pomiarów siły przeciwelektromotorycznej w łuku rtęciowym w symetrycznej lampie kwarcowej przy różnych prężnościach pary rtęci w palniku od najmniejszych do 1200 mm Hg. W wyniku stwierdzono, że w stanie ustalonym trwania łuku, kiedy nie zachodzi przenoszenie się rtęci z jednej elektrody na drugą, *SPE* jest równa zeru. W stanach quasi - ustalonych przy słabej destylacji rtęci z anody na katodę *SPE* rośnie ze wzrostem prężności pary rtęci w palniku, tem więcej im mniejsze jest natężenie prądu w łuku, natomiast przy stałej prężności *SPE* nieznacznie maleje ze wzrostem natężenia prądu w łuku, przyjmując ujemne wartości przy większych natężeniach prądu. Wyniki pracy niniejszej

¹⁾ Ce travail a été présenté au V-e Congrès de Physiciens Polonais à Poznań (septembre 1930).

²⁾ Praca ta była referowana na V Zjeździe Fizyków Polskich w Poznaniu, we wrześniu 1930.

pozwalają przypuszczać, że główną, a prawdopodobnie jedyną, przyczyną istnienia *SPE* w luku są ładunki przestrzenne dodatnie w pobliżu katody i ujemne w pobliżu anody.

Panu Profesorowi Dr. M. W o l f k e m u składam serdeczne podziękowanie za wskazanie tematu i cenne wskazówki podczas wykonywania badań.

Zakład Fizyczny I Politechniki Warszawskiej.

Rękopis otrzymany dnia 30 stycznia 1931.

§ 1. Les mesures de la résistance de l'arc électrique produit par un courant continu, effectuées au moyen d'une superposition d'un courant alternatif de haute fréquence par MM. D u d d e l l¹⁾, H a g e n b a c h et P e r c y²⁾ ainsi que H a g e n b a c h et W e h r l i³⁾, ont démontré d'une manière suffisamment sûre que la résistance de l'arc mesurée ainsi est la résistance ohmique véritable W_0 de l'arc électrique. Dans les travaux qui viennent d'être nommés on a établi que, lorsque la fréquence du courant employé pour les mesure dépasse 10^5 périodes/sec et l'intensité ne dépasse pas 0,13 A, on ne peut pas constater une influence appréciable quelconque du courant alternatif de haute fréquence sur les conditions dans lesquelles l'arc brûle; la courbe du courant employé pour les mesures n'est pas déformée et la résistance mesurée prend une valeur constante qui ne dépend ni de la fréquence ni de l'intensité du courant, dans les limites qui viennent d'être indiquées.

La différence entre la tension appliquée aux électrodes de l'arc et le produit de l'intensité du courant continu par la résistance de l'arc représente la force contre-électromotrice de celui-ci (*FCE*):

$$E = V - JW_0.$$

Les résultats des mesures de la *FCE* de M. D u d d e l l pour différents genres d'arc à charbons ont été confirmés par les mesures de M. H a g e n b a c h.

En outre MM. H a g e n b a c h et W e h r l i ont mesuré la *FCE* dans une lampe à amalgame et ils ont constaté que la *FCE* croît pour la branche ascendante de la caractéristique de l'arc. Dans presque tous

¹⁾ W. D u d d e l l, Phil. Trans. (A), 203, 305, 1904.

²⁾ A. H a g e n b a c h et P e r c y, Arch. Sc. phys. et nat. 4, 363, 1922.

³⁾ A. H a g e n b a c h und M. W e h r l i, ZS. f. Phys. 20, 96, 1923; A. H a g e n b a c h und W. W e h r l i, ZS. f. Phys. 26, 23, 1924.

les arcs qu'on a étudiés la FCE a une valeur positive et se compose de deux parties: l'une E_a positive sur l'anode et l'autre E_k négative sur la cathode; dans la colonne positive la FCE n'existe pas, elle y est égale à zéro. Les résultats des travaux des auteurs nommés les ont amenés à la conclusion que le siège de la force contre-électromotrice se trouve près des électrodes ou sur les électrodes mêmes, ce qui leur a suggéré l'hypothèse que la FCE est le résultat de l'existence de masses électriques, positives près de la cathode et négatives près de l'anode. Dans les travaux dont on vient de parler on n'a pas étudié la relation entre la FCE et la pression; l'influence de la pression sur la formation des masses électriques devrait cependant se manifester sous la forme d'une variation de la FCE avec la pression de la vapeur ou des gaz dans l'arc, si en effet la FCE est causée par l'existence de masses électriques, alors que des effets purement superficiels ne devraient dépendre de la pression du tout ou tout au plus dans une mesure relativement restreinte.

C'est précisément dans ce but qu'on a entrepris dans le travail présent l'étude de la relation entre la FCE d'un arc de mercure et la pression de la vapeur de celui-ci dans une lampe munie d'électrodes de mercure symétriques.

§ 2. Méthode des mesures.

On a appliqué la méthode de M. Duddell qu'on a modifiée en tenant compte des perfectionnements qui y ont été apportés par MM. Hagenbach et Wehrli. La fig. 1 fait voir le schéma du dispositif.

Le circuit (1) comprend la lampe, un ampèremètre (A) et un voltmètre (V) de précision et un ensemble de boîtes de résistances de réglage (r); il est alimenté par une batterie d'accumulateurs de grande capacité et dont la tension est de 230 V. Le circuit de mesure (2) est accouplé par induction au générateur à lampe (4) et comprend un système de condensateurs

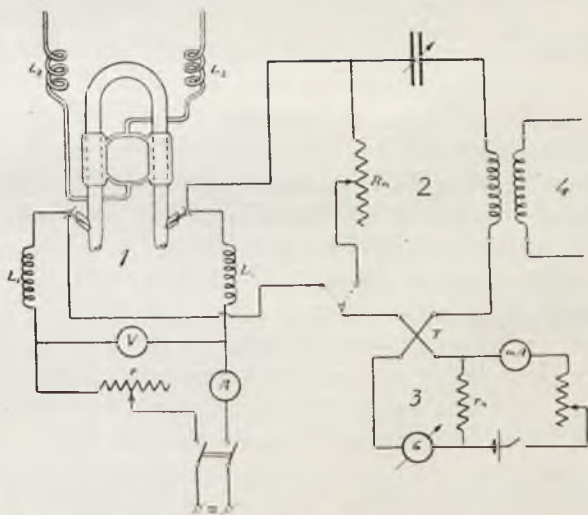


Fig. 1.

réglables, une pile thermoélectrique T et une boîte de résistances de comparaison sans capacité et sans induction (R_n); un commutateur permet d'introduire dans le circuit, tantôt la lampe, tantôt la boîte de résistances R_n . Le circuit (3) joint les bornes secondaires de la pile thermoélectrique avec un galvanomètre dont les déviations sont com-

pensées par des chutes de potentiel sur la boîte de résistances normale (r_n). Le circuit (1) est séparé du circuit (2) au moyen de bobines de choc L_1, L_1 .

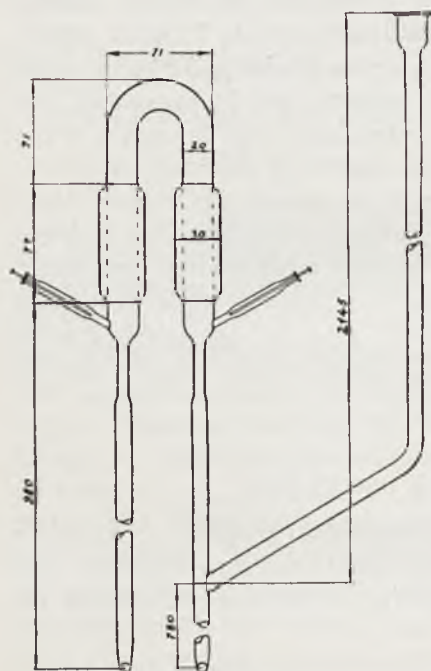


Fig. 2.

La lampe dont on s'est servi (fig. 2) est faite entièrement en quartz; elle se compose d'un brûleur en forme d'U renversé de 20 mm de diamètre et de 200 mm de longueur, de deux réfrigérants à eau, également en quartz, disposés symétriquement, d'un manomètre de 2000 mm de hauteur et de conduites de mercure d'environ 800 mm de longueur de chaque côté. On fait arriver le courant au moyen de deux pièces rodées.

Le dispositif entier est fixé à un chassis rigide en bois et communique au moyen de pièces de jonction rodées avec un système de pompes à vide: l'une rotatoire, l'autre moléculaire. Des deux côtés de la lampe sont placés deux réservoirs à mercure qu'on peut faire glisser verticalement pour remplir le brûleur avant qu'il soit allumé et pour régler la pression de la vapeur de mercure pendant qu'il brûle. On allumait l'arc lorsque le vide dans le brûleur était d'environ 10^{-6} mm de Hg, mesurés au moyen d'un manomètre de MacLeod. Pour pouvoir faire exactement les lectures des niveaux du mercure dans le manomètre et dans le brûleur on avait fixé rigidement des règles divisées. Le brûleur était placé dans une caisse convenablement construite avec une fenêtre munie d'un filtre rouge pour l'observation de l'arc. La fréquence du courant alternatif était dans toutes les expériences de 10^6 $\frac{\text{périodes}}{\text{sec}}$; elle était contrôlée au moyen d'un ondemètre; l'intensité du courant était

de 10 mA environ. On pouvait régler à volonté le courant d'eau servant à la réfrigération.

§ 3. Les conditions du régime du fonctionnement de l'arc de mercure.

Lorsque l'arc est allumé et les électrodes sont écartées pour former une longueur déterminée de celui-ci, la tension du générateur et la résistance dans les boîtes mises en série étant constantes, au bout d'un certain temps l'intensité du courant dans l'arc, de même que la tension, la pression de la vapeur de mercure dans le brûleur, enfin le degré d'échauffement de la lampe commencent à varier; il est important de préciser, quels étaient les régimes du fonctionnement de la lampe employée dans le travail présent qu'on a considérés comme stables. Lorsque la chaleur dégagée aux électrodes est emportée par un courant continu d'eau réfrigérante ayant une température constante, deux genres de régime permanent peuvent s'établir après quelque temps. Ou bien l'intensité du courant, la tension électrique et la pression de la vapeur, enfin les niveaux des électrodes peuvent rester complètement invariables alors que l'arc brûle; le mercure n'est pas transporté d'une électrode à l'autre: un tel régime a été considéré comme stable. Ou bien, après que l'intensité du courant, la tension électrique et la pression de la vapeur avaient atteint des valeurs constantes, ces facteurs commencent à varier, d'ailleurs assez peu pendant un intervalle de temps assez long, à cause du transport du mercure d'une électrode à l'autre (par ex. la variation pouvait être de 1 à 2% à l'heure); on considérerait un tel régime comme quasistable.

Dans ce cas c'est surtout une très lente mais constante distillation du mercure de la cathode à l'anode, ou plus souvent de l'anode à la cathode qui a lieu, en rapport avec l'intensité du refroidissement de chacune des électrodes. Le mercure est transporté à celle des électrodes qui est plus intensivement refroidie; pour distiller vers l'anode celle-ci doit être refroidie beaucoup plus intensivement que la cathode quand la distillation a lieu en sens inverse. Lorsque les électrodes sont refroidies également, le mercure passe à la cathode. Toutes les mesures dont on parle dans les §§ 5 et 6 ont été effectuées pendant un régime quasi-stable avec une faible distillation de l'anode à la cathode.

§ 4. Mesures de la *FCE* pendant un régime stable.

On a mesuré la force contre-électromotrice de l'arc de mercure, lorsqu'il n'y avait pas de transport de mercure, en faisant varier l'intensité du courant et la pression de la vapeur, celle-ci allant jusqu'à

100 mm de Hg en rapport avec la durée de l'arc, et on a trouvé que la FCE est égale à zéro pour ce régime, c'est-à-dire, qu'en admettant avec MM. D u d d e l l et H a g e n b a c h que la FCE est égale à la somme des composantes E_a positive sur l'anode et E_k négative sur la cathode, nous avons $E_a + E_k = 0$; $E_a = -E_k$.

Les résultats des mesures, lorsque l'intensité du courant dans l'arc était $J = 5,8$ A, la tension de l'arc $V = 31,6$ V, la pression de la vapeur de mercure $p = 20$ mm de Hg et la longueur de l'arc 15 cm, sont représentés dans la fig. 3. On peut interpréter ce cas de cette manière:

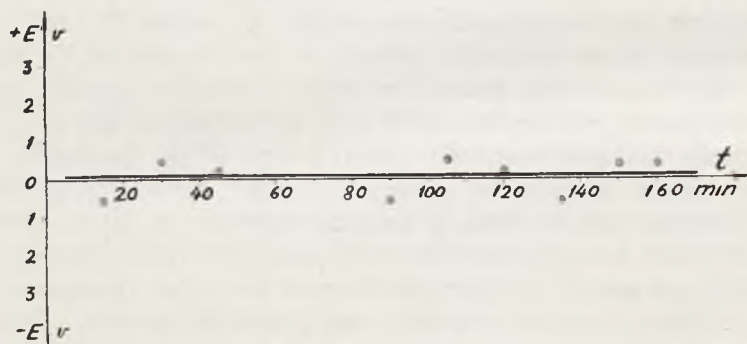


Fig. 3.

l'égalité $E_a = E_k$ a lieu, lorsque sur chaque électrode en l'unité de temps il y a disparition d'une quantité de mercure égale à celle qui y est apportée par la vaporisation, la condensation et par le courant des ions positifs.

Ce régime s'étant établi, il y a un équilibre énergétique tel que la puissance, puisée à l'anode et représentée par $+ EJ$ positive, est égale à la puissance cédée à la cathode et représentée par $- EJ$. Sans vouloir admettre que la FCE puisse avoir dans son essence intrinsèque sa source dans un effet purement superficiel, on peut dire tout de même que dans le cas présent les champs électriques près des électrodes qui produisent la FCE sont équivalents quant à leurs valeurs absolues, ce qui ne préjuge pas leur identité au point de vue de leur disposition et de leurs dimensions.

§ 5. Relation entre la FCE et la pression de la vapeur du mercure dans l'arc.

Lorsque la pression de la vapeur du mercure dans le brûleur croît, le gradient de la tension électrique croît aussi. La courbe qui représente la tension en fonction de la pression de la vapeur $V = f(p)$,

l'intensité du courant et la longueur de l'arc restant constantes, présente un trajet régulier, sans sauts brusques et sans écarts, lorsque la réfrigération est constante et lorsqu'au passage d'un point de la courbe à un autre la position des électrodes par rapport au niveau de l'eau, qui sert à refroidir, reste invariable.

Dans notre étude cette condition était satisfaite, avec des écarts d'environ 2%. Toutes les mesures ont été effectuées les régimes étant quasi-stables, avec une faible distillation de l'anode à la cathode. La longueur de l'arc était constante, égale à 15 cm.

Les résultats correspondant aux trois intensités du courant de 3,9, 4,4 et de 5 A sont représentés dans la fig. 4.

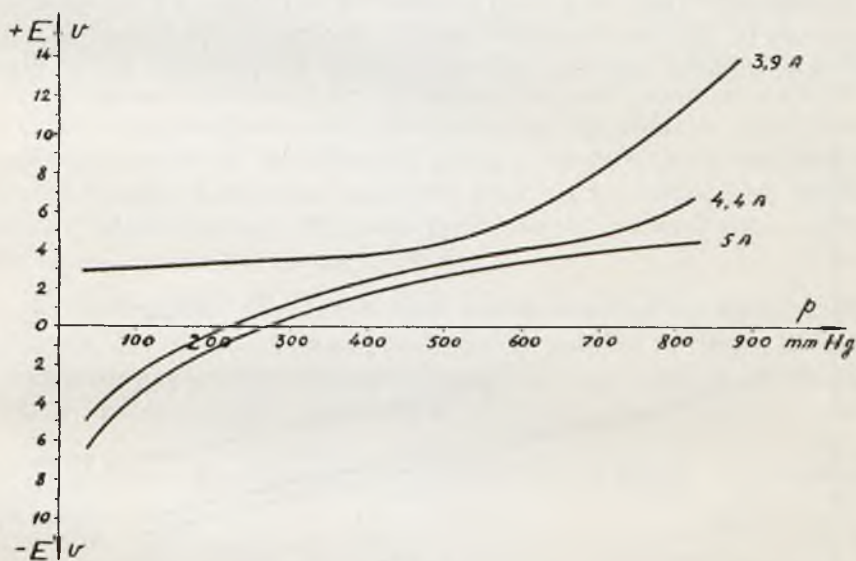


Fig. 4.

Dans tous les cas étudiés la *FCE* croissait avec la pression de la vapeur, et d'autant plus que l'intensité du courant est moindre; la courbe pour 3,9 A s'élève le plus pour toutes les pressions de la vapeur, la courbe pour 5 A donne les valeurs les plus basses.

Pour des pressions inférieures à 300 mm de Hg les courbes pour 4,4 et 5 A donnent des valeurs négatives de la *FCE*. On pourrait expliquer ceci en admettant que la valeur absolue de E_a sur la cathode est supérieure à la valeur de E_a sur l'anode. La pression étant de 900 mm et $J = 3,9$ A, $V = 140$, la *FCE* atteignait 16 V. Les courbes furent tracées de telle manière qu'on représentait graphiquement les résultats des mesures

sous la forme de courbes $V = f(p)$, $W_0 J = f_1(p)$, après quoi les valeurs de FCE furent corrigées et représentées dans la figure 4.

§ 6. Relation entre la FCE et l'intensité du courant.

Bien que M. Duddell dans ses travaux sur les arcs à charbons soit arrivé à la conclusion que la FCE ne doit pas dépendre de l'intensité du courant, pourtant dans le travail de MM. Hagenbach et Wehrli nous trouvons déjà une variation de la FCE avec l'accroissement de l'intensité du courant pour une lampe à amalgame. La FCE diminue avec l'accroissement de l'intensité du courant pour la partie plate de la caractéristique. Dans le travail présent on a obtenu un décroissement notable de la FCE avec l'accroissement de l'intensité du courant dans l'arc. Les mesures ont été exécutées quand les pressions de la vapeur

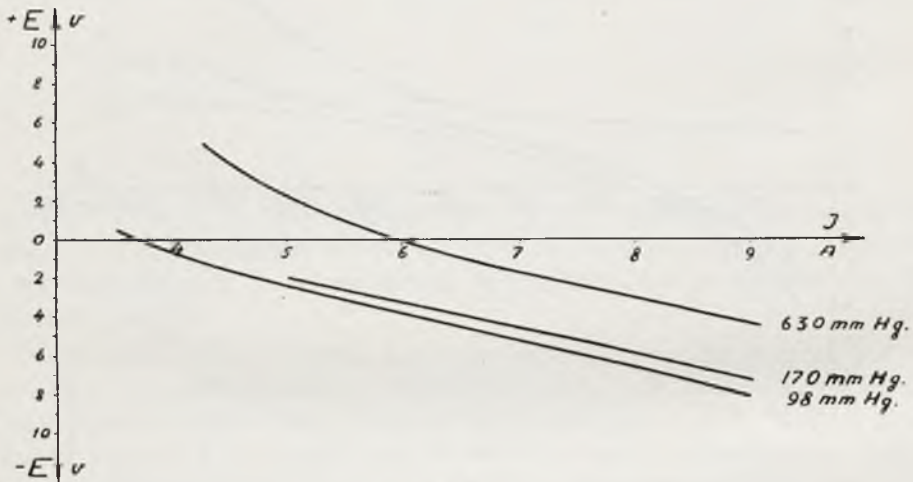


Fig. 5.

étaient: 630 mm, 170 mm et 98 mm de Hg, les intensités du courant allant de 3 à 9 A, (fig. 5). On maintenait la pression de la vapeur constante en réglant le courant de l'eau réfrigérante. La variation de la FCE ne dépassait pas 8 volts, alors que l'intensité du courant variait de 3 à 9 ampères. La position des électrodes dans toutes les mesures restait la même, de manière que la longueur de l'arc était de 150 mm environ. Pendant que l'arc brûlait on observait une distillation du mercure tout à fait insignifiante de l'anode à la cathode.

R é s u m é.

On a mesuré pour la première fois la force contre-électromotrice dans un arc électrique à électrodes de mercure et on a étudié la relation entre cette force et la pression de la vapeur du mercure, la distillation de celui-ci, l'intensité du courant et la tension électrique. Voici les résultats obtenus:

1. Lorsque le régime est stable, c.-à-d. lorsqu'il n'y a pas de distillation du mercure sur les électrodes, la force contre-électromotrice de l'arc est égale à zéro.

2. Lorsque le régime est quasi-stable, une faible distillation du mercure de l'anode à la cathode ayant lieu, la force contre-électromotrice:

- a) croît avec l'accroissement de la pression de la vapeur, et d'autant plus que l'intensité du courant dans l'arc est moindre,
- b) décroît quelque peu avec l'accroissement de l'intensité du courant, lorsque la pression de la vapeur est constante, et atteint des valeurs négatives pour des intensités du courant considérables.

En se basant sur les résultats qu'on a trouvés, on a conclu que ce sont les masses électriques positives près de la cathode et négatives près de l'anode qui sont la cause principale et probablement même la seule cause de l'existence de la *FCE*.

Je m'empresse d'exprimer mes remerciements cordiaux à M. le Professeur Dr. M. W o l f k e pour m'avoir indiqué le thème du travail présent ainsi que pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer pendant l'exécution des expériences.

I Laboratoire de Physique de l'École Polytechnique de Varsovie.

Manuscrit reçu le 30 janvier 1931.

M. Pożaryski i St. Wachowski.

Sur la conductibilité de la décharge annulaire.

*O przewodności wyladowania pierścieniowego *).*

Streszczenie.

Bezelektrodowe wyladowanie pierścieniowe było otrzymane po raz pierwszy przez W. Hittorfa¹⁾ w roku 1884. Od tego czasu liczni fizycy badali to zjawisko, jako to: J. J. Thomson²⁾, E. Lecher³⁾, B. Davis⁴⁾, R. Wachsmuth i B. Wirawer⁵⁾, A. Hartmann⁶⁾. Metody zastosowane miały cały szereg wad, to też wyniki otrzymane różniły się znacznie między sobą. Nasza metoda usunęła wady metod użytych dotychczas (rys. 4 tekstu francuskiego). Wewnątrz cewki L_1 znajdowała się szklana kula, w której odbywało się wyladowanie pierścieniowe. Stosując cewkę L_2 , o uzwojeniu przeciwnem względem uzwojenia cewki L_1 i połączonej z nią szeregowo, otrzymaliśmy w pewnej płaszczyźnie znoszenie się strumieni tych cewek. Umieszczając tam cewkę L_3 , włączoną w obwód termogalwanometru, mierzyliśmy wielkości prądów wyladowania pierścieniowego. Otrzymane krzywe zależności natężenia tych prądów od ciśnienia wykazują bardzo wybitne jedno maksimum przy pewnem ciśnieniu danego gazu. Dla różnych gazów ciśnienia, odpowiadające maksimum, były różne. Nie zauważyliśmy wpływu natężenia prądu wzbudzającego na położenie maksimum (rys. 5 dla wodoru i rys. 6 dla tlenu).

Panu profesorowi M. Wolfkemu za inicjatywę do tej pracy i cenne wskazówki w czasie jej realizacji składamy serdeczne podziękowanie.

Zakład Fizyczny I Politechniki Warszawskiej.

Rękopis otrzymany dn. 11 lutego 1931.

*) Praca ta była referowana dnia 26 września 1930 r. na V Zjeździe Fizyków Polskich w Poznaniu.

C'est en 1884 que W. Hittori¹⁾ a produit pour la première fois une décharge annulaire sans électrodes, mais ce n'est que sept ans plus tard que M. J. J. Thomson²⁾ a commencé à étudier ce phénomène qui ensuite fut appelé en son honneur la décharge annulaire de Thomson. De nombreux physiciens, tels que MM. E. Lecher³⁾, B. Davis⁴⁾, R. Wachsmuth et B. Winawer⁵⁾, A. Hartmann⁶⁾, ont étudié depuis là la décharge annulaire.

Pour se rendre compte du mécanisme de ce phénomène, on a étudié l'intensité du courant de ces décharges en fonction de la pression du gaz, et par là une grandeur physique qui est étroitement liée avec l'intensité, la conductibilité du gaz.

Les méthodes de mesure appliquées dans ces recherches peuvent être rangées en deux catégories:

- I. des méthodes qui introduisent des électrodes supplémentaires,
- II. des méthodes sans électrodes.

Les méthodes qui appartiennent à la première catégorie, se servant d'électrodes en qualité de sondes, introduisent toute une série de facteurs indirects qui compliquent la marche du phénomène.

Le premier caractère des sondes est celui qu'elles agissent mécaniquement sur les molécules mêmes du gaz, car des masses électriques se groupent autour des sondes et ces masses agissent certainement sur les ions dus au champ produit par la décharge annulaire, et enraient ou, au contraire, accélèrent le mouvement des ions. Puis, ces électrodes causent une variation du champ fondamental en introduisant un champ nouveau; la preuve ce sont des décharges électriques supplémentaires à bandes. Enfin les électrodes dégagent des gaz contenus par occlusion; quelquefois les électrodes mêmes peuvent émettre des électrons.

Les raisons qui viennent d'être exposées nous font conclure que, pour étudier la conductibilité d'un gaz dans un champ sans électrodes, il est préférable d'appliquer des méthodes qui n'emploient pas de sondes; en outre il est désirable que le vase à l'intérieur duquel la décharge annulaire a lieu soit aussi volumineux que possible pour l'influence des parois soit diminuée.

MM. J. J. Thomson et Lecher ont appliqué dans leurs recherches des méthodes qui ne se servent pas

d'électrodes, MM. Davis, Wachsmuth et Winawer ont introduit des électrodes.

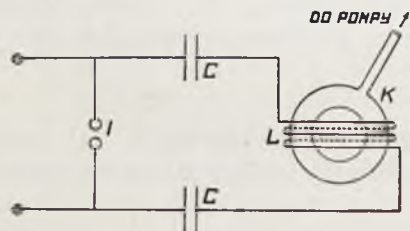


Fig. 1.

M. J. J. Thomson a produit des décharges annulaires (rys. 1) dans une vase sphérique *K*, le champ magnétique variable étant obtenu à l'aide d'un courant dans la bobine *L*.

Le circuit, composé de la bobine *L*, du condensateur *C* et de l'éclateur *I* était parcouru par un courant alternatif de haute fréquence et de haute tension. M. Thomson a étudié l'action des décharges annulaires jouant le rôle d'écrans électriques par rapport aux couches intérieures du gaz dans la sphère. A cet effet il a employé deux sphères concentriques. On maintient une pression constante dans la sphère intérieure, et c'est alors que le phénomène de la décharge annulaire se produit d'une manière tout à fait complète. La sphère extérieure était réunie à une pompe. Les spires de la bobine d'induction *L* étaient enroulées à l'extérieur. Quand la pression dans la sphère extérieure était relativement considérable, la sphère intérieure luisait sous l'influence du courant alternatif de haute fréquence qui passait par la bobine. A mesure que la pression dans la sphère extérieure baissait, un anneau lumineux s'y faisait voir et la décharge dans la sphère intérieure disparaissait. On pouvait même constater cette disparition un peu avant, par conséquent on remarquait que la sphère extérieure agissait en guise d'écran électrique même à des pressions du gaz auxquelles il est un mauvais conducteur.

Les observations de M. Thomson ont fourni à M. Lecher une base pour élaborer une méthode permettant de mesurer l'intensité du courant d'une décharge annulaire. Il a placé à l'intérieur d'un vase ayant la forme de celui de Dewar une bobine faisant partie du circuit de mesure. Une autre bobine, celle-ci inductrice, se trouvait en dehors. A mesure que se produisait la décharge annulaire, l'action de la bobine extérieure sur celle qui était à l'intérieur était amortie par la décharge annulaire dans le gaz raréfié se trouvant entre les parois du vase. Dans ces conditions on observait les variations de l'intensité du courant dans le circuit de mesure. Ces variations étaient le résultat de l'inégalité de l'action de deux agents inducteurs: de la bobine extérieure et de la décharge dans le gaz.

Le côté faible de la méthode de M. Lecher est celui que les décharges se produisent dans un espace serré entre les parois d'un vase de Dewar, ce qui amène une influence considérable de ces parois; puis cette méthode demande l'observation de variations d'une action intense de la bobine inductrice produites par de faibles courants dans le gaz, ce qui n'est pas rationnel au point de vue d'une méthode de mesure.

M. Davis, puis MM. Wachsmuth et Winawer, ont placé des sondes dans le vase dans lequel se produisaient les décharges

annulaires. En introduisant ces sondes ils ont en même temps introduit les défauts et les erreurs possibles dues à l'influence de ces sondes sur la marche même du phénomène.

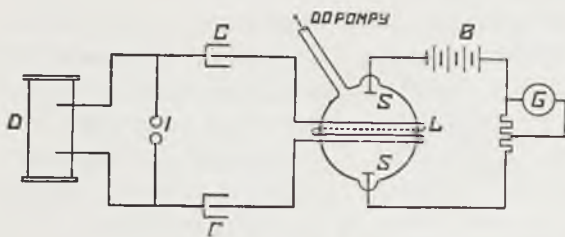


Fig. 2.

On introduisait des sondes S dans la sphère. Le circuit des sondes comprenait une batterie B dont la tension était de 40 V et un galvanomètre G en dérivation.

Lorsque la pression dans la sphère est considérable et la tension inductrice a acquis une certaine valeur, le gaz n'est pas ionisé. La résistance de la couche d'air est considérable, le galvanomètre n'est pas dévié. A mesure que la pression du gaz baisse et que la décharge annulaire apparaît, le circuit des sondes est parcouru par un courant qui fait dévier le galvanomètre.

La courbe qui montre l'intensité du courant en fonction de la pression (rys. 3) accuse un maximum à une pression p_1 , un minimum à p_2 . Lorsque la pression continue à baisser, le courant croît rapidement, donc la conductibilité croît aussi. On a trouvé par ex. pour l'hydrogène: $p_1 = 1.5\text{ mm}$, $p_2 = 0.15\text{ mm}$; pour l'air: $p_1 = 0.9\text{ mm}$, $p_2 = 0.09\text{ mm}$. On ne réglait pas le courant dans le circuit inducteur.

La nouvelle méthode que nous avons élaborée écarte les défauts de la méthode à électrodes et de celle de M. L e c h e r.

Voici les détails du dispositif que nous avons adopté (rys. 4).

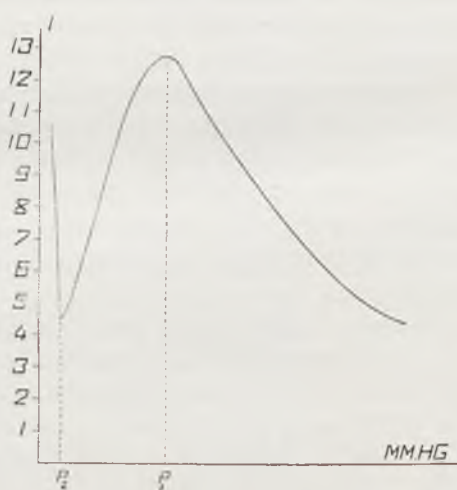


Fig. 3.

On produisait un courant de haute fréquence et de haute tension dans un circuit composé de bobines et de condensateurs, à l'aide d'un éclateur I , muni d'un ventilateur qui en soufflant renouvelait l'air.

La bobine était divisée en deux parties: L_1 et L_2 ayant chacune le même nombre de spires de même diamètre, mais enroulées en sens inverses. Ces bobines étaient placées loin l'une de l'autre. On introduisait dans l'une de ces bobines une sphère en verre contenant se gaz étudié qu'on raréfiait peu à peu. C'est dans cette sphère que se produisaient

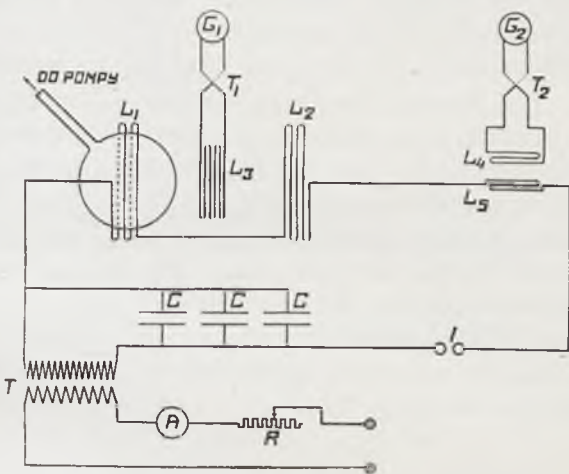


Fig. 4.

les décharges annulaires. Pour étudier l'intensité du courant dans le gaz on plaçait entre les bobines L_1 et L_2 parcourues par le courant de haute fréquence une bobine de mesure L_3 reliée à une pile thermoélectrique T_1 et à un galvanomètre G_1 . On plaçait la bobine de telle manière que la déviation du galvanomètre était aussi petite que possible lorsqu'il n'y avait pas de courant dans le gaz; alors la pression du gaz était celle de l'atmosphère et aucun phénomène lumineux ne se produisait.

A mesure que le gaz était raréfié, la déviation du galvanomètre G_1 croissait, en rapport avec l'intensité des courants annulaires dans la sphère. Il est permis de croire que dans ces conditions le graphique de la déviation du galvanomètre en fonction de la pression du gaz représente, d'après une certaine échelle, la variation de l'intensité des courants dans le gaz en fonction de la pression.

Dans le circuit primaire du transformateur on maintenait l'intensité du courant inducteur de haute fréquence constante au moyen d'une résistance R convenable, cette intensité ayant été contrôlée au moyen d'une autre pile thermoélectrique T_2 et d'un galvanomètre G_2 intercalé par induction dans le circuit du courant de haute fréquence.

La puissance du transformateur employé T était de 3 kVA; le rapport de transformation 6000/113 V. On a employé trois condensateurs en parallèle. La capacité de deux d'entre eux était de 3400 cm chacun, celle du troisième 8700 cm. Le diamètre de la sphère, à l'intérieur de laquelle les décharges avaient lieu, était de 22 cm. Les bobines L_1 et L_2

étaient composées chacune de 5 spires de fil isolé de 4 mm de diamètre. La sensibilité du galvanomètre G_1 était: $1,3 \times 10^{-4}$ amp. pour un déplacement de 1 mm de l'échelle à 1 mètre de distance du miroir du galvanomètre, celle du galvanomètre G_2 : $1,6 \times 10^{-5}$ ampères pour 1 mm de déplacement à 1 mètre de distance du miroir.

Les courbes qui représentent les déviations du galvanomètre G_1 en fonction de la pression du gaz dans la sphère présentent un maximum très prononcé. Les pressions qui correspondent au maximum sont différentes selon la nature du gaz. Par ex. pour l'air le maximum correspond à une pression d'environ 0,0075 mm, pour l'hydrogène à 0,0034 mm, pour l'oxygène à 0,0105 mm. On n'a pas remarqué que l'intensité du courant inducteur ait une influence quelconque sur la position du maximum. L'hydrogène présente un seul maximum, l'oxygène présente en dehors du maximum pour 0,0105 mm une légère élévation pour une pression de 0,130 mm.

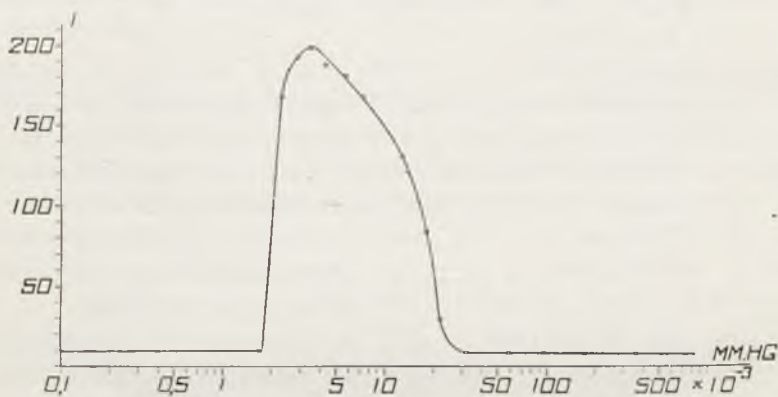


Fig. 5.

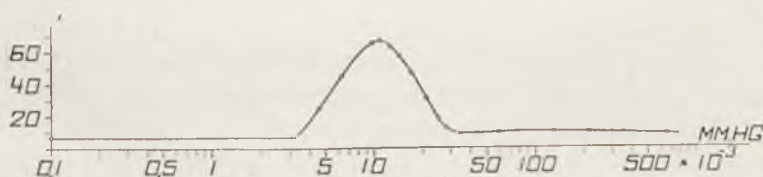


Fig. 6.

Les fig. 5 et 6 font voir les courbes correspondant à l'hydrogène (fig. 5) et à l'oxygène (fig. 6); l'intensité du courant dans la bobine L_1 était pour l'hydrogène 65,5 divisions de l'échelle, pour l'oxygène 71 divisions.

Nous nous empressons d'exprimer notre vive reconnaissance à Monsieur le Professeur Dr. M. W o l f k e pour les conseils précieux, qu'il nous a donnés pendant la réalisation de notre méthode de mesure.

RENVOIS.

- 1) W. Hittorf: Wied. Ann., 21, 137, 1884.
- 2) J. J. Thomson: Phil. Mag. 32, 321, 450, 1891.
- 3) E. Lecher: Phys. ZS., 5, 179, 1904.
- 4) B. Davis: Phys. Rev., 20, 129, 1905 (Bergen Davis).
- 5) R. Wachsmuth et B. Winawer: Ann. d. Phys., 42, 585, 1913.
- 6) G. Mierdel: Phys. ZS., 25, 240, 1924.

I. Institut de Physique de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

Manuscrit reçu le 11 février 1931.

Marja Janina Ney.

O rozszerzeniu prążków, występujących w widmie Ramana bez zmiany długości fali.

Über die Verbreiterung der im Ramaneffekt ohne Frequenzänderung zerstreuten Spektrallinien.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Kurz nach der Entdeckung des Ramaneffektes hat man auf fast allen Aufnahmen der Ramanspektren bemerkt, dass die ohne Frequenzänderung zerstreuten Linien eine Zunahme ihrer Breite erfahren¹⁾.

Zur Erklärung dieser Erscheinung wurde die Annahme herangezogen, dass man es hier mit dem Rotationstypus des Ramanspektrums zu tun habe. Als eine Folge der hypothetischen rotationellen Natur dieser Verbreiterung wäre zu erwarten, dass sie in den festen Körpern nicht aufträte, da hier eine Rotation der Moleküle nicht stattfindet.

Für die Untersuchung dieser Erscheinung stellt Quarz besonders günstige Bedingungen dar wegen seiner Farblosigkeit, Durchsichtigkeit und Haltbarkeit auch bei hohen Temperaturen (die Untersuchungen wurden nämlich bei 18⁰ und bei 500⁰ C geführt).

Um die Verbreiterung in Flüssigkeiten und in festen Körpern vergleichen zu können, wurde das Ramanspektrum des Benzols nach der Methode von Wood²⁾ photographiert.

Die Mikrophotometerkurve eines Teiles des auf diese Weise erhaltenen Spektrums ist in Abb. 1-a wiedergegeben. (Die Abb. 1-b stellt die Kurve des entsprechenden Teiles des Quecksilberspektrums dar). Eine beträchtliche Verbreiterung der Linien 4047 und 4358 Å ist leicht ersichtlich. Die Form der Kurven, nämlich die anormale Verbreiterung ihres unteren Teiles, lässt darauf schliessen, dass die normale Intensitätsverteilung der Quecksilberlinien von einer zusätzlichen Intensität

¹⁾ Dieser Erscheinung ist eine Arbeit von Gerlach gewidmet (Ann. d. Phys. 1, 301, 1929).

²⁾ W. Wood, Phil. Mag. 6, 729, 1928.

überlagert wird, die, wie aus Abb. 1-a hervorgeht, von derselben Grössenordnung ist, wie die Intensität der Ramanlinien.

Zu den Untersuchungen des Ramanspektrums für Quarz wurde die in Abb. 2 dargestellte Apparatur verwendet. Das Licht einer Quecksilberbogenlampe L wurde mittels zweier Linsen s_1 und s_2 auf den Quarzkristall K geworfen, der sich in dem elektrischen Ofen P befand. Das zerstreute Licht wurde mit einem Glasspektrographen S (von F u e s s) senkrecht zur einfallenden Strahlenrichtung photographiert. Die Abb. 3 zeigt die Mikrophotometerkurven der den Temperaturen von $18^\circ C$ (Abb. 3a) bzw. $500^\circ C$ (Abb. 3b) entsprechenden Spektren in einem Wellenlängengebiet von 3970 bis 4448 \AA .

Das Ramanspektrum für Quarz zeigt keine wahrnehmbare Verbreiterung der ohne Frequenzänderung zerstreuten Linien weder bei der Temperatur von $18^\circ C$, noch bei der Temperatur von $500^\circ C$. Dieses Ergebnis scheint die Ansicht zu bestätigen, dass die untersuchte Linienverbreiterung den Rotationstypus des Ramanspektrums darstellt.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Eingegangen am 7. Februar 1931.

Wkrótce po wykryciu zjawiska R a m a n a, zauważono na wszystkich prawie fotografjach widm Ramanowskich rozszerzenie prążków, rozproszonych bez zmiany długości fali, występujące w różnym stopniu, zależnie od budowy chemicznej użytej substancji.

Wykazano, że zjawiska tego nie można przypisać rozpraszaniu światła na kliszy. Według R a m a n a i K r i s h n a n a ¹⁾, w przeciwieństwie do prążków Ramanowskich i prążków rozproszenia zwykłego, nie wykazuje ono polaryzacji. Posiada maksymalne natężenie rzędu natężenia prążków R a m a n a. G e r l a c h ²⁾ stwierdził, że rozszerzenie jest wybitnie asymetryczne — większe w kierunku fal dłuższych.

Ogólnie przypuszczano, że stanowi ono typ rotacyjny widma R a m a n a t. j., że występuje na skutek wymiany części energii padającego fotonu z energią rotacyjną cząsteczek rozpraszającego ośrodka.

Jeśli omawiane rozszerzenie jest pochodzenia rotacyjnego, to należało oczekiwać, że

1. zależy ono od lepkości użytej substancji, oraz
2. że nie występuje w tych wypadkach, gdzie rotacji cząsteczek niema.

¹⁾ C. V. R a m a n and K. S. K r i s h n a n, Nature 122, 882, 1928.

²⁾ W. G e r l a c h, Ann. d. Phys. 1, 301, 1929.

Badanie wpływu lepkości zamierzałam przeprowadzić na glicerynie, której lepkość można zmieniać w szerokich granicach.

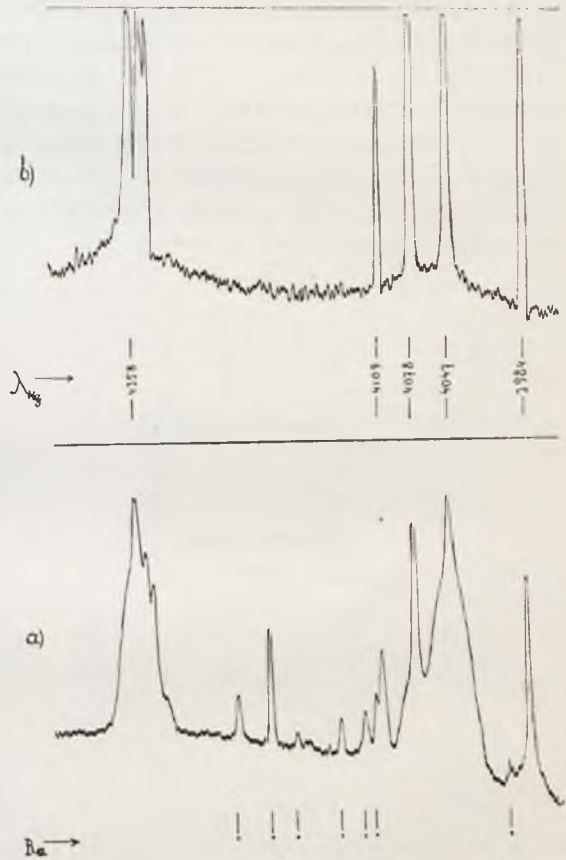
Do badań, związanych z drugim zagadnieniem, nadają się kryształy, jako ciała, stanowiące zespół sztywnych siatek przestrzennych, w których ruchy obrotowe cząsteczek jako całości nie występują.

Okazało się jednak, że w widmie rozproszonego w glicerynie światła lampy rtęciowej występuje w całym prawie obszarze widzialnym widmo ciągłe, na którego tle giną niektóre prążki rtęciowe. Wskutek tego badanie gliceryny nie dało pożądaných wyników.

W dalszym ciągu praca poszła w kierunku badania rozproszenia przez kryształy w różnych temperaturach. Najlepiej do tego celu nadawał się kwarc ze względu na swą zupełną bezbarwność, przezroczystość oraz możność ogrzewania do wysokich temperatur.

Aby porównać rozszerzenie prążków rozproszonych bez zmiany długości fali w cieczach i ciałach stałych, sfotografowano widmo R a m a n a dla benzolu. Posługiwano się w tym przypadku metodą analogiczną do stosowanej przez W o o d a ¹⁾. Różnica polegała jedynie na tem, że za źródło światła służyła lampa rtęciowa w postaci poziomej rurki, wygiętej w kształcie litery U z żelaznymi elektrodami, chłodzonymi prądem wody. Naczynie z badaną substancją umieszczano tuż nad równoległymi ramionami lampy, która dzięki temu działała, jak dwie lampy proste.

Rysunek 1a przedstawia mikrofotogram części otrzymanego w ten sposób widma



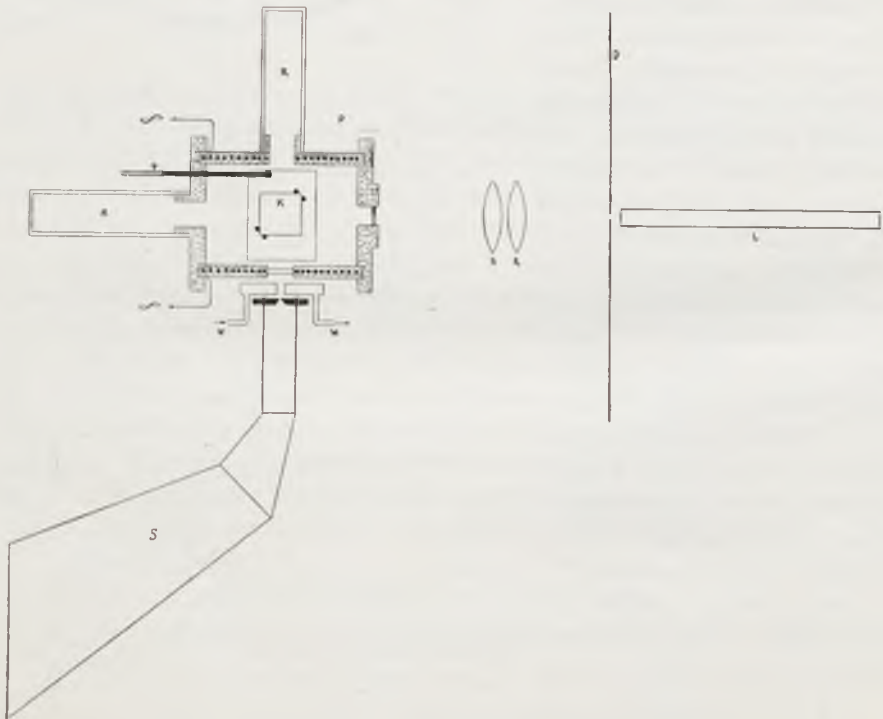
a) Mikrofotogram widma R a m a n a dla benzolu.
b) Mikrofotogram widma rtęci.

¹⁾ W. W o o d, Phil. Mag. 6, 729, 1928.

²⁾ L. S. O r n s t e i n u. J. R e k v e l d, ZS. f. Phys. 6r, 593, 1930.

R a m a n a dla benzolu; prążki Ramanowskie oznaczone są kropkami, dla prążków rtęciowych podano wprost długości fali. Wyżej (rys. 1b) zamieszczono mikrofotogram tej samej dziedziny widma rtęci. Na rysunku 1a widać znaczne rozszerzenie prążków 4047 i 4358 Å. Kształt krzywej mikrofotogramu wskazuje wyraźnie, iż na normalny rozkład natężenia prążków rtęciowych nakłada się dodatkowe natężenie uwidocznione przez anormalne rozszerzenie dolnej części krzywej, sięgające $\frac{2}{3}$ jej wysokości. Rozszerzenie to przypisujemy właśnie promieniowaniu Ramanowskiemu w pobliżu prążka rozproszonego bez zmiany długości fali. O wiele słabiej zaznacza się ono w przypadku prążka 5461 Å. Pozostaje to prawdopodobnie w związku z mniejszą dyspersją spektrografu w dziedzinie dłuższych fal oraz z zależnością natężenia prążków Ramanowskich od długości fali padającej, ustaloną przez O r n s t e i n a i R e k v e l d a. Wykazali oni mianowicie, że natężenie prążków wzrasta z dużym przybliżeniem proporcjonalnie do λ^{-4} .

Natężenie otrzymanego rozszerzenia rozproszonych prążków rtęciowych jest, jak widać na rys. 1a, tego samego rzędu, co natężenie prążków R a m a n a. Co do asymetrii samego rozszerzenia, to występuje ona w bardzo nieznacznym stopniu.

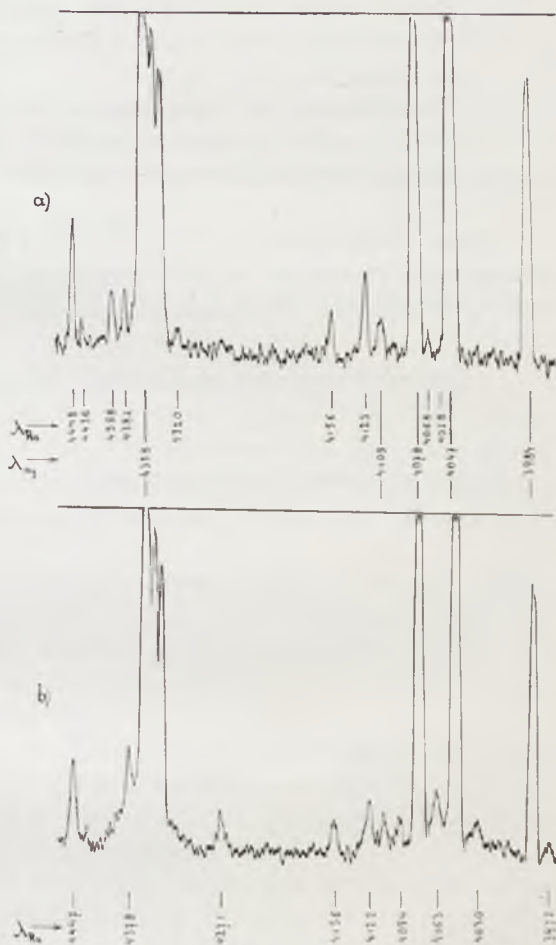


Rys. 2.

W przypadku badań nad kwarcem, do otrzymania widma R a m a n a posługiwano się aparaturą, przedstawioną na rys. 2. Światło lampy rtęciowej L^1) zbierano zapomocą soczewek s_1 i s_2 w wiązkę, tworzącą obraz przesłony D w środku sześciangu kwarcowego K (rozmiarów $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$), ustawionego na płytce niklowej w piecu elektrycznym P . Kwarc bowiem badano w temperaturze 18° i 500° C . Piec wyczerniono wewnątrz tlenkiem miedzi. Dodatkowe rury R_1 i R_2 , wyłożone czarnym aksamitem, stanowiły tło dla kryształu i nie dopuszczały obcego światła w kierunku obserwacji. Między szczeliną spektrografu S i okienkami pieca umieszczone było urządzenie, ochraniające szczelinę od wpływu wysokiej temperatury. Był to metalowy krążek podwójny z otworem pośrodku, chłodzony strumieniem płynącej między płytkami wody. Temperaturę wewnątrz pieca mierzono zapomocą termometru T .

Na tej samej kliszy, obok widna R a m a n a dla kwarcu robiono fotografie porównawcze widna lampy rtęciowej. W tym celu zamiast kryształu ustawiano na płytce niklowej ekran z białego papieru pod kątem 45° do kierunku biegu promieni.

Rysunek 3 przedstawia mikrofotogramy otrzymanych widm w obszarze od 3970 do 4448 Å; rysunek 3a— dla temperatury 18° C , 3b— dla 500° C .



Rys. 3.

- a) Mikrofotogram widna R a m a n a dla kwarcu w temp. 18° C .
 b) Mikrofotogram widna R a m a n a dla kwarcu w temp. 500° C .

¹⁾ Lampa ta była opisana przez W. C z a p s k ą (Sprawozdania i Prace Polsk. Tow. Fiz., IV, 196, 1929.

Widmo R a m a n a dla kwarcu zarówno w temperaturze $18^{\circ} C$, jak i w temperaturze $500^{\circ} C$, nie wykazuje dostrzegalnego rozszerzenia prążków rozproszonych bez zmiany długości fali, co przemawiałoby za słuszością poglądu, że stanowi ono rotacyjny typ widma R a m a n a.

Streszczenie wyników.

1. Potwierdzono występowanie znacznego rozszerzenia prążków rozproszonych bez zmiany długości fali w widmie R a m a n a dla benzolu.
2. Stwierdzono, że rozszerzenie to nie występuje w przypadku kwarcu ani w temperaturze $18^{\circ} C$, ani $500^{\circ} C$, co przemawiałoby za rotacyjnym pochodzeniem tego zjawiska.

Panu Profesorowi Dr. S. Pięńkowskiemu wyrażam serdeczne podziękowanie za powierzenie mi tematu pracy oraz za cenne rady i wskazówki, udzielane mi podczas jej wykonywania.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 7 lutego 1931.

Marja Janina Ney.

O wpływie temperatury na widmo Ramana dla kwarcu.

Über den Einfluss der Temperatur auf das Ramanspektrum des Quarzes.

Zusammenfassung.

Landsberg und Mandelstam¹⁾ haben bei der Untersuchung des Spektrums des bei den Temperaturen von 20⁰ und 220⁰ C im Kalkspat und Quarz zerstreuten Lichtes gefunden, dass die Intensität der nach kürzeren Wellen hin verschobenen Linien bei Temperaturerhöhung sehr rasch zunimmt.

Da die Änderung der Temperatur einen Einfluss auf die Eigenschwingung der Moleküle und, was damit zusammenhängt, auch auf den Ramaneffekt haben muss, wurde in der vorliegenden Arbeit das Spektrum des im Quarz bei den Temperaturen von 18⁰ und 500⁰ C zerstreuten Lichtes näher untersucht²⁾.

Es hat sich gezeigt, dass die Ramanlinien bei Erhöhung der Temperatur unscharf werden, was darauf hinzuweisen scheint, dass die Oszillationsquantenniveaus durch die verstärkte thermische Molekularbewegung bei erhöhter Temperatur verwischt werden.

Bei Anwachsen der Temperatur verschieben sich sowohl die stokeschen wie auch die antistokeschen Ramanlinien nach den sie erregenden Quecksilberlinien hin (siehe Tabelle 1 u. 2), wobei die Grösse der Verschiebung von der Grösse des $\Delta\nu$ - Wertes abhängt. Diese Verschiebung der Ramanlinien ist verständlich, wenn man bedenkt, dass bei erhöhter Temperatur eine Lockerung der interatomaren Bindung im Molekül stattfindet.

¹⁾ Gr. Landsberg u. L. Mandelstam, ZS. f. Phys. 50, 776, 1928.

²⁾ Die dazu verwendete Apparatur ist in der Arbeit „Über die Verbreiterung der ohne Frequenzänderung zerstreuten Spektrallinien“ beschrieben (Siehe diesen Band, S. 392).

Die Erwärmung des Kristalls bewirkt ausserdem eine bedeutende Intensitätszunahme der antistokeschen Linien (z. B. der Linien 3974, 4030, 4273 Å; Abb. 3a u. 3b, S. 393). Bei den gewöhnlichen Linien verschiebt sich das Intensitätsverhältnis zugunsten der Linien mit kleinerem λ -Wert.

Der Einfluss der Temperatur auf das Ramanspektrum des Quarzes weist eine gewisse Analogie mit dem Einfluss der Temperatur auf die selektive Absorption fester Körper im Infrarot auf. Es ist nämlich beobachtet worden, dass bei Erhöhung der Temperatur die langwelligen Absorptionsbanden ebenfalls verwaschen ¹⁾ und die Absorptionsmaxima nach langen Wellen hin verschoben werden, wobei die Intensität der Banden von kleiner Frequenz zunimmt.

Warschau, Institut der Experimentalphysik der Universität.

Eingegangen am 7. Februar 1931.

Landsberg i Mandelstam ²⁾, badając widmo światła rozproszonego w szpacie islandzkim i kwarcu dla temperatur 20° i 220° C, stwierdzili, że natężenie prążków przesuniętych ku falam krótkim wzrasta bardzo szybko z podniesieniem temperatury.

W przewidywaniu, że zmiana temperatury wpływać winna na drgania własne cząsteczek, a co zatem idzie — na prążki Ramanowskie, zbadano w pracy niniejszej widmo światła rozproszonego w kwarcu w temperaturze 18° i 500° C.

Światło lampy rtęciowej, zebrane zapomocą soczewek, rzucano na kryształ kwarcu, umieszczony w piecu elektrycznym. Światło rozproszone obserwowano pod kątem 90° do kierunku promieni padających ³⁾.

Zestawienie otrzymanych widm dla różnych temperatur wykazało, że ogrzanie kryształu wpływa na:

1. ostrość prążków oscylacyjnych;
2. na ich położenie względem prążków pierwotnych;
3. na natężenie.

1. Prążki oscylacyjne w wyższej temperaturze stają się rozmyte; prążki rtęciowe rozproszone nie wykazują żadnej dostrzegalnej zmiany w ostrości. Wspomnianego rozmycia nie można więc przypisać wpływowi temperatury na samą kliszę lub spektrograf. Wskazywałoby ono zatem na zacieranie się oscylacyjnych poziomów kwantowych w wyższych temperaturach.

¹⁾ H. Rubens u. G. Hertz, Berl. Ber. 256, 1912.

²⁾ Gr. Landsberg u. L. Mandelstam, ZS. f. Phys. 50, 776, 1928.

³⁾ Szczegółowy opis aparatury patrz: M. J. Ney: „O rozszerzeniu prążków, występujących w widmie R a m a n a bez zmiany długości fali“, w tomie niniejszym, str. 393.

2. Z załączonych tablic (1 i 2), w których zebrane są wyniki pomiarów otrzymanych widm (długości fali podane są dla powietrza, częstości przeliczone na próżnię, natężenie oceniano na oko) widać, że z wzrostem temperatury prążki Ramanowskie zarówno stokesowskie (tabl. 1), jak i antistokesowskie (tabl. 2) przesuwają się ku prążkom rtęciowym, od których pochodzą. Najlepiej uwydatnia się to na odcinku krzywej

Tablica 1.

Prążki stokesowskie

λ_{Hg}	Temperatura 18° C			Temperatura 500° C		
	λ_{Ra}	I	$\Delta\nu$	λ_{Ra}	I	$\Delta\nu$
4047	4068	4	127	4063	8	97
	4090	2	259			
	4123	20	455	4122	15	449
	4261	0	1240			
4078	4098	4	120	4094	8	96
	4111	2	197			
	4156	15	460	4156	10	460
4358	4382	8	126	4378	15	105
	4398	8	209			
	4408	2	260			
	4428	2	363			
	4436	4	403			
	4448	30	464	4447	25	459
	4608	0	1244			
4916	5028	1	453			
5461	5605	4	470			

Tablica 2.

Prążki antistokesowskie

λ_{Hg}	Temperatura 18° C			Temperatura 500° C		
	λ_{Ra}	I	$\Delta\nu$	λ_{Ra}	I	$\Delta\nu$
4047	4026	2	129	4030	4	105
	4014	2	204			
	3972	1	467	3974	2	454
4078	4058	2	121	4063	8	90
	4002	1	465	4003	2	459
4358	4320	4	202	4325	4	175
	4271	2	467	4273	6	456

fotometrycznej (rys. 3, str. 393 między prążkami rtęciowymi 4047 i 4078 Å; w temperaturze 18° C (rys. 3-a, str. 393) występują tu dwa prążki Ramanowskie: $\lambda = 4068$ Å, pochodzący od 4047 Å ($\Delta\nu = 125$ cm⁻¹) i $\lambda = 4058$ Å — od 4078 Å ($\Delta\nu = -125$ cm⁻¹). W wyższej temperaturze prążki te ulegają rozmyciu i przesunięciu w kierunku odpo-

wiednich prążków rtęciowych, a więc w tym przypadku — ku sobie, tak, że przy 500° C dają pasemko, którego maximum natężenia odpowiada $\lambda = 4063$ Å.

W tablicy 3 zamieszczone są średnie wartości $\Delta\nu$ dla 18° i 500° C, obliczone na podstawie tablic 1 i 2, oraz długości fali odpowiadające tym różnicom częstości.

Tablica 3.

Temperatura 18° C	$\Delta\nu$ cm ⁻¹	125	203	260	363	403	463	1242
	λ_μ	80	49,3	38,5	27,5	24,8	21,6	8
Temperatura 500° C	$\Delta\nu$ cm ⁻¹	99	175				457	
	λ_μ	101	57,1				21,9	

Dla prążków, których $\Delta\nu = 125$ cm⁻¹ i $\Delta\nu = 203$ cm⁻¹, przesunięcie wynosi około 27 cm⁻¹ (tablica 3); dla prążków o różnicy częstości równej 463 cm⁻¹, zmiana położenia jest rzędu 6 cm⁻¹; wielkość ta leży w granicach błędu doświadczalnego. Ponieważ jednak przesunięcie występuje stale w tym samym kierunku, więc wydaje się prawdopodobnym przypuszczenie, że i te prążki uległy małemu przesunięciu ku prążkom rtęciowym. Prążki odpowiadające jeszcze większym $\Delta\nu$ są tak słabe, że dokładne wyznaczenie ich położenia w wyższej temperaturze jest bardzo utrudnione.

Opisane wyżej zjawisko przesuwania się prążków Ramanowskich staje się zrozumiałe, jeśli wziąć pod uwagę, że podniesienie temperatury powoduje rozluźnienie więzów międzyatomowych.

3. Ogrzanie kryształu wpływa na natężenie prążków Ramanowskich niejednakowo. Prążki antistokesowskie wybitnie zyskują na natężeniu (np. prążki 3974, 4030, 4273 Å; rys. 3, str. 393). W prążkach zwykłych zmienia się wzajemny stosunek natężeń na korzyść prążków o mniejszych $\Delta\nu$ (np. 4098 Å w porównaniu z 4156 Å; rys. 3-a i 3-b, str. 393). Zarówno jednak w temperaturze 18°, jak i 500° C, z grupy prążków Ramanowskich, pochodzących od jednego rtęciowego, zawsze najsilniejszy jest ten, który odpowiada $\Delta\nu = 463$ cm⁻¹. Na kliszy widoczny jest nawet¹⁾ taki prążek, pochodzący od rtęciowego 5461 Å.

Wpływ temperatury na widmo R a m a n a dla kwarcu wykazuje pewną analogję z wpływem temperatury na absorbcję selektywną ciał stałych w podczerwieni. Tam bowiem występuje również rozmywanie się długofalowych obszarów absorbcji selektywnej w wyższej temperaturze²⁾, przesuwanie się maximów absorbcji ku falom długim oraz wzrost natężenia pasm o małej częstości.

Należy jednak zaznaczyć, że rozkład względnych natężeń prążków Ramanowskich oraz odpowiadających im pasm w podczerwieni nie wykazuje zgodności, co było już niejednokrotnie podkreślane³⁾.

¹⁾ Według Ornsteina i Rekvelda (ZS. f. Phys. 61, 593, 1930) natężenie prążków Ramanowskich jest odwrotnie proporcjonalne do czwartej potęgi długości fali prążka pierwotnego.

²⁾ H. Rubens u. G. Hertz, Berl. Ber. 256, 1912.

³⁾ Sprawę tę szczegółowo omawia Czerny (ZS. f. Phys. 53, 317, 1929).

Streszczenie wyników.

Zestawienie widm Ramana dla kwarcu w temperaturach 18° i 500° C wykazało, że przy ogrzaniu kryształu występuje:

1. rozszerzenie prążków Ramanowskich;
2. przesunięcie prążków Ramana o małych $\Delta\nu$ ku prążkom pierwotnym;
3. zmiana wzajemnego stosunku natężeń prążków Ramanowskich na korzyść prążków o mniejszych $\Delta\nu$.

Na zakończenie niech mi wolno będzie złożyć serdeczne podziękowanie Panu Profesorowi Dr. S. Pińkowskiemu za cenne rady i wskazówki udzielane mi podczas pracy.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 7 lutego 1931.

W. Kapuściński.

O fluorescencji pary cynku.

Über die Fluoreszenz des Zinkdampfes ¹⁾.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Der zu untersuchende Zinkdampf war in Quarzgefäßen, die bei Beachtung aller Vorsichtsmassregeln der Vakuumtechnik vorbereitet wurden, enthalten und wurde mit dem Licht starker Funken zwischen Metallelektroden bestrahlt; als besonders wirksam hat sich dabei der *Cd*-Funken erwiesen.

Die im Zinkdampf beobachteten Fluoreszenzerscheinungen weisen ausgesprochene Analogien mit den im *Cd*-Dampf auftretenden auf ²⁾. Das Spektrum der Fluoreszenz erstreckt sich von etwa 2130 bis etwa 4900 Å und besteht aus einigen Linien des *Zn I*-Spektrums, sowie auch aus Banden. Das Erregungsgebiet fällt unzweifelhaft mit dem Hauptabsorptionsgebiet des Zinkdampfes bei der Resonanzlinie 2138,6 Å zusammen.

I. Die Linienfluoreszenz. — Erhöht man die Dichte des mit *Cd*-Funkenlicht bestrahlten *Zn*-Dampfes, so beginnt er bei etwa 0,002 mm Druck die Zinkresonanzlinie 2138,6 Å ($1^1S_0 - 2^1P_1$), und bei etwa 0,04 mm die langwellige Resonanzlinie 3075,9 Å ($1^1S_0 - 2^3P_1$) zu emittieren. Bei weiterer Dichtezunahme verschwindet die Linie 2138,6 Å wegen Reabsorption, 3075,9 Å dagegen gewinnt sehr stark an Intensität, um bei den höchsten angewandten Temperaturen (900° C) wieder abzunehmen. Ungefähr bei 600° C erscheinen in der Fluoreszenz die beiden ersten Triplets der Nebenserien des *Zn I*-Spektrums: 4680,2, 4722,2, 4810,5 Å ($2^3P_{0, 1, 2} - 2^3S_1$) und 3282,3, 3302, 3345 Å ($2^3P_{0, 1, 2} - 3^3D_{1, 2, 3}$). Auch diese Linien werden bei wachsendem Dampfdruck sehr viel stärker; das sichtbare Triplet vermag sogar die Resonanzlinie

¹⁾ Eine vorläufige Mitteilung wurde in der Februarnummer der Zeitschrift „Wszechświat“, S. 69, 1930, eine ausführlichere im Bull. Acad. Pol. (Krakau), A, 453, 1930, veröffentlicht.

²⁾ Siehe Fussnote S. 404.

3075,9 Å zu übertreffen. Es wurden auch zwei Komponenten des 2. Triplets der II. Nebenserie, 3035,8 und 3018,4 Å ($2^3P_1-3^3S_1$ und $2^3P_0-3^0S_1$) in der Fluoreszenz gefunden.

Die Linienfluoreszenz, insbesondere die Linie 3075,9 Å, lässt sich auch mit Hilfe anderer Lichtquellen erregen (*Zn*, *Cu*, *Ag*-Funken).

Die Abhängigkeit der Intensität der Fluoreszenz von der des erregenden Lichtes wurde photometrisch bestimmt. Die Intensität der Resonanzlinie 3075,9 Å ist der einfallenden Intensität selbst, diejenige der Triplettlinien $2P-2S$ und $2P-3D$ dagegen dem Quadrat derselben proportional. Es ist also anzunehmen, dass die Erregung der Triplets mit zwei voneinander unabhängigen Lichtabsorptionsprozessen verknüpft ist.

II. Die Bandenfluoreszenz. — 1. Zwischen etwa 4000 und 4900 Å tritt, von ungefähr 650° C an, eine schwache kontinuierliche Bande, die ein Analogon zu der blauen *Cd*-Dampffluoreszenz bildet, auf.

2. Im sichtbaren Gebiet wurden auch zwei Hauptbanden des Zinkhydrids bei 4300 und 4240 Å, zusammen mit den von *P*-Serien gebildeten „Vorbanden“ 4326 und 4258 Å, nachgewiesen.

3. Im Ultraviolett erscheint bei etwa 650° C eine schwache Bande, die am kurzwelligeren Ende, bei ca 2140 Å, ziemlich scharf begrenzt ist. Bei höheren Dampfdichten wird der kurzwellige Teil der Bande reabsorbiert; zwischen 2400 und 3080 Å dagegen tritt eine Folge von Einzelbanden, in vollkommener Analogie zu den van der Lingschen *Cd*-Banden, auf. In der Richtung nach den kleineren Wellenlängen hin werden die Einzelbanden immer schmaler und die Abstände zwischen ihnen enger, so dass sie endlich bei etwa 2410 Å in ein Kontinuum zusammenzufließen scheinen. Das Mikrophotogramm des Bandenzugs zeigt die Abb. 1; die Wellenlängen der Maxima, deren Wellenzahlen und die Differenzen $\Delta\nu$ sind in der Tabelle S. 407 zusammengestellt.

Dieselbe, nur bedeutend schwächere, Bandenfolge tritt in der Fluoreszenz auch bei Erregung mit anderen Lichtquellen, wie z. B. mit dem *Cu*- oder *Zn*-Funken, auf.

Die Intensität der ultravioletten Bandenfluoreszenz wurde der erregenden Intensität proportional gefunden.

Die Intensität der *Zn*-Dampffluoreszenz, besonders der Linienfluoreszenz, wird durch geringe Verunreinigungen mit fremden Gasen stark herabgesetzt, was eine beträchtliche Schwierigkeit bei den Untersuchungen darstellt.

Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau.

Eingegangen am 30. November 1930.

W związku z badaniami nad fluorescencją pary kadmu, zarówno A. J a b ł o Ń s k i, jak i autor, próbowali otrzymać również w przypadku pary cynku promieniowanie fluorescencyjne, różne od rezonansu atomowego, odkrytego przez P o n o m a r e w a i T e r e n i n a ¹⁾, jednakże bezskutecznie. Dopiero nowe doświadczenia, przeprowadzone bardziej systematycznie i przy zastosowaniu pewnych ulepszeń w technice próżniowej, doprowadziły do wyników dodatnich ²⁾.

M e t o d a d o ś w i a d c z a l n a. — Badanie fluorescencji pary cynku przedstawia stosunkowo znaczne trudności doświadczalne. Wynika to przedewszystkiem z małej jasności niektórych typów tej fluorescencji, znacznie mniejszej, niż w przypadku analogicznych zjawisk w parze *Hg* lub *Cd*; znaczną przeszkodę stanowi dalej fakt, że niewielkie nawet zanieczyszczenie pary cynku domieszką gazów obcych silnie obniża natężenie świecenia (zwłaszcza fluorescencji prążkowej). Z drugiej zaś strony, niskie ciśnienie pary *Zn* zmusza do stosowania wysokich (800^o—900^o C) temperatur w celu otrzymania dostatecznie dużej gęstości pary; tak silne i długotrwałe ogrzewanie naczynek kwarcowych może, jak wiadomo, znacznie zmniejszyć stopień czystości pary w nich zawartej. Ujawnia się to w silnym zmniejszaniu się zdolności fluoryzowania; naczynko takie trzeba wówczas zastąpić innym, świeżo przygotowanym.

Przy sporządzaniu naczynek fluorescencyjnych stosowano znaną metodę: opróżniano je, wyżarzano w wysokiej temperaturze w ciągu kilkunastu dni i odcinano po wdestylowaniu metalu z bocznego zbiorniczka, przyczem kąpiel z ciekłego powietrza nie dopuszczała pary rtęci z pomp do naczynka. Niezbędną rzeczą przy wszystkich tych czynnościach jest postępowanie możliwie staranne, w przeciwnym razie bowiem zdolność fluoryzowania okazać się może stosunkowo małą od samego początku. Cynk używany (Kahlbaum, „pro analysi”) zawierał małe domieszki talu i kadmu, od których uwolniono go przez dwukrotną destylację w próżni. Para cynku w czasie doświadczeń była stale nasycona.

Za źródła światła wzbudzającego służyły iskry skondensowane pomiędzy elektrodami metalicznymi; najbardziej aktywną ze zbadanych okazała się iskra kadmowa. Widma fluorescencji otrzymywano przy pomocy spektrografów kwarcowych i szklanych o małej dyspersji; czasy naświetlania wahały się, w zależności od warunków, od kilku minut do 20 godzin.

¹⁾ N. P o n o m a r e v und A. T e r e n i n, ZS. f. Phys. 37, 95, 1926.

²⁾ Komunikat wstępny ukazał się we „Wszzechświecie”, 69, 1930 (luty); publikacja obszerniejsza w Bull. Acad. Pol. (A), 453, 1930.

W y n i k i. — Zjawiska fluorescencyjne obserwowane w parze cynku wykazują wybitne analogie z występującymi w parze kadmu ¹⁾, zwłaszcza przy małych gęstościach, jakkolwiek spotykamy w obu tych przypadkach znaczne różnice ilościowe pod względem natężenia i zachowania się różnych typów fluorescencji. Niektóre z nich, występujące w parze *Cd* wyraźniej dopiero przy znacznych gęstościach pary (jak np. reemisja prążków naświetlających, przypadających w dziedzinie pasm nadfioletowych) nie zostały dotychczas w przypadku pary cynku stwierdzone z dostateczną pewnością.

Obszar wzbudzenia fluorescencji przypada niewątpliwie, przynajmniej przy małych gęstościach pary, w głównym obszarze absorbcyjnym pary cynku w pobliżu prążka rezonansowego 2138,6 Å. W zgodzie z tem jest fakt wspomniany już poprzednio, że iskra *Cd* szczególnie silnie wzbudza fluorescencję: bardzo silny prążek iskrowy kadmu 2144,4 Å przypada właśnie w tym obszarze. Iskra magnezowa zaś, której widmo w dalszym nadfiolecie jest niemal całkowicie pozbawione prążków, nie wzbudza fluorescencji pary cynku w sposób dostrzegalny.

Widmo fluorescencji pary cynku rozciąga się w obszarze od 2130 do 4900 Å w przybliżeniu i składa się zarówno z niektórych prążków widma łukowego *Zn*, jak i z szeregu pasm.

I. F l u o r e s c e n c j a p r ą ż k o w a. — Przy stopniowym wzroście gęstości pary cynku, naświetlanej promieniowaniem iskry *Cd*, otrzymujemy przy ciśnieniu około 0,002 mm (temperatura nieco powyżej 300° C) pierwszy słaby ślad prążka rezonansowego cynku 2138,6 Å ($1^1S_0—2^1P_1$); w dalszym ciągu natężenie jego początkowo wzrasta, potem maleje wskutek reabsorbcji, tak, iż około 550° C (4,5 mm) znika on już całkowicie. Długofalowy prążek rezonansowy 3075,9 Å ($1^1S_0—2^3P_1$) pojawia się przy wzbudzaniu iskrą *Cd* dopiero przy temperaturze około 380° C (0,04 mm ciśnienia); natężenie jego również rośnie wraz z temperaturą (jak wykazują pomiary orientacyjne, w obszarze ciśnień od 0,22 do 8,0 mm natężenie wzrasta 25 razy), tak iż w pobliżu 650° C (ciśnienie około 25 mm) prążek ten stanowi najwybitniejszą cechę widma fluorescencji. Przy najwyższych stosowanych temperaturach natężenie jego znów dość znacznie maleje, częściowo przynajmniej z powodu silnego pochłaniania światła wzbudzającego już w warstwie najbliższej okienka wejściowego.

¹⁾ Por. S. van der Lingen, *ZS. f. Phys.* 6, 403, 1921; A. D. Power, *Phys. Rev.* 26, 762, 1925; W. Kapuściński, *Nature*, 1 Aug. i 12 Dec. 1925; *C. R. Soc. Pol. de Phys.* fasc. 8, 5, 1927; *Bull. Acad. Pol.* 1, 1927; *ZS. f. Phys.* 41, 214, 1927. A. Jabłoński, *ZS. f. Phys.* 45, 878, 1927; *C. R. Soc. Pol. de Phys.* 3, 175, 1928; *Bull. Acad. Pol.* 437, 1927.

Przy temperaturze około 600°C pojawiają się we fluorescencji prążki obu pierwszych trójek seryj pobocznych widma Zn I : „trójka widzialna” $4680,2$, $4722,2$, $4810,5 \text{ \AA}$ ($2^3P_{0,1,2} - 2^3S_1$), oraz „trójka” nadfioletowa $3282,3$, 3302 , 3345 \AA ($2^3P_{0,1,2} - 3^3D_{1,2,3}$). Przy wzroście gęstości pary natężenie tych prążków również wzrasta; w szczególności trójka widzialna przewyższyć nawet może pod tym względem prążek rezonansowy $3075,9 \text{ \AA}$, powodując pojawianie się w naczynku niebieskiej wiązki fluorescencyjnej, wyraźnie widocznej przy użyciu filtra niebieskiego w temperaturach np. 700° — 750°C . Stwierdzono pozatem występowanie dwu składowych drugiej trójki II serji pobocznej, $3035,8$ i $3018,4 \text{ \AA}$ ($2^3P_1 - 3^3S_1$ i $2^3P_0 - 3^3S_1$), jakkolwiek z bardzo małym natężeniem. Trzecia składowa nie mogła być dostrzeżona, gdyż przypada zbyt blisko bardzo silnego prążka rezonansowego $3075,9 \text{ \AA}$.

Przy większych gęstościach pary (ciśnienie $> 100 \text{ mm}$, temperatura $> 800^{\circ}\text{C}$) zmniejsza się bardzo znacznie natężenie trójki $2P - 3D$ w stosunku do $2P - 2S$; wiązka fluorescencyjna ściąga się przytem w plamkę świetlną, leżącą tuż przy okienku wejściowym naczynka.

Stosując do wzbudzenia fluorescencji inne źródła światła, można względnie łatwo otrzymać wypromieniowanie prążka rezonansowego $3075,9 \text{ \AA}$, jakkolwiek czasy naświetlania muszą być znacznie (10—100 razy) dłuższe. Iskra Zn wzbudza przy małych gęstościach (np. przy ciśnieniu $0,04 \text{ mm}$) oba prążki rezonansowe; przy wyższych ciśnieniach prążek krótkofalowy ulega reabsorbcji, natomiast pojawia się, od temperatury 700°C począwszy, trójka widzialna. Tę ostatnią wzbudzono również światłem iskry Cu i Ag , nie udało się jednak otrzymać w tym przypadku emisji prążka $2138,6 \text{ \AA}$.

Ważną rzeczą przy interpretacji zjawisk fluorescencji jest wyznaczenie zależności pomiędzy natężeniem światła wzbudzającego, a wypromieniowanego¹⁾. W celu zbadania tej zależności w naszym przypadku, wstawiono w wiązkę światła wzbudzającego (iskra Cd) cienką siatkę drucianą o znanej przepuszczalności i sfotografowano widmo fluorescencji. Na tej samej kliszy otrzymano poza tem dwie analogiczne fotografie, jednak bez użycia siatki, dalej fotografię widma przy umieszczeniu siatki w wiązce wypromieniowanej (przed szczeliną spektroskopu), wreszcie szereg fotometrycznych znaczków czułości kliszy. Z profotometrowania trzech takich klisz otrzymano wynik, że natężenie prążka rezonansowego $3075,9 \text{ \AA}$ jest, w granicach dokładności metody fotograficznej, proporcjonalne do natężenia światła wzbudzającego, natomiast natężenie trójek $2P - 2S$ i $2P - 3D$ jest proporcjonalne do kwadratu

¹⁾ Por. R. W. Wood and V. Vess, Proc. Roy. Soc. A, 121, 418, 1928. Na zagadnienie to zwrócił moja uwagę Dr. A. Jabłoński.

tegoż. W świetle tego łatwo tłumaczą się niektóre szczegóły dostrzeżone podczas pracy; tak np. natężenie emisji trójek w różnych punktach wiązki fluorescencyjnej maleje bardzo szybko w miarę oddalania się od miejsca, gdzie światło wzbudzające wchodzi do naczynka, — znacznie szybciej, niż natężenie prążka rezonansowego. Z pomiaru stosunku natężeń w dwóch miejscach wiązki otrzymano dla trójek znowu kwadrat wartości tego stosunku dla prążka 3075,9 Å.

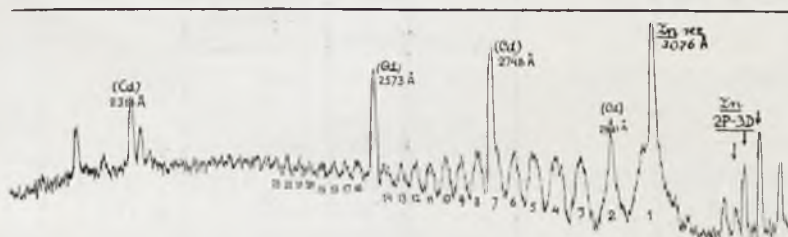
Postać wzmiankowanej zależności pozwala wyciągnąć wniosek, iż wzbudzenie fluorescencji trójek związane jest z dwoma niezależnymi od siebie procesami pochłaniania światła. Nasuwałoby się tu przypuszczenie, że nośniki fluorescencji przebywają przez czas stosunkowo długi w pierwotnym stanie wzbudzonym, co ułatwiałoby cząsteczkom niewielkiej nawet domieszki obcego gazu zakłócenie tych stanów przez zderzenia gaszące i zniszczenie w ten sposób zdolności fluoryzowania.

II. Fluorescencja pasmowa. — A) W dziedzinie widzialnej pojawia się, szczególnie wyraźnie przy wzbudzaniu iskrą kadmową, w temperaturze około 650°C, słabe pasmo ciągłe, analogiczne do niebieskiego pasma fluorescencji pary kadmu. Przy większych gęstościach pasmo to zyskuje w pewnej mierze na natężeniu; rozciąga się ono od 4000 do 4900 Å w przybliżeniu, przyczem natężenie opada tak stopniowo w obu kierunkach, że dokładne określenie granic jest niemożliwe.

B) W widmie fluorescencji stwierdzono również występowanie dwu najsilniejszych pasm wodoru cynku o głowicach 4300 i 4240 Å, łącznie z głowicami „dodatkowymi”, 4326 i 4258 Å, utworzonymi przez serje *P* tych pasm. Widocznie przy odcinaniu naczynka przeniknęły były doń niewielkie ilości wodoru z płomienia.

C) W nadfiolecie występuje przy temperaturach począwszy od 650°C słabe pasmo, okazujące wyraźną granicę po stronie krótkofalowej, w pobliżu 2140 Å, gdzie przypada brzeg pasma absorbcyjnego, otaczającego 2138,6 Å, które w tych niskich temperaturach jest jeszcze dość wąskie; przy długich naświetlaniach można stwierdzić występowanie fluorescencji również po drugiej stronie pasma absorbcyjnego, aż do 2120 Å mniej więcej. W stronę fal długich natężenie pasma maleje szybko już w niewielkiej odległości od „krawędzi”. Przy większych gęstościach pary rzecz zmienia się o tyle, że część krótkofalowa ulega reabsorbacji, koniec pasma przesuwają się zatem ku falom długim (np. aż do 2300 Å przy 900°C). Część długofalowa zyskuje przytem szybko na natężeniu i okazuje pomiędzy 2400 a 3080 Å budowę złożoną z szeregu pasemek, zupełnie podobnych do pasm van der Lingena we fluorescencji pary kadmu. Ciąg ten rozpoczyna się w pobliżu 3080 Å od silnego, stosunkowo szerokiego pasma; dalsze, w kierunku fal krótszych, są coraz węższe, odstępy zaś między niemi coraz mniejsze, tak

iż już w pobliżu 2440 Å zaledwie można je odróżnić od tła, przy 2410 Å zaś zlewają się w pasmo ciągłe (rys. 1). Rozkład natężeń wewnątrz pojedynczego pasma jest symetryczny względem maximum i nie zdradza — przynajmniej przy niewielkiej dyspersji używanej — oznak jakiejś złożonej budowy.



Rys. 1.

Krzywa mikrofotometryczna układu pasm nadfioletowych. (Cd) oznacza prążki rozproszone światła wzbudzającego.

W tabelicy poniższej podano długości fali maximów zaczernienia tych pasm (mierzone zarówno bezpośrednio na kliszach, jak i na mikro-fotogramach), odpowiednie liczby falowe, oraz ich różnice. Dokładność podanych wartości λ wynosi 1–2 Å.

PASMA NADFIOLKOWE WE FLUORESCENCJI PARY CYNKU.

Wzbudzenie: iskra Cd; temperatura: około 800° C.

L. porz. pasma	Dł. fali	Liczba falowa	Δr	L. porz. pasma	Dł. fali	Liczba falowa	Δr	
1	3073 Å ¹⁾	32542 cm ⁻¹	1004 cm ⁻¹	7	2758,5 Å ³⁾	36252 cm ⁻¹	422 cm ⁻¹	
2	2981 Å ²⁾	33546		722	8	2726,7	36674	386
3	2918,2	34268		594	9	2698,3	37060	351
4	2868,5	34862		521	10	2673,0	37411	325
5	2826,2	35383		472	11	2650,0	37736	316
6	2789,0	35855		397	12	2628,0	38052	292

U w a g i: ¹⁾ Zlewa się niemal dokładnie z prążkiem rezonansowym 3075,9 Å. ²⁾ Zlewa się z rozproszonym prążkiem Cd 2981 Å. ³⁾ Niedokładnie.

d. tablicy.

L. porz. pasma	Dł. fali	Liczba falowa	$\Delta \nu$	L. porz. pasma	Dł. fali	Liczba falowa	$\Delta \nu$
13	2608,0 Å	38344 cm ⁻¹	306 cm ⁻¹	19	2507,3 Å	39883 cm ⁻¹	230 cm ⁻¹
14	2587,3	38650		20	2493	40113	
15	— ¹⁾	—	(550)	21	2480,5	40315	202
16	2550,8	39203	229	22	2468	40519	204
17	2536	39432		23	2456	40717	
18	2521	39667	235				198
			216				

U w a g a : ¹⁾ Pokryte przez rozproszony prążek iskrowy kadmu 2573 Å.

Ten sam układ pasm wzbudzić można, jakkolwiek znacznie słabiej, przy użyciu innych źródeł światła, np. iskry *Zn* lub *Cu*.

Jak okazało się ze wstępnych pomiarów, natężenie tej fluorescencji pasmowej jest proporcjonalne do natężenia światła wzbudzającego, co świadczy o tem, iż wzbudzenie optyczne musi być w tym przypadku pojedyncze. Pasma te wykazują też znacznie mniejszą wrażliwość na zanieczyszczenie małemi domieszkami gazów obcych, niż emisja trójek.

Panu Profesorowi Dr. S. P i e ń k o w s k i e m u pozwalam sobie na tem miejscu złożyć serdeczne podziękowania za życzliwe zainteresowanie się tą pracą i liczne cenne uwagi przy jej wykonywaniu.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 30 listopada 1930.

W. Kessel.

Nowe serje rezonansowe par selenu.

Sur de nouvelles séries de résonance de la vapeur de sélénium.

Sommaire.

En étudiant le phénomène de résonance de la vapeur de sélénium j'ai constaté que cette vapeur éclairée par la lumière d'un arc au cuivre, émet une belle fluorescence bleuâtre. En employant une lentille de très grande luminosité j'ai pu obtenir un bon spectrogramme de ce rayonnement en deux heures. Cette photographie est représentée dans la fig. 1.

La plaque a été mesurée et les longueurs d'onde calculées. Les deux raies $\lambda_1 = 4063 \text{ \AA}$ et $\lambda_2 = 4023 \text{ \AA}$ excitent des séries de résonance, qui correspondent aux bandes d'absorption trouvées par M. Rosen.

En appliquant le schéma des niveaux énergétiques donné par M. Rosen on peut constater que la première raie tombe dans une bande d'absorption correspondant au passage du niveau $n'' = 7$ de la molécule non excitée au niveau $n' = 0$ de la molécule excitée et que la seconde raie excitatrice correspond au passage de $n'' = 7$ à $n' = 1$. Il y avait lieu de penser qu'il existe dans chaque série 7 termes antistokesiens. Cependant, en employant un spectrographe en verre, je n'ai trouvé qu'un seul terme antistokesien. Pour obtenir les autres termes qui se trouvent dans le proche ultraviolet, il eut fallu utiliser un spectrographe en quartz. Mais la dispersion des spectrographes en quartz est très faible dans ce domaine et on a dû se contenter de la seule plaque obtenue au moyen du spectrographe à l'optique en verre.

On peut calculer les fréquences des termes de la première série d'après les formules suivantes:

$$\begin{aligned} \nu &= 24857 - 378,4 n + 1,32 n^2, \\ \nu &= 27577 - 397,8 n'' + 1,32 n''^2 \quad (\text{formule rationnelle}); \end{aligned}$$

et les termes de la seconde série:

$$v = 24612 - 378,8 n + 1,32 n^2,$$

$$v = 27332 - 398,1 n'' + 1,32 n''^2.$$

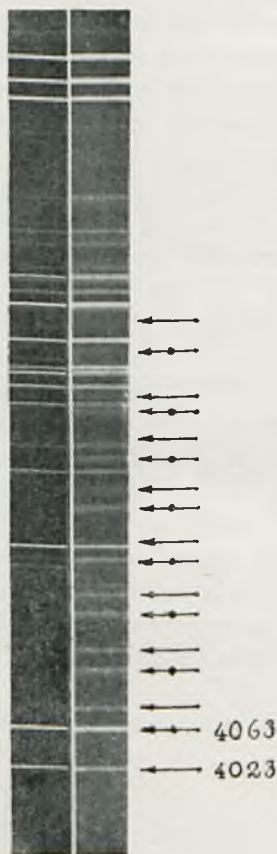
Les valeurs calculées et observées sont rassemblées dans les tableaux donnés dans le texte polonais.

Ces séries permettent de compléter le schéma des niveaux de vibration, obtenu par la méthode des spectres de résonance (v. fig. 2).

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 2 mars 1931.

Podczas badań nad widmami rezonansowymi par selenu zauważyłem, że para ta, wzbudzona światłem łuku miedziowego, wysyła silną wiązkę fluorescencyjną. Przy użyciu kondensora o dużej sile światła otrzymano fotografię widma tego promieniowania w dość krótkim stosunkowo czasie, bo w ciągu 2 godzin. Fotografia ta jest przedstawiona na rys. 1.



Rys. 1.

Jak wykazały pomiary, 2 prążki z łuku miedziowego, $\lambda_1 = 4023 \text{ \AA}$ i $\lambda_2 = 4063 \text{ \AA}$, wzbudzają niezależne od siebie serie rezonansowe. Serie te odpowiadają grupie pasm absorpcyjnej otrzymanej i uporządkowanej przez Rosenau. Pierwsza seria, jak wynika ze schematu poziomów ruchu drgającego, podanego przez Rosenau, powstaje z przejścia cząsteczki z poziomu energetycznego niewzbudzonego $n'' = 7$ do poziomu wzbudzonego $n' = 0$; druga odpowiada przejściu od $n'' = 7$ do $n' = 1$.

W każdej z seryj wystąpił na kliszy jeden tylko prążek antistokesowski zamiast spodziewanych siedmiu. Tłumaczy się to okolicznością, że do pracy użyto spektrografu szklanego. Niewątpliwie, gdyby był użyty spektrograf kwarcowy, otrzymanoby większą liczbę wyrazów antistokesowskich.

Fotografji zapomocą spektrografu o optyce kwarcowej jednak nie robiłem, ponieważ przyrządy te posiadają w tej dziedzinie widma zbyt małą dyspersję.

Serje te można ująć we wzory:

$$r = 24857 - 378,4 n + 1,32 n^2, \text{ wzór dawny,}$$

$$\text{albo } r = 27577 - 397,8 n'' + 1,32 n''^2, \text{ wzór "racjonalny"}$$

dla serji, wzbudzonej przez $\lambda_1 = 4023 \text{ \AA}$, oraz

$$r = 24612 - 378,8 n + 1,32 n^2$$

$$\text{albo } r = 27332 - 398,1 n'' + 1,32 n''^2$$

dla serji, wzbudzonej przez $\lambda_2 = 4063 \text{ \AA}$.

Zestawienie danych liczbowych mamy w tablicy.

T a b l i c a.

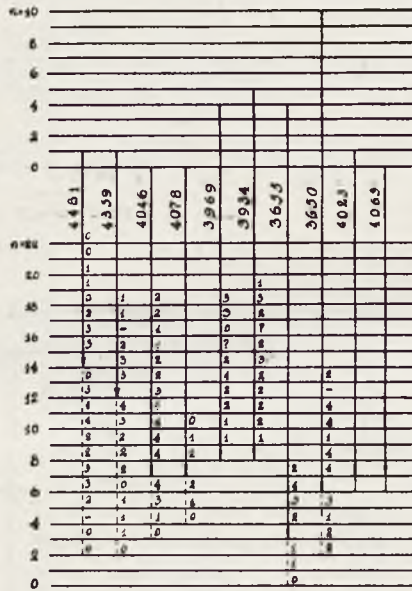
Serja $\lambda = 4023 \text{ \AA}$.

n	r oblicz. (wzór zwyczaj.)	r zmierz.	r oblicz. (wzór racjon.)	n''
-1	25235	25249	25238	6
0	24857	24857	24857	7
1	24479	24491	24479	8
2	24106	24108	24104	9
3	23735	23736	23731	10
4	23366	23369	23361	11
5	22997	22994	22993	12

Serja $\lambda = 4063 \text{ \AA}$.

n	r oblicz. (wzór zwyczaj.)	r zmierz.	r oblicz. (wzór racjon.)	n''
-1	24992	25006	24995	6
0	24612	24612	24612	7
1	24234	24242	24232	8
2	23859	23868	23858	9
3	23488	23490	23485	10
4	23118	23121	23115	11
5	22751	22753	22747	12
6	22387	22381	22382	13

Wykrycie tych seryj pozwala na dalsze uzupełnienie poziomów energii ruchu drgającego, otrzymanych w emisji i przedstawionych na rys. 2.



Rys. 2.

Panu Profesorowi Drowi Stefanowi Pieńkowskiemu składam podziękowanie za zachętę do pracy naukowej i za życzliwość, którą mnie stale otaczał.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dnia 2 marca 1931.

W. Kessel.

Złożona budowa widm rezonansowych par seleniu.

Sur la complexité du spectre de résonance de la vapeur de sélénium.

S o m m a i r e.

Les premiers travaux sur le spectre de résonance de la vapeur de sélénium ont été publiés par M. W. E h r e n f e u c h t ¹⁾ à Varsovie et M. B. R o s e n ²⁾ à Berlin. M. R o s e n a constaté que les différents termes du spectre possèdent une structure de doublets. Mais le rayonnement était trop faible pour permettre une étude avec une dispersion suffisante et la distance entre les composants des doublets n'a pu être mesurée qu'avec une exactitude très limitée.

Méthode expérimentale. On a surmonté cette difficulté en employant la méthode élaborée pour les recherches sur le spectre de résonance du tellure et du soufre. J'ai utilisé une lampe en silice présentée dans la fig. 1.

Le tube que j'ai employé était plus grand qu'ordinairement. C'était un ancien tube d'absorption en silice transparente à fenêtres planparallèles. La longueur de ce tube était de 13 cm, le diamètre de 4 cm. Un tube latéral placé dans un autre four électrique permettait de faire varier la pression indépendamment de la température du tube.

Le nombre relativement grand des molécules excitées permettait d'obtenir un rayonnement de résonance d'une telle intensité que, avec un spectrographe à prismes possédant une dispersion de $1 \frac{\text{Å}}{\text{mm}}$ environ, les temps de pose étaient de l'ordre de quelques minutes.

¹⁾ W. E h r e n f e u c h t. Rayonnement de résonance des vapeurs du sélénium. C. R. Soc. Pol. de Physique. Vol. II. F. VII, p. 65.

²⁾ B. R o s e n. Resonanz-, Fluorescenz- und Absorptionsspectra in der sechsten Gruppe des periodischen Systems. ZS. f. Phys. 43, 69, 1927.

Conditions d'émission des séries. J'ai utilisé dans mes premières recherches une autre ampoule sans tube latéral. La vapeur étant saturée, la pression était fonction de la température.

En chauffant le tube jusqu'à 600° C, j'ai constaté que la série excitée par la raie du mercure $\lambda_1 = 4047 \text{ \AA}$ est si intense que l'autre série, excitée par $\lambda_2 = 4358 \text{ \AA}$ n'est pas visible sur la plaque. A la température de 750° C le rapport des intensités est inverse.

Si on travaille avec le tube avec appendice latéral, on obtient une intensité optimale à 600° C et en maintenant la pression correspondante à 350°—400° C.

Dans ces conditions on excite simultanément les deux séries dans la partie visible du spectre.

Les doublets de rotation. Les photographies de ces deux séries faites à l'aide d'un spectrographe à dispersion moyenne montrent des séries de doublets (fig. 2). Afin de m'assurer si ces doublets sont bien des doublets de rotation, j'ai utilisé un spectrographe à grande dispersion. On voit dans la fig. 3 une photographie d'un groupe de termes. Le tableau 1 du texte polonais contient les longueurs d'ondes, les fréquences et les valeurs $\Delta\nu$ pour les doublets.

On pourrait soupçonner que la série excitée par $\lambda = 4047 \text{ \AA}$ présente une série de triplets. Mais on peut constater très facilement qu'entre les raies du doublet du premier groupe antistokesien se trouve la raie $\lambda = 3984 \text{ \AA}$ du mercure. Il est bien probable que la troisième raie dans les autres termes appartient à la série excitée par cette raie.

La différence $\Delta\nu$ dans les doublets de rotation est égale à

$$\Delta\nu = \frac{(m' + \frac{1}{2}) h}{2 \pi^2 I}$$

h étant la constante de Planck, I moment d'inertie et m' le nombre quantique de rotation de la molécule excitée. Le moment d'inertie peut être calculé à l'aide de l'analyse du spectre d'absorption. Les données numériques m'ont été fournies personnellement par M. A. P r z e b o r s k i qui a trouvé:

$$d = 2,35 \cdot 10^{-8} \text{ cm,}$$

d étant la distance entre les noyaux de la molécule du sélénium. Il est facile de calculer:

$$I = 3,45 \cdot 10^{-38} \text{ gr. cm}^2.$$

Les valeurs $\Delta\nu$ sont:

pour la série excitée par $\lambda_1 = 4047 \text{ \AA}$:
 $\Delta\nu = 34,7 \text{ cm}^{-1}$;

pour la série $\lambda_2 = 4358,5 \text{ \AA}$:
 $\Delta r = 29,9 \text{ cm}^{-1}$.

Si les données numériques de M. *Przeborski* sont exactes, la première série correspondrait à $m' = 10$ et la seconde à $m' = 9$.

La complexité des termes. Le doublet principal est accompagné d'un grand nombre de raies qui sont, en général, plus faibles que les raies du doublet. Leur classement et l'explication de leur origine sont encore plus difficiles que dans le cas du tellure où on n'excitait qu'une seule série.

Les termes de ces deux séries sont voisins. C'est pourquoi il est même impossible de décider à quelle série les raies appartiennent. On ne peut donc connaître la règle de classement des raies composant les termes.

Les longueurs d'onde et les fréquences sont rassemblées dans le tableau donné dans le texte polonais. La série $\lambda_1 = 4047 \text{ \AA}$ est marquée par A, celle $\lambda_2 = 4358,5 \text{ \AA}$ par B.

C'est pour moi un devoir très agréable d'exprimer ici ma reconnaissance la plus profonde à M. le Prof. Dr. *St. Pięnkowski* pour sa bienveillance et pour ses conseils éclairés.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 2 mars 1931.

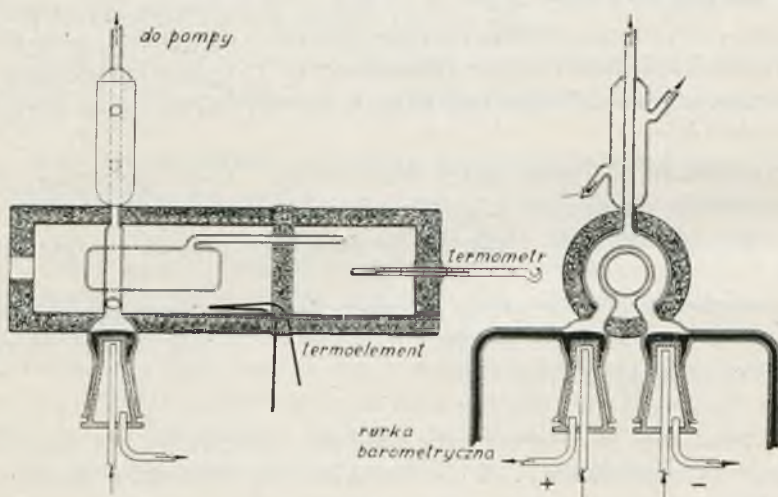
Wstęp. Zjawisko rezonansu par seleniu zostało wykryte przez *W. Ehrenfeucht*¹⁾ w Warszawie i *B. Rosen*²⁾ w Berlinie.

B. Rosen spostrzegł, że poszczególne wyrazy seryj rezonansowych par seleniu mają budowę dwójkową. Małe natężenie światła i wskutek tego konieczność stosowania przyrządów o małej dyspersji, nie pozwoliły *Rosenowi* stwierdzić, czy w tym przypadku występują dwójki rotacyjne, ani też wyznaczyć dokładnie odległości pomiędzy prążkami dwójek.

¹⁾ *Wiktor Ehrenfeucht*: Świecenie rezonansowe par seleniu. Spr. i Pr. P. T. Fiz. Tom II, z. VII, str. 65.

²⁾ *B. Rosen*: Resonanz-, Fluorescenz- und Absorptionsspektren in der sechsten Gruppe des periodischen Systems. ZS. f. Phys. 43, 69, 1927.

Metoda pracy. Aby to zagadnienie rozwiązać, zastosowano wypracowaną poprzednio metodę do badania analogicznego zagadnienia w przypadku par telluru i stosowaną przez P. Swingsa dla celów badania par siarki. Szkic aparatury mamy przedstawiony na rys. 1.



Rys. 1.

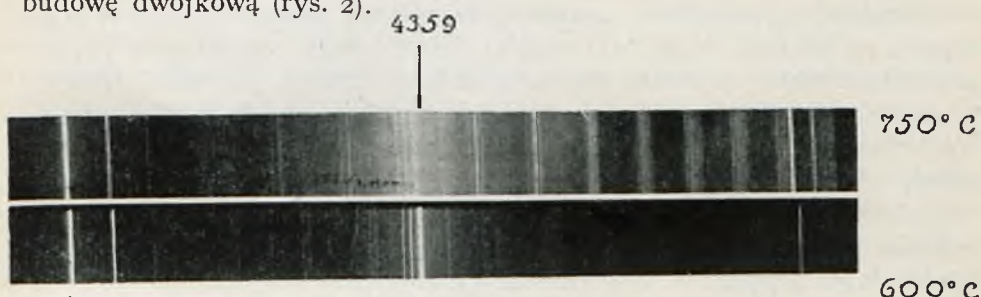
Dzięki temu urządzeniu osiągnięto większą łatwość w montowaniu lampy, co było koniecznym od czasu do czasu w celu jej oczyszczania.

Natężenie promieniowania rezonansowego zostało powiększone w porównaniu z pracami dawniejszemi przez zastosowanie, zamiast najczęściej stosowanego naczynka niewielkich rozmiarów, długiej rury. Była to rura absorbcyjna z kwarcu o długości 13 cm; została ona zaopatrzona w odnogę, która, będąc umieszczona w oddzielnym piecu elektrycznym, pozwalała zmieniać prężność pary niezależnie od temperatury.

Warunki powstawania seryj. Pierwsze fotografie były wykonywane zapomocą spektrografu o optyce szklanej, przyrządu o niezbyt wielkiej dyspersji. Zależnie od warunków termicznych występowała jedna z dwóch lepiej znanych seryj rezonansowych widzialnych, wzbudzanych przez lampę rtęciową.

Okazało się, że przy temperaturze $600^{\circ}C$ natężenie serji, wzbudzonej przez prążek $\lambda_1 = 4047 \text{ \AA}$ przewyższa natężenie serji, wzbudzonej przez $\lambda_2 = 4359 \text{ \AA}$, tak dalece, że na kliszy pojawia się tylko ta pierwsza. Przy temperaturze $600^{\circ}C$ stosunek natężeń jest odwrotny (rys. 2).

Dwójkowa budowa wyrazów seryj. Fotografje tych seryj, otrzymane już przy niezbyt wielkiej dyspersji, wykazują wyraźnie budowę dwójkową (rys. 2).



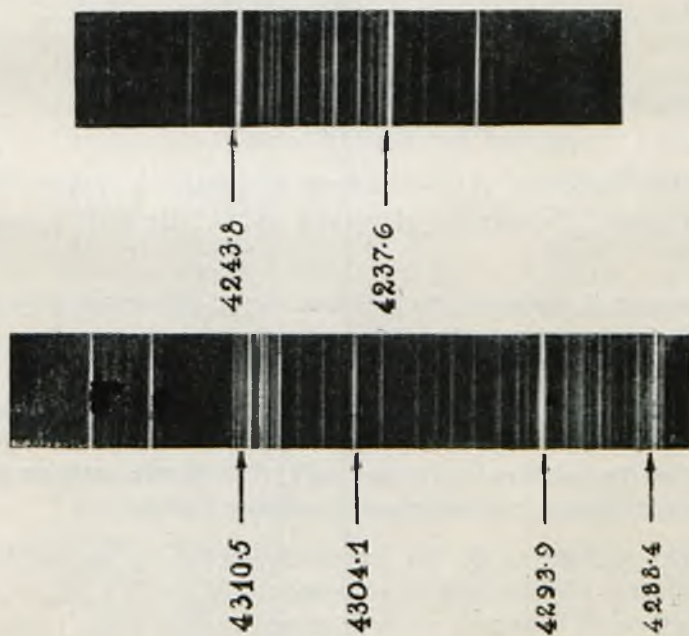
Rys. 2.

4047

Znaczna odległość pomiędzy prążkami w dwójkach nasuwała wątpliwości, czy mamy do czynienia z dubletami rotacyjnymi. Aby się upewnić pod tym względem, zastosowałem spektrograf pryzmatyczny, dający dyspersję $1 \frac{\text{Å}}{\text{mm}}$ średnio.

Pracując przy temperaturze pary 600° C i prężności, odpowiadającej 350° — 400° C, otrzymywałem jednocześnie obie serje widzialne.

Fotografje poszczególnych wyrazów seryj są przedstawione na rys. 3.



Rys. 3.

Widzimy, że prążki w dwójkach nie uległy dalszemu rozszczepieniu. Są to więc rzeczywiście dublety rotacyjne.

Mogłoby się wydawać, że serja, wzbudzana przez $\lambda = 4047 \text{ \AA}$ występuje na kliszach, jako serja trójek. Jeżeli jednak rozpatrzemy prążki antistokesowskie, to okaże się, że pomiędzy dwoma prążkami dwójki w pierwszym wyrazie antistokesowskim znajduje się linja $\lambda = 3984 \text{ \AA}$ Hg. Stąd wynika więc, że serja wspomniana nie jest bynajmniej serją trójek. Trzeci prążek, występujący w jej sąsiedztwie, należy do serji, wzbudzonej przez $\lambda = 3984 \text{ \AA}$. Prążek ten jest dość słaby, a więc i serja, wzbudzana przezeń jest słaba; dlatego też drugi prążek dwójki ginie wśród słabych prążków, towarzyszących dubletowi zasadniczemu.

Jak wiadomo, odległość Δr w dwójkach rotacyjnych wynosi

$$\Delta r = \frac{(m' + \frac{1}{2}) h}{2 \pi^2 I}$$

h oznacza tutaj stałą Plancka, m' liczbę kwantową rotacyjną cząsteczki wzbudzonej, I moment bezwładności cząsteczki. Jeżeli więc znamy I , możemy z równania obliczyć m' . Moment bezwładności może być wyznaczony za pomocą analizy widm absorpcji. Dane liczbowe, otrzymane przez A. Przeborskiego, zostały mi zakomunikowane ustnie przez autora, który otrzymał na odległość d pomiędzy jądrami cząsteczki wartość:

$$d = 2,35 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

to znaczy:

$$I = 3,45 \cdot 10^{-38} \text{ gr. cm}^2.$$

Podstawiając we wzór mamy:

$$\Delta r = 3,162 (m' + \frac{1}{2})$$

Przeciętne wartości Δr w badanych serjach wynosiły: dla serji, wzbudzonej przez $\lambda_1 = 4047 \text{ \AA}$: $\Delta r = 34,6 \text{ cm}^{-1}$, dla serji $\lambda_2 = 4358,5 \text{ \AA}$: $\Delta r = 29,9 \text{ cm}^{-1}$.

Po podstawieniu okazuje się, że pierwsza serja odpowiadałaby cząsteczkom, znajdującym się na $m' = 10$, a druga $m' = 9$.

Zawiła budowa wyrazów seryj. Podobnie, jak to zostało stwierdzone w przypadku telluru i siarki, selen posiada w każdym wyrazie oprócz dwójek bardzo liczne prążki dodatkowe, natężenie których jest znacznie mniejsze, niż natężenie prążków dwójki.

Trudności jednak co do ich uporządkowania i wyjaśnienia pochodzenia są znacznie większe, niż to ma miejsce dla siarki i telluru. Wyrazy obu badanych seryj mieszczą się w bliskim sąsiedztwie; prążki dodat-

kowe, należące do obu seryj, zachodzą na siebie. Nie znając prawa uporządkowania prążków dodatkowych, nie mamy możliwości stwierdzenia, jakie prążki przyporządkować danej serji. Prócz tego musimy wziąć pod uwagę fakt, że selen posiada dużą ilość seryj w nadfiolecie, wzbudzanych przez luk rtęciowy. Występują one również na tych kliszach, i wyrazy, należące do nich, mieszają się z wyrazami seryj bezpośrednio nas interesujących. Wyciąganie więc wniosków natury ogólnej wydaje się w tym wypadku trudniejszym, niż w przypadku telluru, gdzie ze znacznym natężeniem występowała tylko jedna serja.

Długości fal oraz częstości są podane w tablicy. Literą A zostały oznaczone wyrazy serji $\lambda_1 = 4047 \text{ \AA}$, literą B — serji $\lambda_2 = 4358,5 \text{ \AA}$.

T a b l i c a.

<i>n</i>	serja		λ	ν	$\Delta \nu$	<i>n</i>	serja		λ	ν	$\Delta \nu$		
0	A	Hg	4046,67	24711,0	34,6				4110,8	24326,3	34,8		
			4047,9	24704,3					4111,1	24324,4			
			4048,1	24703,2					(m)	4111,6		24321,7	
			(możny) 4048,8	24698,8					(b. m)	4114,5		24304,5	
			4049,1	24697,1					(m)	4115,5		24298,6	
	A	(b. m.)	4049,3	24695,8					4133,9	24190,4			
			4052,4	24676,4					4170,7	23976,8			
		Hg	4078,01	24521,7					4172,1	23968,5			
			4100,0	24390,2					4171,2	23973,8			
			4102,9	24373,0					(b. m)	4172,0		23969,0	
			(m)	4104,5					24363,2	4174,3		23956,3	
			4104,8	24361,9					(m)	4174,6		23954,2	
			4105,3	24358,6					2	A		4175,2	23950,8
			4106,4	24352,5					4176,0	23946,3			
			(m)	4107,2					24347,5	(b. m)		4178,1	23934,2
4107,7	24344,8	(m)	4180,4	23921,2									
1	A		4108,0	24342,5	4213,3	23734,4							
			4108,4	24340,4	4214,3	23728,9							
			(b. m)	4108,6	24339,1	4214,8	23725,8						
			4109,08	24336,3	4217,0	23713,7							
			4109,1	24336,2	(m)	4219,4	23700,2						
			4109,4	24334,2	4221,0	23690,8							
			4109,7	24332,9	(m)	4221,8	23686,4						
			4109,9	24331,7	4222,2	23684,4							
			4110,1	24330,2	4223,0	23679,8							

Ciąg dalszy tablicy.

<i>n</i>	serja	λ	r	Δr	<i>n</i>	serja	λ	r	Δr		
3	A	(m)	4223,5	23677,2	34,5	I	B	4279,7	23365,8	30,0	
			4223,9	23674,6				(m)	4280,4		23362,3
			4226,0	23662,9				4281,2	23358,1		
			4228,3	23650,1				4281,7	23355,3		
			4231,6	23631,9				4282,3	23351,6		
			4232,3	23627,9				4282,9	23348,9		
			4233,0	23623,9				(m)	4283,4		23345,9
			4234,7	23614,2				4283,8	23343,9		
			4235,6	23609,0				4287,6	23322,9		
			(b. m)	4237,6				23598,4	4287,9		23321,2
			4238,1	23595,7				(m)	4288,4		23318,6
		4238,5	23593,5	4289,0				23315,3			
		4238,9	23591,2	4289,3				23313,8			
		4239,2	23589,4	4289,7				23311,8			
		4239,9	23585,4	(m)				4290,0	23309,8		
		4241,0	23579,3	4291,0				23304,6			
		4241,5	23576,5	4292,2				23297,9			
		4242,5	23571,0	4293,0				23293,4			
		4243,0	23568,0	(m)				4293,9	23288,6		
		4243,4	23565,8	4295,4				23280,9			
		(b. m)	4243,8	23563,9				4297,3	23270,7		
		4244,6	23556,9	4298,3				23265,2			
		4245,3	23555,7	4299,1				23260,6			
		4246,7	23547,7	4300,4				23253,5			
		4247,1	23545,6	4301,7				23246,6			
		(m)	4247,5	23543,4				4302,8	23240,8		
		4248,1	23539,8	4303,25				23238,2			
		4248,9	23535,6	(b. m)				4304,1	23233,7		
		4248,5	23532,3	(m)				4304,4	23231,8		
		4260,1	23473,8	4306,4				23221,2			
		4260,5	23471,1	4306,7				23219,4			
		4270,2	23418,2	4307,4				23215,8			
		4272,3	23406,4	4307,8				23213,9			
		4272,7	23404,2	4308,8				23208,0			
4273,4	23400,6	4309,6	23204,1								
4275,6	23388,3	(m)	4310,5	23198,9							
4276,3	23384,5	(m)	4311,0	23196,5							
4277,9	23375,7	4315,6	23171,8								
					4	A			34,8		

Ciąg dalszy tablicy.

<i>n</i>	serja	λ	<i>r</i>	Δr	<i>n</i>	serja	λ	<i>r</i>	Δr				
0	B	Hg	4338,9	23147,3	I	B	4429,3	22577,0	29,9				
			4340,8	23137,3			4429,6	22575,5					
			4343,4	23123,6			(b. m)	4430,3		22571,9			
			4347,3	23003,2				4430,9		22568,5			
			4348,1	22998,3				4435,7		22544,2			
		(m)	4349,1	22993,4			(b. m)	4436,2		22542,0			
			4351,5	22980,8				4439,1		22527,0			
			4353,6	22969,3				4439,7		22523,9			
			4355,6	22961,7				4441,3		22516,0			
		(b. m)	4357,1	22951,1				4442,0		22512,2			
			4358,5	22943,6			(m)	4444,8		22498,2			
			4363,7	22916,3			6	A		4445,4	22495,0	36,5	
		(b. m)	4364,1	22914,1						4447,3	22485,5		
			4365,0	22909,5						4448,1	22481,4		
			4371,25	22876,8						4448,1	22481,4		
(m)	4373,1	22867,2	4448,6	22479,0									
	4373,3	22865,9	(m)	4449,6	22474,0								
	4373,6	22864,2		4451,0	22467,0								
	4374,7	22858,9	(m)	4452,0	22461,7								
	4375,9	22852,3		4452,6	22458,7								
5	A		4376,5	22849,5	2	B			4453,9	22452,4	30,9		
			4376,8	22847,5					(b. m)	4504,1			22202,0
			4377,5	22844,0						4505,2			22196,8
			4377,9	22841,9					(m)	4505,8			22193,1
		(m)	4379,7	22832,8						4508,7			22179,1
			4380,3	22829,4						(b. m)			4510,2
			4381,4	22823,5				4510,8	22168,9				
			4381,8	22821,8									
			4383,1	22815,0									
			4405,0	22701,3									
			4404,2	22705,8									
			4410,1	22675,3									
			4411,8	22666,6									
			4420,3	22622,8									
			4422,0	22614,2									
	4424,3	22606,6											
	4424,8	22599,6											
	4429,0	22578,3											

Ciąg dalszy tablicy.

<i>n</i>	serja	λ	ν	$\Delta \nu$	<i>n</i>	serja	λ	ν	$\Delta \nu$			
7	A	4511,5	22165,6	34,3	3	B	4581,9	21825,0	29,5			
		4512,0	22163,1				4582,5	21822,1				
		4512,3	22161,9				4582,9	21820,4				
		4512,8	22159,4				4583,7	21816,5				
		4513,4	22156,4				(b. m)	4586,2		21804,5		
		4516,0	22143,2					4587,4		21799,0		
		4516,5	22141,2				(b. m)	4588,7		21792,4		
		4517,0	22138,7					4590,3		21785,1		
		4517,8	22134,8				4590,8	21782,6				
		4518,0	22133,3				8	A		4593,0	21772,3	34,0
		4518,4	22131,8							4594,3	21766,2	
		4518,9	22129,1							4594,6	21764,8	
		4519,4	22127,0							4596,4	21756,0	
		4519,8	22124,9							(b. m)	4597,5	
		4520,1	22123,3		4597,7	21750,1						
		4521,6	22116,1		(m)	4599,5			21741,6			
		(m) 4522,4	22112,3			4600,8			21735,3			
		(b. m) 4523,0	22108,9		(m)	4601,7			21731,2			
		4524,5	22102,0		(m)	4602,4			21727,9			
		4525,0	22099,6		4603,8	21721,2						
		4525,6	22096,6		4605,6	21712,9						
		(m) 4526,3	22093,1		4607,0	21706,1						
		4430,3	22073,6		4609,1	21696,0						
		(m) 4533,0	22060,2		4657,8	21469,3						
		4560,8	21925,9		4662,9	21445,7						
		4562,0	21920,3		4664,3	21439,6						
		4570,0	21881,9		(m)	4666,5	21429,4					
		4572,9	21867,8			4669,7	21414,7					
4575,5	21855,6	9	A	4672,2	21403,2	34,2						
4576,9	21848,9			(m)	4673,9		21395,2					
4577,8	21844,7				4675,2		21389,6					
4578,5	21841,3			4676,3	21384,4							
(b. m) 4580,0	21834,0			4680,5	21365,5							
4580,9	21829,7			4687,7	21332,4							
4581,6	21826,6											

Streszczenie wyników.

1. Otrzymano promieniowanie rezonansowe par selenu o wielkim natężeniu.
2. Stwierdzono w dwóch serjach widzialnych istnienie dwójek rotacyjnych o jednakowej różnicy częstości.
3. Na podstawie danych, otrzymanych drogą analizy widma absorbcyjnego, obliczono wartości liczb kwantowych ruchu obrotowego, odpowiadających serjom badanym.
4. Stwierdzono, że oprócz dwójek zasadniczych istnieją bardzo liczne prążki dodatkowe.

Panu Profesorowi D-rowi S. Pieńkowskiemu składam serdeczne podziękowanie za rady i wskazówki, których mi udzielał podczas pracy.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 2 marca 1931.

Jan Nikliborc.

O ciągłym przejściu od rozładowania jarzącego do łuku.

Über den stetigen Übergang von der Glimm- zu der Bogenentladung.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Das Thema meiner Arbeit lautet: es ist zu untersuchen, ob es überhaupt nicht möglich sei, durch Steigerung des Druckes einen stetigen Übergang von der Glimm- zur Bogenentladung zu erhalten.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 schematisch abgebildet. Eine Quecksilberlampe aus Siborglas mit Eisenanode ist in den Gleichstromkreis eines Hochspannungsdynamos (3 000 V) eingeschaltet; E_1 und E_2 sind elektrostatische Voltmeter, A Amper- bzw. Milliampermeter und R — Widerstand. Das Quecksilber wurde von aussen durch kleine Gasbrenner erwärmt. Die Apparatur war vor den Versuchen sorgfältig von allen Gasresten durch Auspumpen mit einer Diffusionspumpe bei gleichzeitiger Erhitzung befreit worden.

Es wurden gemessen der (regulierbare) Elektrodenabstand (l), der Quecksilberdampfdruck (p), die Elektrodenspannung (V) und die Stromstärke (J).

Die Kathode war anfangs (bei kleineren Drucken) vollständig, dann (bei grösseren) unvollständig mit Glimmlicht bedeckt (normaler Kathodenfall). Fig. 3 stellt einige Momentaufnahmen der Entladung dar; wir sehen, dass, bei konstantem Elektrodenabstand, die kathodischen Teile der Entladung sich mit steigendem Dampfdruck zusammenziehen, die Länge der positiven Säule dagegen wächst (Fig. 3, A, B, C, l_2).

Fig. 2 zeigt die Resultate der Messung der Abhängigkeit der Elektrodenspannung vom Druck, bei $J = 7$ mA (Elektrodenabstand l als Parameter). Der Druck wurde von einigen bis 150 mm Hg variiert.

Aus Fig. 2 und 3 ist ersichtlich, dass:

1. der Säulengradient $\frac{dV}{dl}$, bei $J = \text{Const.}$, mit dem Dampfdruck wächst;
2. da die Kurve für $l = 2$ mm (Fig. 2) den fallenden Charakter beibehält, so ist es schon hier wahrscheinlich, dass die Summe der Elektro-

dengefälle mit steigendem Drucke sinkt. Es ist aber nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse bekannt, dass der Anodenfall im Verhältnis zum Kathodenfall klein ist. Der Abfall der Kurve ist also in erster Linie durch Verminderung des Kathodenfalls bedingt.

Die Resultate der Messungen bei $J = 50, 100$ und $1,2$ mA stellen Fig. 4, 5 und 6 dar.

Sie erlauben die Abhängigkeit des Säulengradienten im Quecksilberdampf von der Stromstärke (bei konstantem Druck) und von dem Druck (bei konstanter Stromstärke) zu ermitteln, was in Fig. 7 und 8 gezeigt ist.

Fig. 9 enthält die Resultate der Messungen bei noch höheren Dampfdrucken. Die P - V Kurven, welche dem grösseren Elektrodenabstand entsprechen, erweisen sich nur als eine Fortsetzung der vorher besprochenen Kurven. Neu ist hier nur die Kurve, die mit dem Symbol $l = 0$ bezeichnet ist. Sie gibt die Spannungswerte bei sehr kleinem Elektrodenabstand, unmittelbar vor der Berührung der Elektroden, an. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die Elektrodenspannung bei der Verminderung des Elektrodenabstands bis zu einem gewissen Werte stetig abnimmt, um — bei der Berührung — von diesem Werte plötzlich auf Null herabzusinken; das ist nur bei grösseren Drucken der Fall. Ist der Druck kleiner (Punkt Z), so vermindert sich die Spannung bei Näherung der Elektroden, um kurz vor der Berührung wieder zu wachsen (behinderte Entladung). Bei grösseren Drucken ist die Dicke der kathodischen Entladungsteile so klein, dass diese Erscheinung nicht mehr zu merken ist.

Man kann also, in erster Annäherung, die kleinsten, direkt abgelesenen Spannungswerte dem normalen Kathodenfallwerte gleichsetzen. Der kleinste der so abgelesenen Spannungswerte beträgt bei $p = ca$ 240 mm Hg nur 150 V.

Fig. 10 zeigt die V - l Kurven (p als Parameter), die aus den Spannungsdampfdruck-Charakteristiken (Fig. 2) berechnet wurden. Aus der Figur kann man durch Extrapolation auf $l = 0$ den Kathodenfallwert abschätzen. Es ergibt sich daraus, dass der Kathodenfall mit steigendem Dampfdruck stetig abnimmt.

In Fig. 11 sind die „extrapolierten“ (Fig. 10) mit den direkt „abgelesenen“ (Fig. 9, $l = 0$) Kathodenfallwerten zusammengestellt (\odot „extrapoliert“, \times „abgelesen“). Es ergibt sich eine genügende Übereinstimmung.

Ausser der Lampe mit Eisenanode wurde auch eine mit beiden Elektroden aus Quecksilber benutzt (Fig. 1, B). Einige der mit dieser Lampe erhaltenen Messresultate zeigt Fig. 12. Wir sehen daraus, dass der Umstand, dass in der ersten Lampe eine Eisenanode verwendet wurde, keinen wesentlichen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Entladung ausübt. Auch die Krümmung der positiven Säule ist ohne merklichen Einfluss.

Die Kurve II (Fig. 12) illustriert den Einfluss der Verunreinigung der Quecksilberdampfatosphäre durch fremde Gase (Luftbläschen).

Aus meinen Versuchen lässt sich auch für die Abhängigkeit des normalen Kathodenfalls von der Stromstärke folgendes entnehmen: bei $p = 100$ mm Hg und $J = 7$ mA erhält man durch Extrapolation auf $l = 0$ den Wert von ca 170 V; für 100 mA dagegen (bei demselben Druck) 190 V. Es ist aber nicht sicher, ob bei grösseren Stromstärken und kleineren Elektrodenabständen nicht eine Art „behinderter Entladung“ stattfindet, da das äussere Aussehen der Entladung sich dabei anders gestaltete (Fig. 3, E).

Prof. R e c z y ń s k i hat in seiner letzten Arbeit ²¹⁾ über Quecksilberbogenentladung gezeigt, dass der Spannungsabfall in der Nähe der Kathode mit dem Dampfdruck wächst. Meine Resultate für den Lichtbogen bei $J = 300$ mA sind in Fig. 13 dargestellt. Hier aber ist die Kurve $l = 0$, die ähnlich der Kurve $l = 0$ in der Fig. 9 gemessen wurde, vom Dampfdrucke unabhängig. Die Extrapolation auf $l = 0$ (Fig. 14, strichpunktiert) lässt jedoch erkennen, dass in der Nähe der Kathode ein Spannungsabfall liegt, welcher mit dem Quecksilberdampfdruck wächst. Warum die Spannung bei sehr kleinem Elektrodenabstand unabhängig vom Dampfdruck den Wert von ca 9 V behält, ist noch nicht klar, und erfordert weiterer Untersuchung.

Zusammenfassend sehen wir also, dass der normale Kathodenfall in der Quecksilberglimmentladung mit steigendem Dampfdrucke stetig abnimmt, dagegen im Bogen wächst. Es ist also wahrscheinlich, dass bei genügend hohen Drucken nur eine Form der Entladung existiert.

Meine Ergebnisse erklären auf eine einfache Weise die Resultate S e e l i g e r s ¹⁾ über den Übergang der Glimmentladung in die Bogenentladung (Quecksilberkathode in Stickstoff). In der genannten Arbeit war die Kathode zuerst normal, dann, bei Steigerung des Stromes, stieg die Klemmspannung (die ganze Kathode mit Glimmlicht bedeckt, anomaler Kathodenfall), um bald wieder zu sinken. War der Druck des Stickstoffs nicht zu niedrig (ca 100 mm Hg), so verminderte sich wieder die Bedeckung der Kathode, die Klemmspannung sank weiter, bis — infolge mangelnder Stabilität — plötzlich im Inneren der Bedeckung der viel kleinere unruhige Brennfleck, vom für den Lichtbogen typischen Aussehen, entstand. S e e l i g e r schliesst daraus: „Damit ist jedenfalls das Wesentliche, nämlich der Übergang der vollständigen anomalen Kathodenbedeckung in eine wiederum nur teilweise Bedeckung und dies wichtigste Anfangsstadium der Brennfleckentwicklung gegeben“.

Nach meinen Ergebnissen ist nun klar, dass dieses „wichtigste Anfangsstadium“ mit teilweiser Bedeckung eine normale Glimmentladungs-

kathode war, denn infolge der Steigerung des Quecksilberdampfdruckes in der Nähe der erwärmten Kathode vergrösserte sich die Stromdichte, die Bedeckung der Kathode zog sich zusammen, und die Kathode wurde wieder normal.

Die Verminderung der Klemmspannung war durch die Abnahme des normalen Kathodenfalls mit steigendem Dampfdrucke bedingt.

Auch die Resultate W a r b u r g s ¹⁴⁾ stehen in vollkommener Übereinstimmung mit meinen Ergebnissen, obwohl W a r b u r g aus ihnen ganz andere Schlüsse zieht. Seine Kathodenfallwerte (Quecksilberdampf, Quecksilber als Kathode) sind am Ende meiner Arbeit in einer Tabelle wiedergegeben. Es sind: t die Temperatur des Thermostaten, in welchem sich die Lampe befand, p der Dampfdruck, e Kathodenfall (mit der Sonde gemessen), $E - e$ Potentialdifferenz zwischen Sonde und Anode, I die Stromstärke in Mikroamp.; die Entfernung zwischen der Sonde und der Kathode betrug 22 mm, und zwischen der Sonde und Anode — 34 mm. Der systematische Fehler, den man bei den Sondenmessungen begeht, ist für unsere Zwecke nicht wesentlich, da es sich hier nicht um die absoluten Kathodenfallwerte, sondern nur um den „Gang“ der Resultate handelt.

In den ersten sieben Kolonnen sinkt nämlich der Kathodenfall (mit Ausnahme der 5-en Kolonne) von 353 bis 335 V, nur die zwei letzten zeigen eine aus meinen Ergebnissen leicht zu erklärende Abweichung. W a r b u r g selbst schreibt nämlich, dass der Kathodenfall in seinen Versuchen etwas zu hoch bemessen wurde, weil „der Raum zwischen Sonde und Kathode einen nicht unbedeutenden Teil der positiven Bahnstrecke enthält“. Für das Anwachsen des an der Säule zwischen Sonde und Kathode liegenden Potentialfalles bei Steigerung des Dampfdruckes lassen sich, nach der Inbetrachtung meiner Resultate, folgende zwei Gründe anführen: erstens, wächst der Säulengradient mit dem Dampfdrucke (das kann man auch den durch W a r b u r g zusammengestellten Daten entnehmen; für den in Kol. 7 angegebenen Druck von 5,1 mm ergibt sich ein Gradient von ca 31 V/cm, wogegen bei 14 mm Druck (Kol. 9) der Gradient ca 36 V/cm beträgt); zweitens, vergrössert sich die Länge der positiven Säule mit zunehmendem Dampfdruck (diese Arbeit, Fig. 3, A, B, C). W a r b u r g mass also eine Summe, deren ein Glied — der Potentialfall an der Säule — mit dem Dampfdruck zunahm, während der Wert des anderen — der des Kathodenfalls — abnahm. In den ersten 7 Kolonnen überwiegt der zweite Faktor, in den zwei letzten ist es umgekehrt.

II. *Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Lemberg.*

Eingegangen am 24. März 1931.

§ I. Wstęp.

I. Wśród zagadnień, dotyczących się rozładowań elektrycznych w gazach, na jedno z naczelných miejsc wysunął się w ostatnich czasach problem stosunku różnych form rozładowań do siebie; w pracy niniejszej w szczególności interesować nas będzie zagadnienie ciągłego przejścia formy zwanej rozładowaniem jarzącym (niemieckie Glimmentladung) w formę, noszącą nazwę łuku elektrycznego (niem. Bogenentladung).¹⁾

Pierwsze rezultaty w tej dziedzinie uzyskali Mackay i Ferguson²⁾; posługiwali się oni elektrodami wolframowymi w atmosferze wodoru, względnie azotu lub argonu i otrzymali t.zw. „zupełne charakterystyki”.

Przez charakterystykę rozładowania rozumiemy zależność funkcjonalną napięcia V leżącego na elektrodach od natężenia: $V = f(J)$; dodatek „zupełna” oznacza, że dana charakterystyka obejmuje dwie formy rozładowania — w danym wypadku rozładowanie jarzące i łuk, — że zatem zawiera przejście jednej formy w drugą. Przejście to może nie być ciągle, t. zn., że zmieniając w sposób ciągły jeden z parametrów np. natężenie, uzyskujemy, przy pewnej jego wartości, nieciągłą zmianę drugiego (napięcia), przyczem zachodzi przejście jednej formy w drugą.

Również wolframowymi elektrodami posługiwał się Seeliger,³⁾ który obserwował ciągle przejście rozładowania jarzącego w łuk w atmosferze wodoru o ciśnieniu 400 mm Hg. Z wykonanych równocześnie pomiarów temperatury katody — którą stanowiła kulka o średnicy 3 mm — wynika, że w dziedzinie przejścia jednej formy w drugą temperatura katody była wysoką (około 2000⁰ K).

O rozwoju łuku z rozładowania jarzącego traktuje również praca wykonana przez Seeligera wspólnie z J. Schmekelem,⁴⁾ w której katodą była rtęć, a jako gazu wypełniającego lampę użyto czystego azotu, względnie jednego z gazów szlachetnych. Przy użyciu wysokich sił elektromotorycznych (około 6500 V) udało się tym autorom zaobserwować następujące zjawisko: początkowo tylko część powierzchni katody pokryta była rozładowaniem, a spadek katodowy był normalny. *) Gdy w miarę wzrostu natężenia prądu całkowita powierzchnia katody została objęta rozładowaniem, napięcie leżące na elektrodach poczęło wzrastać, gdyż spadek katodowy stał się anormalny; wkrótce jednak napięcie poczęło spadać i — o ile ciśnienie gazu nie było zbyt niskie (około 100 mm Hg) — przy natężeniu prądu około 10 mA powierzchnia katody pokryta rozładowaniem poczęła się znów zmniejszać, aż w końcu, z powodu braku dostatecznej stabilizacji, na powierzchni katody wytworzyła

*) patrz niżej.

się nagle znacznie mniejsza plamka katodowa o typowym wyglądzie. Autorowie, opisując powyższe obserwacje, konkludują: „damit ist jedenfalls das wesentliche, nämlich der Übergang der vollständigen anomalen Kathodenbedeckung in eine wiederum nur teilweise Bedeckung und dies wichtigste Anfangsstadium der Brennfleckentwicklung gegeben”.

W pracy ogłoszonej później, Seeliger⁵⁾ na gruncie swoich dalszych badań nad łukiem twierdzi jednak, że forma łuku, jaka się wytworzyła w opisanym poprzednio doświadczeniu, nie odpowiada „zwyczajnemu” łukowi, lecz stanowi pewną nową, zagadkową w swoim mechanizmie formę łuku.

Najgruntowniejsze i najbardziej systematyczne badania nad ciągłym przejściem rozładowania jarzącego w łuk przeprowadził Wehrl^{6) 7)} Posługiwał się on również elektrodami wolframowymi (katodą był pręt o średnicy 1,7 mm zaokrąglony na końcu, lub kulka o średn. 1,81 mm osadzona na cienkim pręciku) w atmosferze azotu i stwierdził, że powyżej ciśnienia 181 mm Hg przejście jest zupełnie ciągłe, niezależnie od długości rozładowania; poniżej 104 mm Hg natomiast odbywa się w sposób nieciągły. Z przeprowadzonych przez niego pomiarów temperatury katody i spadku katodowego (sondą) wynika, że ze wzrostem natężenia prądu temperatura katody rośnie (do dwóch tysięcy kilkuset stopni Kelvina), a spadek zmniejsza się, dążąc od wysokich wartości w rozładowaniu jarzącym do niskich w łuku.

2. Rozważając zagadnienie ciągłego przejścia rozładowania jarzącego w łuk, musimy rozpatrzyć w pierwszym rzędzie zjawiska katodowe, gdyż tam tkwi źródło różnicy między obu formami. Sprawa teoretycznego ujęcia zjawisk, odgrywających się na katodzie i w jej najbliższym sąsiedztwie, napotyka dotychczas na nieprzezwyciężone trudności. Nie brak wprawdzie prób w tym kierunku; na szczególną uwagę zasługują zwłaszcza prace Comptona,⁸⁾ Wehrl⁹⁾ oraz Thomsona¹⁰⁾; wszystkie one jednak są oparte na dowolnych założeniach i daleko idących uproszczeniach, tak, że mogą być traktowane jedynie jako pierwsze próby ilościowego ujęcia zagadnienia. Z jednej strony bowiem brak nam dotychczas dostatecznych danych empirycznych, dotyczących mechanizmu zjawisk katodowych — wszak nie wiemy dotychczas nawet czy emisja elektronów z katody jest wynikiem oddziaływania czynników termicznych, czy też pozostaje w związku z silnym polem elektrycznym skupionym koło katody¹¹⁾ (spadek katodowy), — z drugiej zaś strony nasza dotychczasowa znajomość procesów elementarnych (mechanizm zderzeń, prawdopodobieństwo wzbudzenia względnie jonizacji przy zderzeniu etc.) jest jeszcze dziś zbyt znikoma, by móc już obecnie ująć teoretycznie te niewątpliwie bardzo skomplikowane zjawiska, jakie się odbywają na katodzie i w jej najbliższym otoczeniu.

Wysoki stopień komplikacji zjawisk zachodzących w rozładowaniach elektrycznych w gazach zawdzięcza w znacznej mierze swoje pochodzenie silnemu zażębieniu się we wzajemnym oddziaływaniu dwóch czynników: pola elektrycznego na cząstki elektrycznie naładowane i odwrotnie; jeżeli bowiem rozkład pola elektrycznego wyznacza i warunkuje ruch nośników elektryczności, to z drugiej strony każda cząstka elektrycznie naładowana wytwarza swoje własne pole elektryczne. Rezultat tego jest taki, że pole między elektrodami jest wynikiem superpozycji dwóch pól: zewnętrznego, oraz pola, wytworzonego przez nośniki elektryczności.

Można uważać za dostatecznie ugruntowane doświadczalnie mniemanie, że drugi z wymienionych czynników odgrywa rolę bardzo istotną, i że on właśnie jest odpowiedzialny za silny spadek napięcia skupiony około katody. Zdążające bowiem w kierunku pola elektrycznego jony dodatnie wytwarzają około katody nabój przestrzenny dodatni, który (według prawa P o i s s o n a) warunkuje powyższy spadek.

Jeżeli, w rozładowaniu jarzącym, nie cała powierzchnia katody pokryta jest warstewką świecąca, wtedy gęstość prądu na katodzie nie zależy (w pierwszym przybliżeniu) od natężenia prądu, a katoda nosi nazwę „normalnej”, spadek zaś napięcia około niej skupiony, „normalnego spadku katodowego”.

Otóż dotychczas panuje w literaturze naukowej pogląd, że normalny spadek katodowy jest dla danego układu metal — gaz wielkością stałą, niezależną od ciśnienia gazu i od natężenia prądu, o ile oczywiście prąd jest na tyle słaby, że nie rozżarza katody, wtedy bowiem termiczna emisja elektronowa obniża przestrzenny ładunek dodatni. Ponieważ cechą charakterystyczną rozładowania jarzącego jest jego wysoki — w porównaniu z lukiem — spadek katodowy, zatem, chcąc w sposób ciągły przejść od jednej formy do drugiej, należy spadek katodowy sprowadzić z wysokich wartości w rozładowaniu jarzącym — w sposób ciągły — do niskich wartości charakterystycznych dla łuku. W pracach W e h r l i⁶⁾ 7) i w pracy S e e l i g e r a³⁾ z wolframem w atmosferze wodoru, cel został osiągnięty właśnie przez doprowadzenie katody do żaru (prądem własnym). Przejście dokonywało się tu zatem przez zwiększanie prądu rozładowania.

W jednej z nowszych swoich prac G ü n t h e r s c h u l z e¹²⁾ stwierdził po raz pierwszy, używszy żelaznej katody (o 11 cm średnicy i 3 cm grubości), że normalny spadek katodowy może zależeć od ciśnienia gazu (używał gazów szlachetnych, powietrza, tlenu, azotu lub wodoru). Stwierdził on mianowicie, że ze zmniejszaniem się ciśnienia normalny spadek katodowy — mierzony metodą „przeszkodzonego rozładowania” (niem.

behinderte Entladung)¹³⁾ — wzrasta, że jednak ta dziedzina zmienności spadku leży głównie przy ciśnieniach rzędu 1 mm Hg i niższych; badania przeprowadzał G ü n t h e r s c h u l z e przeważnie w granicach kilku lub kilkunastu mm ciśnienia, a powyżej dwudziestukilku wogóle nie dochodził.

W pracy niniejszej, której przedmiotem było badanie rozładowań w atmosferze pary rtęci w zakresie ciśnień od kilku do kilkuset mm Hg stwierdziłem, że normalny spadek katodowy w rozładowaniu jarzącym w szerokich granicach zależy od ciśnienia; udało mi się doprowadzić napięcie leżące na elektrodach rozładowania do 150 woltów (przy ciśnieniu około 240 mm Hg), podczas gdy w tablicach umieszczonych w „Handbuch der Experimentalphysik” i „Handbuch der Physik”, oraz u S e e l i g e r a¹⁾ figuruje wartość 340 woltów jako wartość normalnego spadku katodowego dla pary rtęci i katody rtęciowej. Wartość ta zaczerpnięta jest z pracy W a r b u r g a, pochodzącej z r. 1890;¹⁴⁾ od tego czasu — o ile mi wiadomo — nikt tą kwestją się już nie zajmował.

Zależność spadku katodowego od ciśnienia otwiera pewne nowe perspektywy w badaniach przejścia rozładowania jarzącego w łuk. Ze wzrostem bowiem ciśnienia rośnie gęstość prądu, a zatem zmniejsza się — przy stałym natężeniu prądu — powierzchnia katody pokryta rozładowaniem. Powstaje zatem zagadnienie, czy, zachowując stałe natężenie prądu, nie uda się, zwiększając ciśnienie zmniejszyć spadku katodowego do wartości charakterystycznych dla łuku.

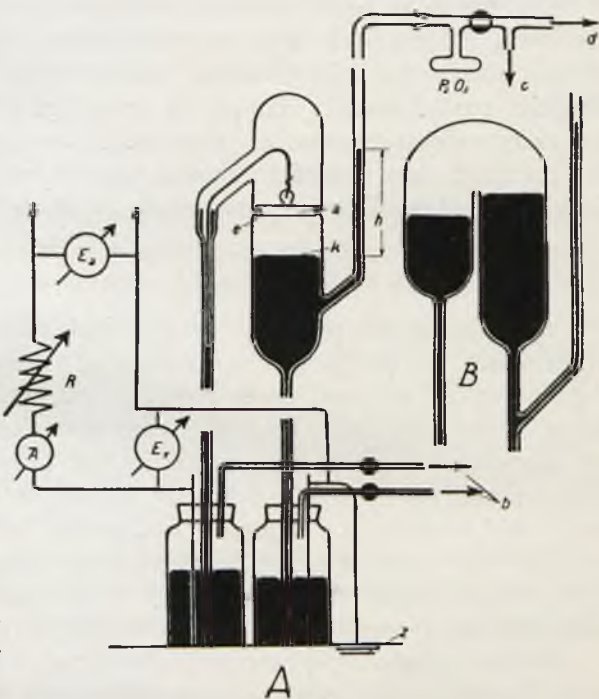
Do oceny wartości spadku katodowego najstosowniejszą z pośród istniejących metod wydawała się w zastosowaniu do moich pomiarów metoda zmiennej odległości elektrod, pochodząca od K i r k b y.¹⁵⁾ Opiera się ona na założeniu, że przy dostatecznie dużej odległości elektrod zmiana ich odległości pociąga za sobą tylko zmianę w długości zorzy, pozostaje natomiast bez wpływu na zjawiska zachodzące przy elektrodach, w szczególności zaś na rozkład pola elektrycznego w ich najbliższym sąsiedztwie. Metoda ta daje właściwie tylko sumę spadków na elektrodach; wyczerpującą dyskusję zawiera § 6.

Jako uboczny rezultat pomiarów uzyskałem wartości gradientu zorzy dodatniej dla pary rtęci przy różnych ciśnieniach i natężeniach prądu. (Dla takich właściwie pomiarów została ta metoda przez K i r k b y wypracowana i do takich zastosowana). Prac zajmujących się zależnością gradientu od ciśnienia, natężenia prądu, przekroju rury etc. istnieje dużo; są one wyczerpująco omówione we wspomnianym już Hb. d. Exp.-phys.,¹⁾ do którego też po dokładniejsze informacje czytelnika odsyłam.

§ 2. Opis aparatury.

Schemat aparatury użytej do pracy przedstawia rys. 1.

Jako źródło prądu stałego służyła przetwornica, mogąca dostarczać prądu o maksymalnym natężeniu $J=0,6$ A i o napięciu regulowanym w granicach od kilkuset do trzech tysięcy woltów. Napięcie na biegunach maszyny mierzyłem elektrostатыcznym woltomierzem E_2 (rys. 1); R oznacza opór stabilizacyjny, A amperomierz względnie miliamperomierz, E_1 również elektrostатыczny woltomierz o pojemności 80 cm, mierzący napięcie leżące na lampie. Ujemny biegun maszyny, katoda lampy, jedna spinka woltomierza, oraz jego osłona, były stale uziemione.



Rys. 1.

Lampa o średnicy 25 mm była zlutowana ze szkła siborowego i posiadała anodę żelazną, katodę zaś z rtęci, która była czyszczona przez przepuszczenie w stanie rozdrobnionym przez słup zakwaszonego roztworu azotanu rtęciowego, a następnie przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Ustalania odległości elektrod dokonywałem przez regulowanie ciśnienia powietrza w pomocniczym zbiorniku z rtęcią, łącząc go (b) bądź to z atmosferą, bądź też z próżnią; w rtęci tej zanurzony był drut żelazny stanowiący doprowadzenie prądu; drugi taki zbiornik (na rysunku lewy) służył tylko jako kontakt dla żelaznej anody. Prężność pary rtęci, ogrzewanej z zewnątrz małymi palnikami gazowymi, mierzyłem przy pomocy słupa rtęci h , który stanowił zarazem oddzielenie przestrzeni do rozładowań od reszty aparatury.

Do wytwarzania próżni wstępnej w aparaturze służyła pompa kapslowa G a e d e g o, próżnię wysoką natomiast uzyskiwałem przy użyciu pompy dyfuzyjnej (d); dla kontroli próżni posługiwałem się manometrem $Mc. L e o d a$ (c); pomiary podjąłem dopiero po uprzednim wygrzaniu

lampy z zewnątrz palnikiem Bunsena i paleniu przez pewien czas rozładowania jarzącego, pompując pompą dyfuzyjną, aż do uzyskania trwałego „Klebevacuum”.

Na rysunku naszkicowana jest również druga lampa (*B*) czysto rtęciowa, załączana i używana analogicznie do pierwszej. Ujemną jej stronę stanowiło zakrzywienie, niepozwalające na dokładny pomiar długości rozładowania; lampa ta była ogrzewana nasuniętym na nią piecykiem elektrycznym, co uniemożliwiało rzucenie obrazu na ekran, dla pomiaru jego długości; można było mierzyć tylko różnicę długości dwóch rozładowań, co dla pewnych celów wystarczało.

§ 3. Sposób przeprowadzania pomiarów.

Systematyczne pomiary przeprowadzałem w sposób następujący: ogrzewałem lampę powoli, utrzymując przy wzrastającej prężności stałą odległość elektrod przez regulację ciśnienia w pomocniczych zbiornikach; do pomiaru odległości elektrod służyła metalowa podziałka milimetrowa, umieszczona pionowo tuż koło lampy w ten sposób, by można było na niej równocześnie odczytać w milimetrach słupa rtęci prężność pary rtęci, panującą w lampie. Poczynając od małych prężności (kilka mm *Hg*) odczytywałem napięcie leżące na elektrodach, regulując uprzednio — o ile zaszła tego potrzeba — natężenie prądu, które podczas pomiarów utrzymywałem na stałej wysokości.

W ten sposób zdejmowałem charakterystykę $V = f(p)$, odległość l oraz natężenie $J = \text{constans}$; po dokonaniu jednej takiej serji pomiarów pozostawiałem lampę do ostygnięcia, poczem sprawdzałem próżnię i przystępowałem do następnej serji, zmieniając jeden z parametrów: l albo J ; w rezultacie uzyskałem szereg krzywych przedstawiających zależność napięcia od prężności, dla różnych l oraz J .

§ 4. Dokładność pomiarów.

Górna granica błędu w pomiarach odległości oraz prężności nie przekraczała 1 mm długości, względnie prężności pary rtęci, o ile rozładowanie paliło się spokojnie; przy wyższych prężnościach, czasem, z powodów bliżej mi nieznanych, rozładowanie paliło się niespokojnie, co pociągało za sobą wahania w prężności, a w związku z tem i w odległości elektrod; dokładność wtedy była mniejsza.

Napięcie mierzyłem z dokładnością do 1 wolta, z tem samym jednak zastrzeżeniem, które sformułowałem poprzednio.

Natężenie prądu było naogół łatwo utrzymać na stałej wysokości, a te drobne wahania, które miały miejsce, nie odgrywały praktycznie żadnej roli.

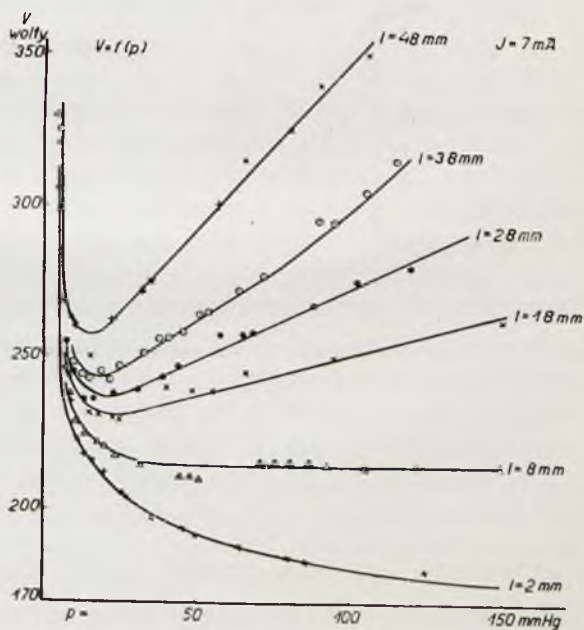
§ 5. Odtwarzalność rezultatów.

Celem zbadania odtwarzalności krzywych powtórzyłem kilka seryj pomiarów, przyczem okazało się, że odtwarzalność jest zadowalająca; duży wpływ na uzyskiwane rezultaty mają drobne zanieczyszczenia atmosfery pary rtęciowej przez przymieszki obcych gazów np. powietrza, co będzie omówione w § 6.

§ 6. Rezultaty pomiarów.

1. W tablicy I są zestawione rezultaty pomiarów zależności napięcia V na elektrodach od prężności p w granicach od kilku do stukilkudziesięciu mm Hg, przy natężeniu $J = 7$ mA, dla różnych długości rozładowania. Graficznie zależność powyższą przedstawia rys. 2. Przy prężnościach małych katoda była anormalna, to znaczy, że gęstość prądu zależną była od jego natężenia; już jednak przy prężności kilkunastu milimetrów Hg, tylko część powierzchni katody była pokryta warstewką świecąca, co oznacza, że katoda z anormalnej stawała się normalną; w miarę wzrostu prężności gęstość prądu rosła, warstewka katodowa skupiała się, zmniejszając swoją powierzchnię.

Ze wzrostem prężności zmieniał się również wygląd innych części rozładowania (rys. 3); części katodowe, początkowo dobrze wykształcone i wyraźnie od siebie przestrzennie oddzielone (A, B), zmniejszały swą długość, przy stałej zatem odległości elektrod długość zorzy rosła (l_z), równocześnie rozładowanie skupiało się coraz więcej w jedną świecąca nić rozplaszczającą się około katody w warstewkę katodową (D); przy wyższych prężnościach długość części katodowych była tak małą (C, D), że praktycznie można było długość zorzy przyjąć jako równą odległości elektrod, gdyby zorza przebiegała pionowo od anody do katody; w rzeczywistości jednak, przy większych odległościach elektrod, zorza niejedno-



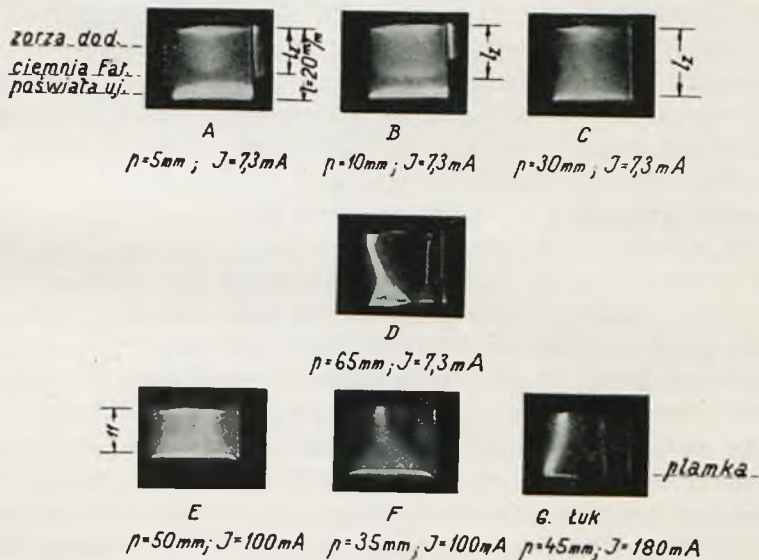
Rys. 2.

T a b l i c a 1.

$l = 48 \text{ mm}$		$l = 38 \text{ mm}$		$l = 28 \text{ mm}$		$l = 18 \text{ mm}$		$l = 8 \text{ mm}$		$l = 2 \text{ mm}$	
$p \text{ mm}$ Hg	$V \text{ woltów}$	$p \text{ mm}$ Hg	$V \text{ woltów}$	$p \text{ mm}$ Hg	$V \text{ woltów}$	$p \text{ mm}$ Hg	$V \text{ woltów}$	$p \text{ mm}$ Hg	$V \text{ woltów}$	$p \text{ mm}$ Hg	$V \text{ woltów}$
5	320	5	325	2	450	8	244	2	390	4	305
9	263	10	248	5	290	11	237	4	330	6	268
10	260	13	244	8	255	15	231	7	246	9	235
15	250	15	243	10	245	18	231	9	238	11	223
22	262	19	245	13	236	23	230	11	229	13	218
32	272	22	242	16	236	25	229	14	225	16	216
35	275	25	247	22	237	40	240	18	222	20	212
57	300	33	251	31	239	49	238	20	221	26	205
65	315	38	256	39	243	55	239	24	218	28	204
80	325	41	256	44	247	66	245	32	215	36	197
90	340	46	258	58	257	95	250	45	211	46	194
105	350	51	264	65	257	150	262	48	211	50	192
		54	265	68	258			51	210	64	188
		64	272	88	267			71	216	80	184
		72	277	102	275			73	215	86	183
		90	295	120	280			76	216	129	180
		95	295					81	216	150	175
		105	305					87	216		
		115	315					93	215		
								105	214		
								122	215		
								150	215		

krotnie biegła ukośnie przez przestrzeń do rozładowań (D), co powodowało oczywiście fakt, iż jej długość była większa od odległości elektrod; wynikały stąd pewne błędy w pomiarach napięcia — zawsze w kierunku zbyt wysokich napięć — gdyż długość rozładowania przyjmowałem zawsze jako równą odległości elektrod; wielkość popełnionych w ten sposób błędów wzrastała naogół ze wzrostem odległości elektrod, oraz gradientu zorzy $\frac{dV}{dl}$; w warunkach moich doświadczeń nie przekraczała ona jednak, w najniekorzystniejszych nawet warunkach, wartości kilku woltów.

Z przebiegu krzywych rys. 2 wynika następujący wniosek: ponieważ odstęp dwu sąsiednich krzywych — odpowiadający różnicy długości rozładowania równej 1 cm — wzrasta ze wzrostem prężności pary rtęci, zatem gradient zorzy $\frac{dV}{dl}$ przy stałym natężeniu wzrasta ze wzrostem ciśnienia.



Rys. 3.

Krzywa dolna odpowiada odległości elektrod $l = 2$ mm; ważnym jest, iż zachowuje ona przez cały swój przebieg charakter spadający, podczas gdy krzywe, odpowiadające większym odległościom, z początku spadają, poczem po przejściu przez minimum wzrastają. Już tu zatem nasuwa się przypuszczenie, że suma spadków napięcia skupionych koło katody i anody zależy od ciśnienia, a mianowicie zmniejsza się z jego wzrostem. Przebieg zatem krzywych rys. 2 wynikałby ze współdziałania dwóch czynników: 1. ze zmniejszania się spadku napięcia skupionego koło elektrod, oraz 2. ze wzrostu napięcia leżącego na zorzy; pierwszy z tych czynników działa w kierunku przeciwnym niż drugi; w przypadku krzywej $l = 2$ mm wpływ spadku napięcia na elektrodach przeważa, z powodu krótkości zorzy, nad wpływem wzrostu napięcia na zorzy, wskutek czego całkowite napięcie zmniejsza się ze wzrostem prężności. Przy większych odległościach natomiast zorza jest długa i spadek napięcia na elektrodach jest całkowicie maskowany wzrostem na zorzy.

Mówiłem tu o sumie spadków na elektrodach; składa się on ze spadku przy katodzie i przy anodzie. Pomiaru spadku anodowego dla

ręci, głównie w luku, przeprowadzone były przez różnych autorów; ¹⁶⁾ ¹⁷⁾ w ostatnich czasach — metodą kalorymetryczną — przeprowadzał takie pomiary J. K a w a. ¹⁸⁾ Prowadzą one wszystkie do wniosku, iż spadek anodowy nie przekracza kilku woltów; pomiary te jednak nie obejmują zależności spadku anodowego od prężności: jeżeli on zwiększa się ze wzrostem prężności, to, a fortiori, zmniejsza się spadek katodowy, gdyż suma się zmniejsza; pozostaje zatem do rozważenia ewentualność, czy spadek anodowy nie zmniejsza się i nie staje się ujemnym; to ostatnie przypuszczenie nie jest wykluczone, gdyż występowanie, w pewnych warunkach, ujemnych pól elektrycznych w rozładowaniach zostało niejednokrotnie stwierdzone; ¹⁹⁾ wydaje się ono jednak mało prawdopodobne. Z prawa P o i s s o n a wynika bowiem, że mogłoby tak być wtedy, gdyby około anody zgromadził się nabój przestrzenny dodatni; C o m p t o n ⁸⁾ oblicza, że w luku — w którym przecież mechanizm anodowy jest taki sam, jak w rozładowaniu jarzącem — zaledwie kilka tysięcznych całkowitego prądu zawdzięcza swe pochodzenie nośnikom dodatnim, prawie cały zatem prąd jest prądem elektronowym; jeżeli więc nawet jego obliczenia są przesadzone, to mimo tego można się spodziewać, że, jakkolwiek ruchliwość elektronów jest duża w porównaniu z ruchliwością jonów dodatnich, to jednak w każdym momencie czasu będzie około anody istniała dostatecznie gęsta chmura elektronów, by skompensować istniejący tam przestrzenny ładunek dodatni.

Najprawdopodobniejsze jest zatem przypuszczenie, że spadek anodowy, pozostając dodatnim, nie osiąga większych wartości, tak, że zmniejszanie się sumy napięć leżących na elektrodach tłumaczy się w pierwszym rzędzie zmniejszaniem się spadku przy katodzie.

Rezultaty pomiarów zależności napięcia od prężności dla większych prądów są zestawione w tablicach 2 i 3, oraz na rys. 4 i 5. Rys. 4 i tablica 2 odpowiadają natężeniu $J = 50$ mA, rys. 5 zaś oraz tablica 3 natężeniu $J = 100$ mA.

T a b l i c a 2.

$l = 18$ mm		$l = 18$ mm		$l = 8$ mm		$l = 2$ mm	
p mm Hg	V woltów	p mm Hg	V woltów	p mm Hg	V woltów	p mm Hg	V woltów
18	295	20	270	20	285	17	273
25	250	31	239	30	245	22	240
29	245	37	233	38	234	26	227
36	237	39	232	41	222	30	218
39	235	47	230	40	222	34	215

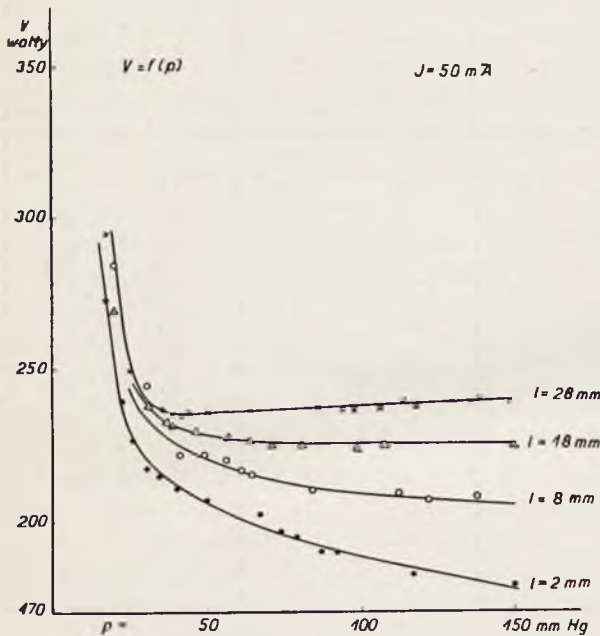
Tablica 2 (dokończenie).

$l = 28 \text{ mm}$		$l = 18 \text{ mm}$		$l = 8 \text{ mm}$		$l = 2 \text{ mm}$	
$\rho \text{ mm Hg}$	$V \text{ woltów}$	$\rho \text{ mm Hg}$	$V \text{ woltów}$	$\rho \text{ mm Hg}$	$V \text{ woltów}$	$\rho \text{ mm Hg}$	$V \text{ woltów}$
42	235	57	228	56	220	40	211
44	236	64	227	61	217	50	207
50	236	71	225	64	215	67	202
64	237	81	225	84	210	74	197
86	237	98	224	112	209	79	195
94	236	108	225	122	207	87	190
98	236	150	225	138	208	92	190
106	237					117	182
114	239					150	178
118	237						
130	239						
136	239						
139	240						
148	239						

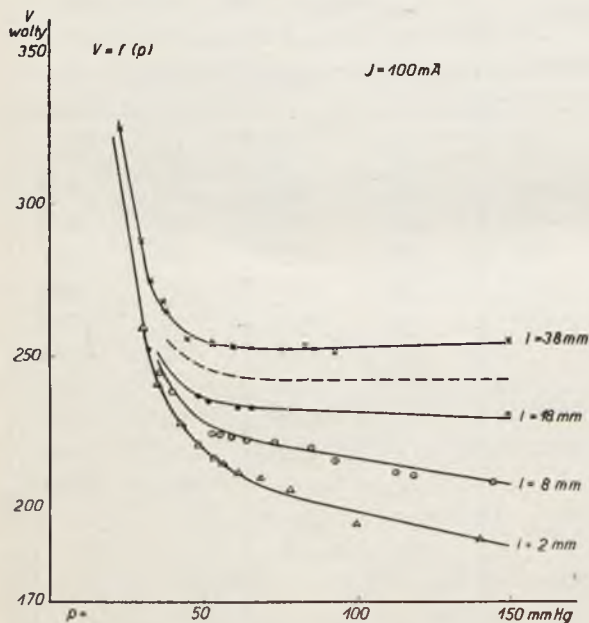
Tablica 3.

$l = 38 \text{ mm}$		$l = 18 \text{ mm}$		$l = 8 \text{ mm}$		$l = 2 \text{ mm}$	
$\rho \text{ mm Hg}$	$V \text{ woltów}$	$\rho \text{ mm Hg}$	$V \text{ woltów}$	$\rho \text{ mm Hg}$	$V \text{ woltów}$	$\rho \text{ mm Hg}$	$V \text{ woltów}$
23	325	32	252	36	245	30	260
30	288	48	237	40	239	35	242
33	275	51	235	53	225	42	228
37	268	61	233	55	225	48	221
38	265	66	233	59	224	53	217
45	256	150	230	64	223	56	215
53	254			73	222	61	212
60	253			85	220	68	210
66	253			93	216	78	206
76	252			113	212	100	195
78	252			119	211	140	190
83	253			145	209		
86	252			155	208		
93	251						
150	255						

Charakter krzywych jest podobny do omówionych poprzednio,



Rys. 4.



Rys. 5.

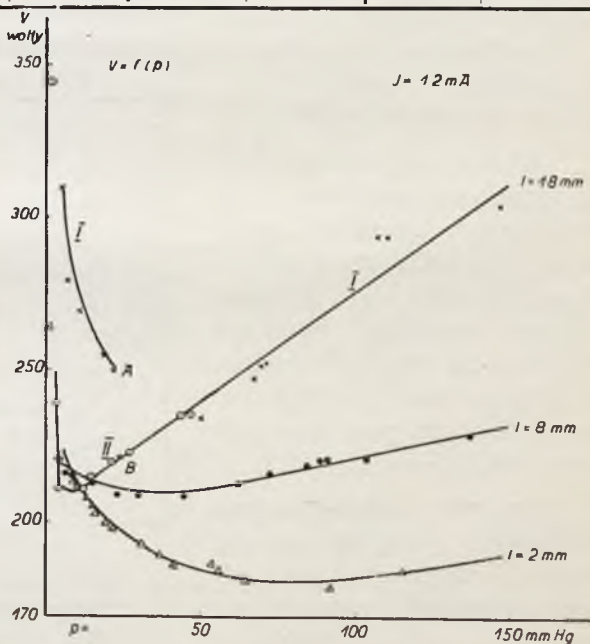
leżą one jednak w dziedzinie większych ciśnień „gęściej” niż poprzednie, co wskazuje na istnienie zależności gradientu zorzy od natężenia prądu. Napięcie, odpowiadające odległości $l = 2 \text{ mm}$, i tu wciąż zmniejsza się ze wzrostem prężności, z powodu jednak dużego w porównaniu z poprzednim natężenia prądu, katoda dopiero przy kilkudziesięciu mm Hg stawała się normalną. Przy natężeniu 100 mA rozładowanie jarzące, przy ciśnieniach przekraczających 100 mm Hg , częstokroć samorzutnie przechodziło w łuk, czemu towarzyszył nieznaczny wzrost natężenia prądu i silny spadek napięcia.

Pomiary przy prądach rzędu jednego mA są zestawione na rys. 6, oraz w tabelicy 4. Praca w tej dziedzinie natężeń była bardzo utrudniona; przy prężnościach wysokich rozładowanie paliło się niespokojnie, przy niskich natomiast, odtwarzalność rezultatów pozostawiała nieco do życzenia. Krzywe oznaczone symbolami I (krzyżyki) i II (kółka) odpowiadają obie tej samej odległości elektrod, dopiero jednak od

Tablica 4

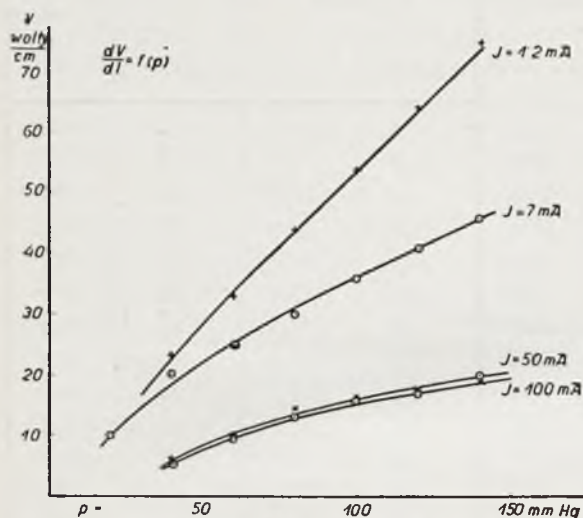
$l = 18 \text{ mm}$		$l = 18 \text{ mm}$		$l = 8 \text{ mm}$		$l = 2 \text{ mm}$	
$p \text{ mm Hg}$	$V \text{ woltów}$	$p \text{ mm Hg}$	$V \text{ woltów}$	$p \text{ mm Hg}$	$V \text{ woltów}$	$p \text{ mm Hg}$	$V \text{ woltów}$
5	305	I	345	4	222	I	265
7	280	3	240	7	217	5	222
II	270	4	212	9	216	9	214
19	255	8	208	15	214	10	213
22	250	12	212	23	210	13	209
24	220	15	216	30	210	15	206
50	235	21	221	45	210	16	204
68	248	27	224	63	214	19	201
70	252	44	236	73	217	21	200
71	253	47	237	85	220	31	194
108	295			90	222	37	190
III	295			91	222	41	187
148	305			104	222	54	187
				138	230	56	185
						65	182
						92	180
						116	185

prężności dwudziestu kilku mm Hg przebieg ich jest zgodny; krzywa I przedstawia najprawdopodobniej inną formę rozładowania, która w punkcie A, w sposób nieciągły, przeszła w „zwyczajną”, podczas gdy w przypadku krzywej II od samego początku rozwinęła się forma trwała i w warunkach wyższych prężności. Przeskok w punkcie A (do punktu B) zależał — być może — od użycia innej siły elektromotorycznej w przypadku krzywej I, gdyż jak wykazał K a u f m a n n²⁰⁾,



Rys. 6.

trwałość pewnej formy rozładowania zależną jest od wartości siły elektromotorycznej, tak że postać nietrwała w pewnych warunkach może



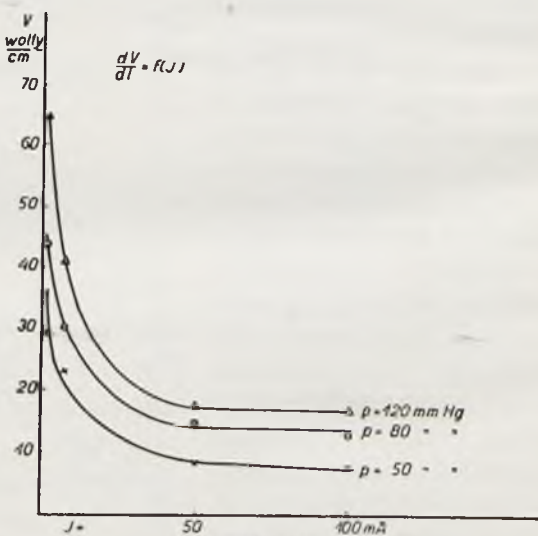
Rys. 7.

dzi, że dla małych natężeń gradient zorzy osiąga przy większych prędkościach duże wartości.

Zależność gradientu od prędkości przy stałym natężeniu J , oraz od natężenia J przy stałej prędkości p , obliczoną na podstawie dotychczas omówionych pomiarów przedstawiają rys. 7 i 8.

Wszystkie pomiary, które dotychczas omówiłem, były wykonane w granicach prędkości od kilku do stukilkudziesięciu mm Hg. Omówię obecnie rezultaty uzyskane w dziedzinie wyższych prędkości przy natężeniu prądu $J = 10 \text{ mA}$; do tych pomiarów odnoszą się tablica 5 i rys. 9.

Krzywe odpowiadające większym odległościom są tylko kontynuacją poprzed-



Rys. 8.

nich i zasadniczo nowych rezultatów nie przynoszą. Nową jest natomiast krzywa oznaczona symbolem $l = 0$. Na rysunku zaznaczone są krzy-

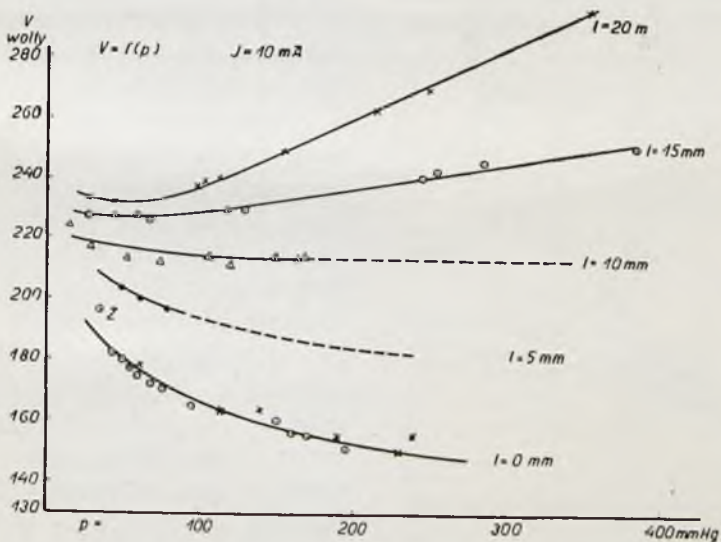
być trwałą, jeżeli użyjemy odpowiednio wysokiej siły elektromotorycznej, i oczywiście odpowiedniego oporu stabilizacyjnego. Dla zagadnienia, któremu poświęcona jest praca niniejsza, najważniejsze są jednak te rezultaty, które odnoszą się do wysokich prędkości, a w tej dziedzinie nieodtworzalności nie zauważyłem. Ciekawym jest, że tu i krzywa odpowiadająca $l = 2 \text{ mm}$ po przejściu przez minimum znowu wzrasta, co dowo-

Tablica 5.

$l = 20 \text{ mm}$		$l = 15 \text{ mm}$		$l = 10 \text{ mm}$		$l = 5 \text{ mm}$		$l = 0 \text{ mm}$		$l = 0 \text{ mm}$	
$\rho \text{ mm Hg}$	$V \text{ woltów}$	$\rho \text{ mm Hg}$	$V \text{ woltów}$	$\rho \text{ mm Hg}$	$V \text{ woltów}$	$\rho \text{ mm Hg}$	$V \text{ woltów}$	$\rho \text{ mm Hg}$	$V \text{ woltów}$	$\rho \text{ mm Hg}$	$V \text{ woltów}$
28	233	24	227	15	224	50	203	60	178	35	196
45	232	45	227	30	217	62	200	115	163	43	182
50	231	60	227	53	213	80	197	140	164	50	180
99	237	67	225	75	212			190	155	55	177
103	239	118	229	106	214			230	150	60	175
113	240	130	229	122	210			240	155	68	172
155	249	245	240	150	214					75	170
215	262	255	242	164	213					95	165
250	269	285	245	168	214					150	160
355	295	385	250							160	156
										170	155
										195	151

żykami i kółkami rezultaty dwóch seryj pomiarów, gdyż, ze względu na ważność uzyskanych tu wyników, pomiary przeprowadzałem dwukrotnie.

Wykonywałem je w następujący sposób: zmniejszając powoli odległość elektrod przez ostrożne studzenie lampy, obserwowałem napięcie na elektrodach; okazało się, że w miarę zmniejszania się odległości elek-



Rys. 9.

tród napięcie zmniejszało się, aż do momentu kontaktu; notowałem właśnie napięcie tuż przed kontaktem elektrod i te właśnie wartości stanowią punkty wspomnianej krzywej.

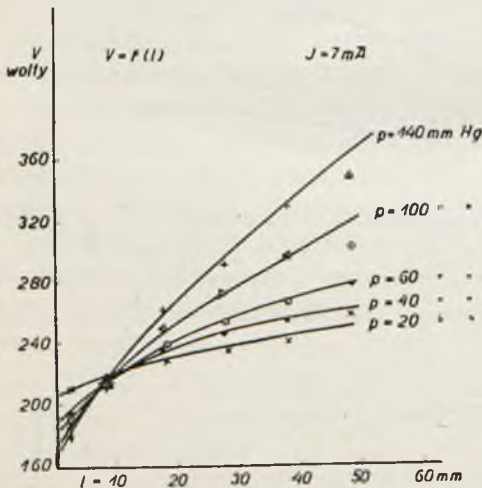
Zjawisko przebiegało jednak w sposób opisany tylko przy większych prężnościach; przy mniejszych było inaczej (punkt Z): początkowo zmniejszaniu się długości rozładowania towarzyszył spadek napięcia, przed momentem kontaktu jednak napięcie znowu wzrastało; tłumaczy się to w ten sposób, że przy mniejszych prężnościach i bardzo małych odległościach miało miejsce t. zw. „rozładowanie przeszkodzone” (niem.: behinderte Entladung), ponieważ części katodowe rozładowania nie mogły się wykształcić. Przy większych prężnościach zjawisko to nie występowało, gdyż — jak o tem mówiłem już poprzednio — ze wzrostem prężności zmniejszała się długość części katodowych rozładowania, wtedy zatem strefa, w której należało umieścić anodę, by rozładowanie stało się „przeszkodzonym”, była tak krótka, że praktycznie nie dała się oddzielić od strefy, w której zachodził już kontakt elektrod.

Otóż przyjmując, że długość zorzy równała się zeru, można odczytane napięcia uważać za sumę spadków przy elektrodach, względnie, w pierwszym przybliżeniu, za spadek napięcia przy katodzie; jak widać z tablicy i z wykresu, najniższa wartość napięcia do jakiej udało mi się na tej drodze dojść wynosi 150 woltów dla prężności 230 mm Hg.

Prócz sposobu powyższego, sposobu bezpośredniego pomiaru, zastępuję dla oszacowania sumy spadków napięcia na elektrodach metodę ekstrapolacji na podstawie krzywych omówionych poprzednio, a przedstawionych na rys. 2. Odnoszą się one do natężenia 7 mA, ta drobna jednak różnica jest bez znaczenia, gdyż, według dotychczasowych badań,

zależność sumy spadków od natężenia nie jest wybitna (patrz niżej).

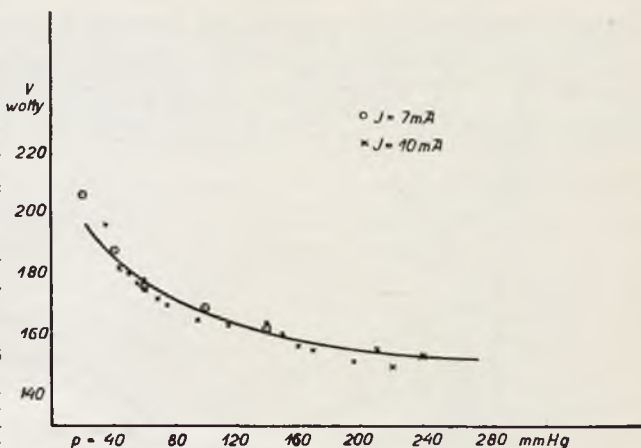
Otóż krzywe z rys. 2 pozwalają na wykreślenie zależności $V = f(l)$, przyczem prężność p jest parametrem zmiennym; przedstawia to rys. 10. Pomiary były robione dla długości $l = 2, 8, 18, 28, 38, 48$ mm, a zatem ekstrapolacja do zera nie przedstawia się zbyt ryzykownie, zwłaszcza, że „zagęszczenie” pomiarów jest właśnie największe dla małych odległości; jak z rysunku wynika, po odrzuceniu napięcia leżącego na zorzy, na sumę spadków napięcia leżącego na elektro-



Rys. 10.

dach uzyskujemy wartości zmniejszające się ze wzrostem ciśnienia.

Jest oczywiście interesującym porównać rezultaty uzyskane drogą bezpośredniego odczytu z uzyskanymi ekstrapolacyjnie; zestawienie obu seryj wartości zawiera wykres na rys. 11; krzyżkami zaznaczono wartości z ekstrapolacji, kółkami z bezpośredniego pomiaru; jak widać, zgodność rezultatów jest wcale zadowalająca.



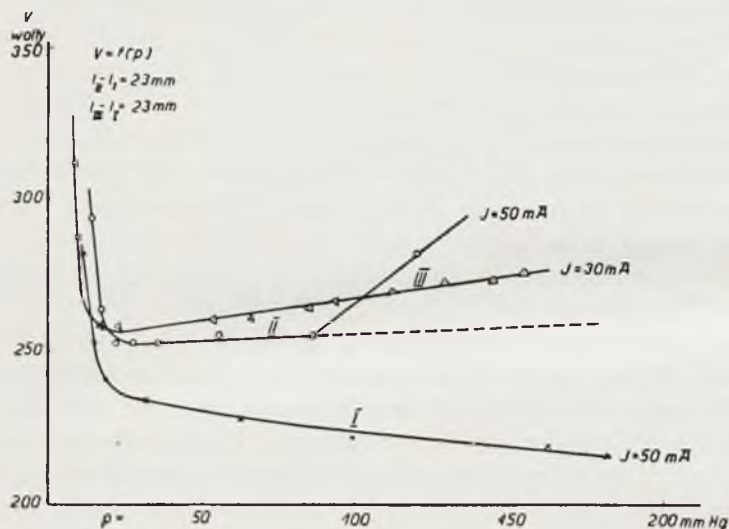
Rys. 11.

2. Rys. 12 oraz tablica 6 przedstawiają niektóre rezultaty pomiarów dokonanych w lampie B (rys. 1); są to krzywe przedstawiające zależność napięcia od prężności, a mianowicie: krzywe I i II odnoszą się do natężenia $J = 50$ mA, krzywa zaś III do natężenia $J = 30$ mA;

Tablica 6.

Krzywa I		Krzywa II		Krzywa III	
p mm Hg	V woltów	p mm Hg	V woltów	p mm Hg	V woltów
8	348	10	354	7	384
11	282	14	294	8	336
15	252	17	264	9	312
19	240	22	252	10	288
33	234	28	252	17	258
63	228	36	252	23	258
100	222	56	255	54	261
163	219	86	255	66	261
183	216	120	282	70	264
				86	264
				94	267
				113	270
				130	273
				146	273
				155	276

długość rozładowania w przypadku krzywej I wynosiła kilka milimetrów; wartości tej z powodu zakrzywienia lampy dokładnie zmierzyć nie mogłem; krzywe II i III odpowiadają dłuższym rozładowaniom, a mianowicie różnice długości $l_{II} - l_I$ oraz $l_{III} - l_I$ wynosiły 23 mm.



Rys. 12.

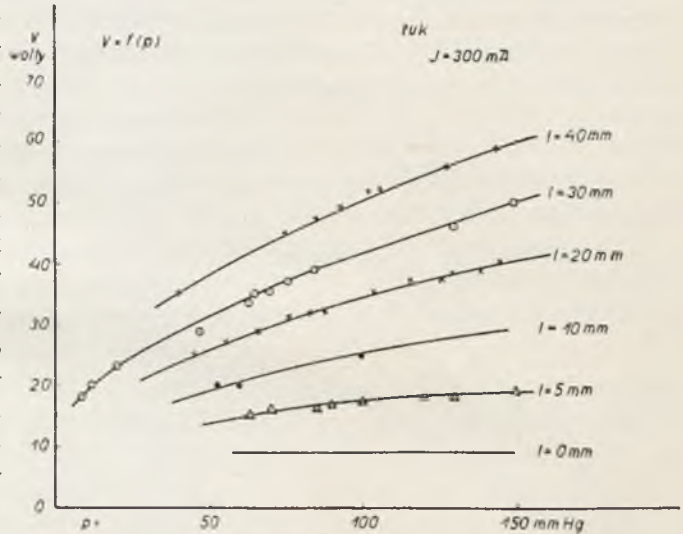
Charakter ogólny krzywych jest taki sam jak krzywych omówionych dotychczas; można stąd wnosić, że zakrzywienie rozładowania, oraz okoliczność, że jedna z lamp posiadała obie elektrody rtęciowe, druga zaś katodę rtęciową a anodę żelazną, nie stanowią czynników istotnych, decydujących o charakterze zjawiska.

Krzywa II ilustruje wpływ, jaki wywierają na napięcie zanieczyszczenia przestrzeni rozładowań obcymi gazami. Raptowny wzrost napięcia, przy prężności około 90 mm Hg, był najprawdopodobniej wynikiem dostania się bańki powietrza do lampy podczas rozładowania. Po skończonym pomiarze stwierdziłem w aparaturze ciśnienie rzędu kilkudziesięciu tysięcznych mm Hg, a ponieważ gaz ten zajmował poprzednio znacznie mniejszą objętość, zatem jego ciśnienie w lampie podczas palenia było conajmniej kilkakrotnie wyższe.

3. Co się tyczy zależności sumy spadków od natężenia, to z moich pomiarów wynikają następujące dane: dla $J = 7 \text{ mA}$ i $p = 100 \text{ mm Hg}$, z ekstrapolacji wypada wartość 170 woltów; analogiczna ekstrapolacja, przeprowadzona dla $J = 100 \text{ mA}$ (przy tem samym ciśnieniu) daje wartość około 190 woltów. Nie jest jednak wykluczone, że przy tem natężeniu zachodził, przy odległości elektrod $l = 2 \text{ mm}$, pewien rodzaj „przeszkodzonego” rozładowania, gdyż wtedy wygląd zewnętrzny rozładowania

ulegał pewnej zmianie (rys. 3, E). Gdyby tak było istotnie, w takim razie wartość sumy spadków mogłaby być niższą niż 190 woltów. Rozstrzygnięcie tej kwestji wymaga dalszych badań.

4. Prof. R e c z y Ń s k i w ostatniej swojej pracy²¹⁾ nad łukiem rtęciowym, zbadał łuk w szerokich granicach prężności i natężeń prądu; jednym z rezultatów jego pracy jest stwierdzenie, że w łuku rtęciowym spadek napięcia, skupiony około katody, zależy od prężności, a mianowicie wzrasta, w przybliżeniu linjowo, ze wzrostem prężności pary rtęci.



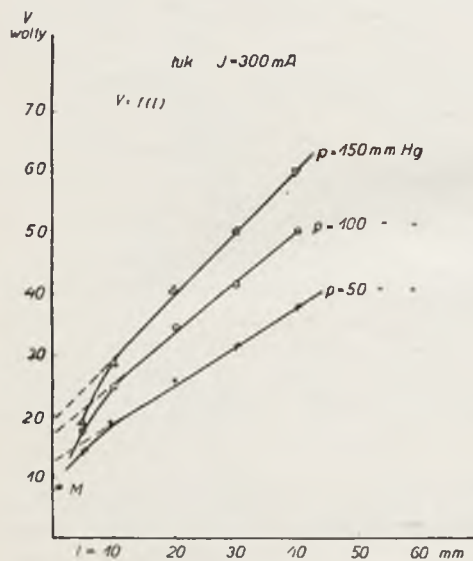
Kilka pomiarów wykonanych przezemnie dla jednego natężenia prądu $J = 300$ mA przedstawia rys. 13 oraz tablica 7.

Tablica 7.

$l = 40$ mm		$l = 30$ mm		$l = 20$ mm		$l = 10$ mm		$l = 5$ mm	
p mm Hg	V woltów	p mm Hg	V woltów	p mm Hg	V woltów	p mm Hg	V woltów	p mm Hg	V woltów
40	35	8	18	45	25	53	20	63	15
75	45	12	20	55	27	60	20	70	16
85	47	20	23	67	29	100	25	85	16
93	49	47	29	76	31			90	17
102	52	63	33.5	82	32			100	17
106	52	65	35	87	32			120	18
128	56	70	35.5	103	35			130	18
144	59	76	37	115	37			150	19
		85	39	125	37				
		130	46	130	38				
		150	50	138	38				
				138	39				
				145	40				

Widocznym jest, że ze wzrostem prężności napięcie na elektrodach rośnie, przy dużych jednak natężeniach prądu gradient zorzy wzrasta powoli, a zatem sąsiednie krzywe są do siebie prawie równoległe.

Krzywa oznaczona symbolem $l = 0$ jest odpowiednikiem analogicznej krzywej z badań nad rozładowaniami jarzącymi; tu jednak napięcie tuż przed kontaktem okazało się niezależne od ciśnienia, krzywa przebiega zatem równoległe do osi prężności; wyjaśnienie tego faktu wymaga dalszych badań. Jest on — być może — w związku z rozładowaniem przeszkodzonem.



Rys. 14.

W celu oszacowania spadku napięcia około katody można i tu posłużyć się ekstrapolacją podobnie jak przy rozładowaniach jarzących. Krzywe $V = f(l)$ zestawione są na rys. 14. Ekstrapolacja do zera odległości elektrod, przeprowadzona przy uwzględnieniu pomiarów odpowiadających większym odległościom z pominięciem $l = 5$ oraz $l = 0$ prowadzi do wniosku, że około katody skupiony jest spadek napięcia wzrastający ze wzrostem prężności; jaki jest rozkład tego spadku napięcia w przestrzeni rozładowań, to sprawa na razie niewyświetlona.

§ 7. Omówienie wyników i porównanie z rezultatami innych autorów.

W związku z postawionem we wstępie do pracy zagadnieniem ciągłego przejścia rozładowania jarzącego przy wysokich prężnościach w łuku, doświadczenie dotychczasowe dało następujące wyniki: ze wzrostem prężności pary rtęci — temperatura zewnętrznie ogrzewanej katody była przez cały czas na tyle niską, że emisja termoelektronowa nie mogła odgrywać roli — spadek napięcia skupiony około katody w rozładowaniu jarzącym zmniejsza się, w łuku zaś wzrasta; można zatem przypuszczać, że przy użyciu dostatecznie wysokiego ciśnienia oba spadki zrównają się; powyżej zatem pewnego ciśnienia, które możnaby nazwać ciśnieniem krytycznym, a które zapewne będzie zależało od natężenia prądu, będzie istniała, przy danym natężeniu, już tylko jedna forma rozładowania.

Tymczasem jednak realizacja owych wysokich pręžnośc napotyka na duże trudności techniczne; ostateczne rozstrzygnięcie tego zagadnienia przyniosą dopiero przyszłe badania.

W świetle wyników pracy niniejszej w prosty sposób wyjaśnić się daje omówiona we wstępie praca Seeliger a i J. Schmekela.⁴⁾ Z wzrostem natężenia prądu katoda, początkowo normalna, później anormalna, stała się w dalszym ciągu znowu normalną, na skutek wzrostu gęstości prądu, spowodowanego zwiększeniem się prężności pary rtęci w okolicy rozgrzanej katody. Seeliger, pisząc, że częściowe pokrycie katody warstewką świecąca stanowi najważniejsze początkowe stadium rozwoju plamki, nie uważał tego stadium za normalną katodę rozładowania jarzącego, gdyż napięcie na elektrodach wciąż się zmniejszało, a Seeliger pozostawał pod sugestją przyjętego dotychczas w literaturze naukowej mniemania, że normalny spadek katodowy jest wielkością stałą od prężności pary niezależną.

Rezultaty pracy Warburga,¹⁴⁾ której cel stanowiły pomiary normalnego spadku katodowego w rozładowaniu jarzącem, są również zupełnie zgodne z wynikami pracy niniejszej, jakkolwiek Warburg interpretował je odmiennie.

Mierzył on normalny spadek katodowy w parze rtęci, w lampie, w której katodę stanowiła również rtęć; posługiwał się wprawdzie przytem sondą elektrostatyczną, a zatem metoda jego pomiarów nie wytrzymuje ostrza dzisiejszej krytyki, jednak wartości które otrzymał z pomiarów spadku przy kilku ciśnieniach zawierają w sobie tylko pewien błąd systematyczny, natomiast „kierunek” rezultatów pozostaje niezmienny; a w danym wypadku nie chodzi o wartości bezwzględne. Oto wyniki jego pomiarów:

<i>t</i>	154 ⁰	156	160	160	161	162	164	190	192
<i>p</i>	3.5	3.7	4.4	4.4	4.6	4.7	5.1	13.1	14.0
<i>e</i>	352	348	341	338	344	337	335	337	344
<i>E-e</i>	—	110	103	103	87	97	105	115	123
<i>I</i>	630	192	650	362	277	288	362	630	555

t oznacza temperaturę termostatu, w którym umieszczona była lampa, *p* prężność pary nasyconej rtęci, *e* normalny spadek katodowy, *E-e* różnicę potencjałów między anodą a sondą, nakoniec *I* natężenie prądu w mikroamperach. Odległość anody od sondy wynosiła 34 mm, sondy zaś od katody 22 mm.

Jak wynika z pierwszych siedmiu kolumn tablicy spadek katodowy systematycznie (z wyjątkiem jednego pomiaru) zmniejsza się od 352 do 335 woltów; kolumny 8 i zwłaszcza 9 wykazują odchylenia, które w prosty sposób można wyjaśnić. Otóż W a r b u r g sam w swojej pracy stwierdza, że wartości spadku muszą być w rzeczywistości nieco mniejsze, gdyż przestrzeń między sondą a katodą zawierała nie dającą się pominąć („nicht unbedeutenden”) część zorzy dodatniej. Z moich pomiarów wynika natomiast, po pierwsze, że wartość gradientu zorzy rośnie ze wzrostem ciśnienia (z danych W a r b u r g a wynika również, że w przypadku ciśnienia 5,1 mm Hg — kol. 7 — gradient wynosił około 31 woltów/cm, przy ciśnieniu 14 mm Hg natomiast — kol. 9 — około 36 woltów/cm); powtórę, że długość zorzy rośnie ze wzrostem ciśnienia (patrz moje fotografie rozładowania, rys. 3, A, B, C).

Jak z tego wynika, W a r b u r g mierzył napięcie, będące sumą dwóch napięć: napięcia, leżącego na części zorzy dodatniej, rosnącego ze wzrostem prężności, oraz właściwego spadku katodowego, malejącego ze wzrostem ciśnienia. W pierwszych siedmiu kolumnach czynnik drugi dominował na pierwszym, w dwu ostatnich było odwrotnie.

§ 8. Streszczenie wyników.

1. W rozładowaniu jarzącym (Glimmentladung) w parze rtęciowej, normalny spadek katodowy nie jest wielkością stałą — jak dotychczas mniemano — lecz zależy od orężności pary; stwierdzono mianowicie, że dla natężenia prądu $J = 7$ mA, przy ciśnieniu $p = 20$ mm Hg wartość spadku wynosi około 200 woltów, podczas gdy dla $J = 10$ mA i $p = 240$ mm Hg znaleziono około 150 woltów; według pomiarów W a r b u r g a, przy ciśnieniu kilku (około 4) mm Hg i natężeniu $J =$ około 0,5 mA, wartość normalnego spadku katodowego wynosi około 340 woltów.

2. Odnośnie do zależności spadku katodowego od natężenia ekstrapolacyjnie znaleziono przy ciśnieniu 100 mm Hg dla $J = 7$ mA spadek około 170 woltów; dla $J = 100$ mA natomiast około 190 woltów.

3. Gradient zorzy $\frac{dV}{dl}$ w parze rtęci wzrasta przy stałym natężeniu prądu ze wzrostem prężności pary, natomiast

4. przy stałej prężności zmniejsza się ze wzrostem natężenia prądu.

5. Drobne zanieczyszczenia atmosfery pary rtęciowej obcymi gazami (powietrzem) mają wielki wpływ na przebieg charakterystyki $V = f(p)$.

6. Wobec faktu, że w łuku rtęciowym spadek napięcia przy katodzie wzrasta ze wzrostem prężności, prawdopodobnym jest, że przy wysokich prężnościach różnica między rozładowaniem jarzącym a łukiem zanika.

Praca niniejsza została wykonana w II-gim Zakładzie Fizycznym Politechniki Lwowskiej pod kierunkiem Prof. Cz. R e c z y ń s k i e g o. Za życzliwą opiekę nad pracą, oraz zainteresowanie z jakim śledził jej postępy, składam Mu na tem miejscu serdeczne podziękowanie.

II. Zakład Fizyki Politechniki Lwowskiej.

WYKAZ LITERATURY.

1. Handbuch der Experimentalphysik, t. 13, Lipsk, 1929. Handbuch der Physik, t. 14, Berlin, 1927. Rudolf Seeliger, Einführung in die Physik der Gasentladungen, Lipsk, 1927.
2. E. M. J. Mackay i C. V. Ferguson, Journ. Frankl. Inst. 187, 209, 1916.
3. R. Seeliger, Phys. ZS. 27, 22, 1926.
4. R. Seeliger i J. Schmickel, Phys. ZS. 27, 736, 1926.
5. R. Seeliger i H. Schmick, Phys. ZS. 28, 605, 1927.
6. M. Wehrli, ZS. f. Phys. 44, 301, 1927.
7. M. Wehrli, Helv. Phys. Acta, 1, 323, 1928.
8. K. T. Compton, Phys. Rev. 27, 266, 1923. K. T. Compton, i P. M. Morse, Phys. Rev. 30, 305, 1927.
9. M. Wehrli, Helv. Phys. Acta, 1, 247, 1928 i 3, 186, 1930.
10. J. J. Thomson, Phil. Mag. 8, 4, 1929, i 8, 393, 1929.
11. S. S. Mackeown, Phys. Rev. 34, 611, 1929.
12. A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. 49, 473, 1928.
13. W. Dällenbach, Phys. ZS. 26, 483, 1925.
14. E. Warburg, Wied. Ann. 37, 545, 1887 i 40, 1, 1890.
15. P. J. Kirkby, Phil. Mag. 15, 559, 1908.
16. J. Stark, Cz. Reczyński, A. Schaposchnikoff, Ann. d. Phys. 18, 213, 1905.
17. H. Schuler, ZS. f. Phys. 14, 32, 1923.
18. J. Kawa, Spraw. i Pr. P. T. F. 4, 27, 1929.
19. K. T. Compton, L. A. Turner, W. H. McCurdy, Phys. Rev. 24, 597, 1924.
20. W. Kaufmann, Ann. d. Phys. 2, 158, 1905.
21. Cz. Reczyński, Spraw. i Pr. P. T. F., V, 287, 1931.

Rękopis otrzymany dn. 24 marca 1931.