Marja Moraczewska.

O widmie absorpcyjnem pary selenu.

Über das Absorptionsspektrum des Selendampfes.

Zusammenfassung.

Wie bekannt, wurde das Absorptionsspektrum des *Se*-Dampfes von B. Rosen[1]) 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 langwelligen 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 abschattierten 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 = const. (gemeinsamer Anfangszustand n, verschiedene Endzustände n'), in den Vertikalreihen die Serien n' = 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 abschattierten, 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 $n=0$ ($\Delta\nu$ = ungefähr 180 cm^{-1}), und der Kanten der Gruppe *A* überschreitet

bei weitem die mittlere Fehlergrenze (s. Tab. III und IV). Auch die Kurven $\nu = f(n)$, wo ν 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 $\Delta\nu$-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 Bandengruppe [3]) 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 3Å 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: $\nu = 43210 + 368n' - 0{,}2n'^2$. 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 ($\Delta\nu = 365$ 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 Selens.

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 Diestelmeiera[1]), Evansa i Antonoffa[2]) oraz Rosena[3]) 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 słabszem 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 fiołkowej 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 płaskorównoległemi długości 30 cm z kwarcu. Rura ta była odpowiednio wyhodowana i zawierała czysty selen. Materjałem wyjściowym był selen chemicznie czysty Kahlbauma, 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 *Hg*[4]). Jako źródło światła, dające widmo ciągłe, służyła zwykła lampka samochodowa albo też łuk 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 fijołkowej, 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 fotografij widm wymierzono głowice pasm, których długości fal podane są w tablicy I. Ponieważ na każdej fotografji 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 Rosena, gdyż w dziedzinie przez niego badanej wyniki się pokrywają. Dokładność danych wynosi średnio około 2 Å.

Tablica 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 Rosena) do 4638 Å, z widmem fluorescencji, badanem przez Rosena, 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 Rosen ocenia błąd swych pomiarów na 2 do 3 Å. Pięciu pasm z podanych w tablicy I nie znajdujemy w wynikach Rosena; występują one też dość słabo w absorpcji. Wydaje się więc, że i w tej dziedzinie oba widma się pokrywają.

Tablica II.

n \ n'	0	Δ r	1	Δ r	2	Δ r	3	Δ r	4	Δ r	5	Δ r	6
10	23 507	223	23 730	268	× 23 998	223	× 24 221	221	× 24 442	227	× 24 669	230	× 24 899
Δ r					386		366		385		378		371
11					23 612	243	23 855	202	× 24 057	234	× 24 291	237	× 24 528
Δ r					389		392		394		370		375
12					23 223	247	23 463	200	23 663	258	× 23 921	232	× 24 153
Δ r					363		403		370		381		366
13					22 860	202	23 064	231	23 293	247	23 540	247	23 787
Δ r							376		394		408		386
14							22 686	213	22 899	233	23 132	269	23 401
Δ r							365		379		369		
15							22 321	199	22 520	243	22 763		
Δ r							372		362		358		
16							21 949	209	22 158	246	22 405		
Δ r							388		353		340		
17							21 561	244	21 805	260	22 065		
Δ r											374		
18											21 691		

Pasma omawiane stanowią dalszy ciąg seryj, badanych przez Rosena, 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 $n=$ 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 $n' =$ const.

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

Pasmo 4638 Å, 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 Å, które według jego przyporządkowania jest 17-tym wyrazem serji $n = 0$. Nawet stosując niskie temperatury, nie otrzymywał pasm bardziej krótkofalowych. Mac Lennan i Walerstein[1]) otrzymywali we fluorescencji pasma w nadfiolecie sięgające do 2229 Å. Diestelmeier również zauważył w absorpcji pasma w nadfiolecie, których jednak wcale nie badał. Nasuwało się pytanie, czy istotnie pasmo 3238 Å jest pasmem najbardziej krótkofalowem widma absorpcyjnego selenu.

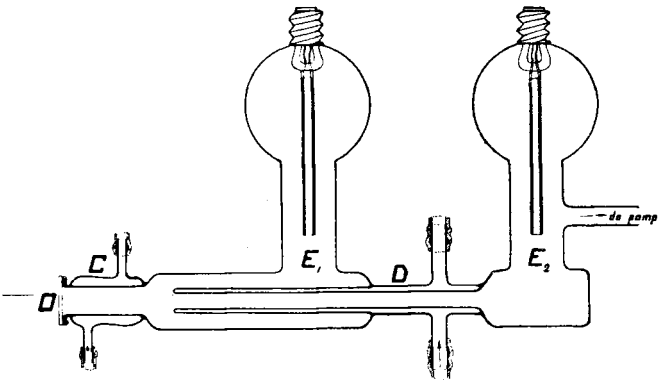
Pierwsze próby, przeprowadzone z rurą absorpcyjną, wyżej opisaną, przy użyciu spektrografu kwarcowego o dyspersji 16 Å/mm przy 3200 Å, 10 Å/mm przy 2800 Å, nie przyniosły nic nowego.

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, 390, 1927.

wiała się serja $n = 0$ Rosena (rys. 3). Już przy użyciu tej dyspersji stwierdzić można na fotografjach 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 kilkudniowem 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

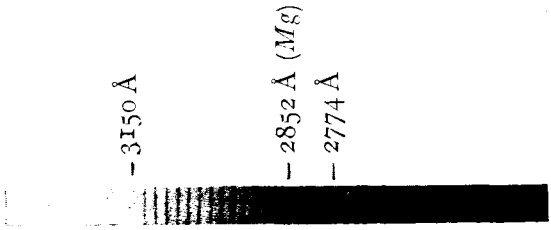


Rys. 1.

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 zbytniemu 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 kwarcowem znajdowała się chłodnica C. Części niechłodzone posiadały większy przekrój, dzięki czemu nie rozgrzewały się zbytnio. Rura ta dawała przy odpowiednio dobranem ciśnieniu wodoru (najlepiej ok. 10 mm Hg) silne widmo ciągłe, sięgające aż do granic przepuszczalności kwarcu. Natężenie tego widma zależy

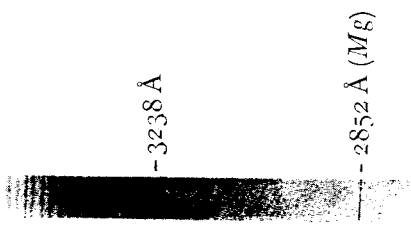
w dużej mierze od natężenia prądu w rurze. Średnio używano prądu 150—200 m A.

Fotografje 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 nadfolecie 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 360° C można otrzymać ją jednocześnie z serją n = 0 R o s e n a; fotografji 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 fijołkowej zaznaczone są względnie wyraźnie, wogóle grupa ta występuje dość słabo, tak, że trudno było otrzymać fotografje, 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 fotografji.



Rys. 3.

Tablica III. Grupa *A*.

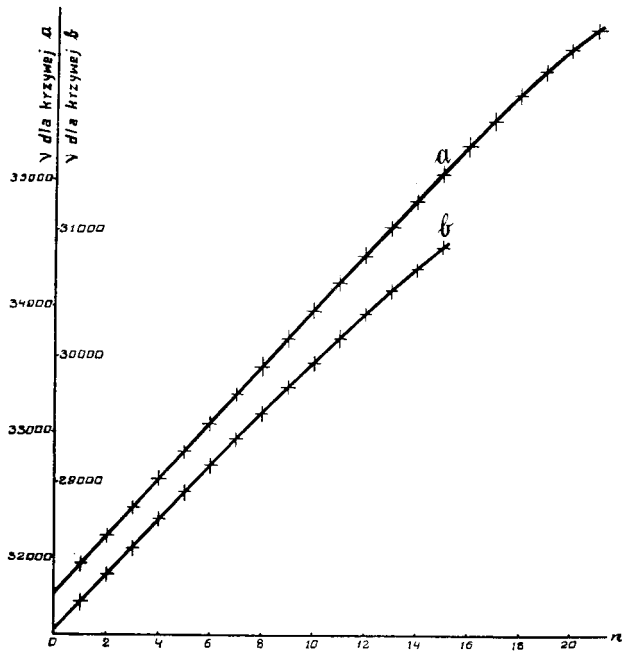
n'	Dług. fali λ	$\nu = \frac{1}{\lambda}$	$\Delta\nu$	ν obliczone
0	3150 Å	31746 cm^{-1}		31705 cm^{-1}
			223 cm^{-1}	
1	3128	31969		31947
			216	
2	3107	32185		32188
			208	
3	3087	32393		32426
			244	
4	3064	32637		32661
			245	
5	3041	32883		32894
			246	
6	3018	33129		33125
			226	
7	2998	33355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

Jak widać z porównania fotografji serji $n = 0$ Rosena (rys. 3) i grupy tu opisanej, 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 serji $n = 0$, że stanowią one zatem jeden układ z przerwą pośrodku (odstęp między ostatniem pasmem serji $n = 0$, a pierwszem grupy *A* wynosi 870 cm^{-1}). Bliższe rozpatrzenie wykazuje jednak, że tak nie jest. Przedewszystkiem, jak widać z tabl. IV, dla ostatnich wyrazów serji $n = 0$, $\Delta\nu$ 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 Rosena, dla serji $n = 0$, mianowicie

$$\nu = 27307 + 247n' - 2{,}3\ n'^2,$$

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 seryj $\nu = f(n)$, gdzie za n podstawiamy kolejne, dowolne zresztą liczby naturalne, a za ν liczby falowe odpowiednich krawędzi pasm (rys. 4*a*, *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 Rosena, w takim razie serja $n = 0$ Rosena 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 Rosena na pasma grupy A napotyka na poważne trudności. Grupa A bowiem, w porównaniu z serją $n = 0$, jest bardzo wysunięta ku falom krótkim. Gdyby przesunąć numerację układu Rosena o kilka liczb kwantowych n, to nasuwałyby się te same zastrzeżenia, co przy przyjęciu grupy A za dalszy ciąg serji $n = 0$. Grupa A zaczynałaby się wtedy nad ostatniemi 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 pierwszemi wyrazami serji $n = 0$ Rosena, 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 Rosena 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 absorpcyjnem. Wydaje się to wysoce nieprawdopodobne, zwłaszcza, że trudno przypuścić, aby w temperaturze około 380° C, kiedy serja $n = 0$ Rosena występuje już wyraźnie, istniała odpowiednia liczba cząsteczek aż w 15-tym stanie oscylacyjnym.

Wobec powyższych zastrzeżeń wydaje się bardziej prawdopodobnem założenie, iż pasma grupy A należą do innego wzbudzenia elektronowego niż układ Rosena, o pokrewnym jednak $\Delta\nu$ [1]).

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 Rosena 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

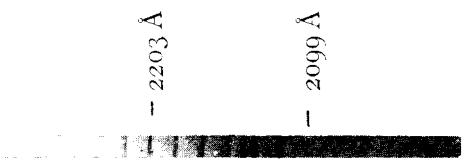
[1]) Istnienie dwóch układów pasm w pobliżu siebie nie jest zjawiskiem nowem; spotykamy coś podobnego w sodzie, gdzie mamy układy czerwony-zielony, nawet zachodzące na siebie i posiadające przypuszczalnie tę samą granicę zbieżności (F. Loomis, Phys. Rev., *31*, 705, 1928).

wartości, obliczonych na zasadzie powyższego wzoru, z wymierzonemi 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}	
3	3566	28034	242 cm^{-1}
4	3537	28261	227
5	3510	28479	218
6	3483	28699	220
7	3457	28918	219
8	3432	29128	210
9	3408	29335	207
10	3384	29540	205
11	3362	29740	200
12	3339	29943	203
13	3316	30145	202
14	3295	30342	197
15	3275	30527	185
16	3256	30700	173
17	3238	30875	175

Druga grupa (B) pasm[1]) 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.

pasm. 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 fiołkowej zaznaczają się wyraźniej, niż w grupie *A* i serji $n = 0$ Rosena. 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}
			383 cm^{-1}	
2	× 2275	43956		43945
			350	
3	× 2259	44306		44312
			336	
4	2240	44642		44679
			362	
5	2222	45004		45045
			388	
6	2203	45392		45411
			364	
7	2185	45766		45776
			380	
8	2167	46146		46141
			387	
9	2149	46533		46508
			371	
10	2132	46904		46870
			354	
11	× 2116	47258		47234
			327	
12	× 2099	47585		47597

Odrazu rzuca się w oczy odmienny charakter tej grupy w porównaniu z poprzednio omawianemi. 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 Rosena. 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 fotografję widma. Maximum absorpcji w dziedzinie nadfijołkowej przypada na przedostatnie wyrazy serji $n = 0$ Rosena. 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 nadfijołkowa 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 serji $n = 0$ Rosena 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, leżącemi 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 sprawy tu poruszane.

Zestawienie wyników.

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 Rosena na pasma tej dziedziny. Stwierdzono pokrywanie się widma absorpcyjnego z widmem fluorescencji w tej dziedzinie, badanem przez Rosena.

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: $\nu = 31705 + 243{,}9n' - 1{,}2n'^2$. Grupa ta posiada $\Delta\nu$ takie same jak serje Rosena, 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. Pieńkowskiemu 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.