

Stefan de Walden.

O triboluminescencji w parze rtęci.¹⁾

Zur Kenntnis der Triboluminescenz im Quecksilberdampf.²⁾

Zusammenfassung.

Die Luminescenz von Quecksilbertröpfen, die im gasfreien Raum längs der Gefässwänden herabrollen, ist seit langem bekannt. Dieselbe ist durch elektrische Entladungen hervorgerufen, die zwischen Quecksilbertröpfen und Gefässwand entstehen. Duffieux (Anm. 3, S. 226) hat neuerdings diese Triboluminescenz (im Temperaturbereich 10⁰—200⁰ C), sowie die damit zusammenhängende Erscheinung der Triboelektrizität genauer studiert. Die vorliegende Arbeit schliesst sich an die Untersuchung Duffieux's an und hat die Erforschung des Luminescenzspektrums in Abhängigkeit von der Temperatur zum Zweck.

Die Triboluminescenz wurde in kleinen cylindrischen Gefässen aus gewöhnlichem Glas, Pyrex-Glas und geschmolzenem Quarz erregt. Jedes Gefäss wurde unter Hochvakuum längere Zeit stark elektrisch geheizt um die s. g. Wasserhaut zu entfernen. Dann wurde etwas Quecksilber hineindestilliert und das Gefäss zugeschmolzen. Die Reinigkeit des Gefässes, sowie die Güte des Vakuums, wurden mittels elektrodenloser Entladung kontrolliert. Zum Erregen der Triboluminescenz wurde das Gefäss samt dem elektrischen Ofen mittels eines einfachen Mechanismus in gerader Linie hin und her geschwenkt. Der Ofen war mit einem Quarzfensterchen versehen, sodass das Luminescenzspektrum bei gewünschter Temperatur ohne weiteres aufgenommen werden konnte.

Die Beobachtungen haben gezeigt, dass das Material des Gefässes für das Luminescenzspektrum ohne Belang ist. Entsteht die Luminescenz überhaupt, so ist deren Charakter durch die Temperatur bzw. Dampfdichte eindeutig bestimmt. Dies wird vom Standpunkt der von C o e h n und seinen Mitarbeitern (Anm. 3, S. 229 u. 1 S. 230) entwickelten Kontakt-

¹⁾ Praca referowana na V Zjeździe Fizyków Polskich w Poznaniu, wrzesień 1930.

²⁾ Vorgetragen auf der V Tagung der Polnischen Physikalischen Gesellschaft in Poznań, Sept. 1930.

theorie der Triboelektrizität verständlich, wenn man annimmt, dass die Tribolumineszenz eine Entladung darstellt, welche bei gegebener Dampfdichte durch die niedrigste Spannung hervorgerufen wird. Die Lumineszenz tritt auf, wenn die bei Loslösung eines Quecksilbertropfens von der Gefäßwand entstehende Spannung dieser Minimalspannung mindestens gleichkommt.

Es wurde festgestellt, dass im Fall des Quecksilbers für jedes Gefäßmaterial eine kritische Temperatur T existiert, oberhalb welcher keine Tribolumineszenz möglich ist. Für gewöhnliches Glas wurde T zu 130° — $150^{\circ} C$ bestimmt, für Pyrex ca $210^{\circ} C$, für Quarzglas etwas über $400^{\circ} C$. Das Aussetzen der Lumineszenz oberhalb dieser Temperaturen ist wahrscheinlich mehr auf die Abnahme der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Gefäßwand und Quecksilbertropfen zurückzuführen, als auf die Zunahme der Leitfähigkeit der Oberfläche, die der Ausbildung starker elektrischer Felder entgegenwirkt.

Bei Zimmertemperatur lassen sich nur hohe Elektrisierungen des ganzen Gefäßes und kleine Fünkchen an der inneren Seite beobachten. Es wurden Versuche angestellt, das Spektrum dieser Fünkchen zu photographieren; dieselben führten leider nicht zum Ziel infolge viel zu kleiner Lichtintensität, es wurde aber bei dieser Gelegenheit festgestellt, dass nach einigen Stunden Erregung die Fünkchen immer schwächer werden oder sogar gänzlich verschwinden. Eine Pause von 1—2 Stunden lässt die Fünkchen wieder aufleuchten. Diese recht irreguläre „Ermüdung“ der Triboelektrisierung ist schwer zu deuten.

Bei Zunahme der Temperatur bis etwa 40° — $50^{\circ} C$ verschwindet die Elektrisierung auf der Aussenseite sowie die Fünkchen im Innern des Gefäßes und die Entladung wird kontinuierlich. Das Lumineszenzlicht dieser Entladung wurde im Temperaturbereich 90° — $400^{\circ} C$ spektrographisch analysiert.

Anfänglich ist nur das Linienspektrum nachweisbar. Bei etwa $115^{\circ} C$ erscheinen die ersten Andeutungen von Bandenspektren, die mit wachsender Temperatur und Dichte des Quecksilberdampfes immer stärker werden.

In dem Linienspektrum wurden hauptsächlich Linien des Bogenspektrums von Hg gefunden, die niedrigen Spektraltermen entsprechen (s. Tab. I). Bei 200° — $300^{\circ} C$ wurden ausserdem, unerwarteterweise, einige Linien gefunden (s. Tab. II), die, mindestens teilweise (λ 2848, 2260, 2225 Å), zum ersten Funkenspektrum des Hg gehören.

In Tab. II sind diese Linien mit dem Funkenspektrum des Hg bei elektrodloser Entladung nach L. u. E. Bloch (Anm. I. S. 234) zusammengestellt. Die fett gedruckten Zahlen beziehen sich auf Linien, deren Identifizierung sichergestellt zu sein scheint.

Bei steigender Temperatur beobachtet man stetige Intensitätsabnahme der zum Singulettssystem gehörigen Linien (λ 5791, 4916, 4347, 4108, 3906 Å).

Innerhalb einzelner Serien (z. B. $2^3P_1 - m^3S_1$) macht sich gleicherweise die Abnahme der Intensität bei höheren Gliedern bemerkbar.

Das im sichtbaren gelegene Triplet (λ 5461, 4358, 4047 Å) wird bedeutend stärker, die Resonanzlinie 2536,7 Å dagegen bedeutend schwächer. Die starke Abnahme der Intensität der Resonanzlinie lässt sich kaum durch die Reabsorption im dichten Dampf erklären; es ist vielmehr anzunehmen, dass statt der unmittelbaren Rückkehr des Elektrons zur Grundbahn nach dem Schema $2^3P_1 \rightarrow 1^1S_0$ kompliziertere Prozesse stattfinden, wobei die unelastischen Stöße zur Emission kontinuierlicher Banden Anlass geben.

Das Bandenspektrum enthält die im Fluoreszenzlicht wohlbekanntesten Banden. Mit steigender Dampfdichte werden sie immer stärker und breiter und bilden schliesslich eine ununterbrochene Bande auf der langwelligen Seite von der Resonanzlinie 2537 Å.

Es gelang ausserdem bei höheren Temperaturen (über 200° C) die kurzwellige von *Steu b i n g* (Anm. 1 S. 235) im Fluoreszenzlicht entdeckte Bande (bei λ 2345 Å) zu erhalten. Ihre Gesamtintensität wächst mit wachsender Dampfdichte, die Reichweite aber an der kurzwelligen Seite wird dabei kleiner. Ähnliche Verhältnisse sind im Fluoreszenzlicht von *N i e w o d n i c z a ń s k i* (Anm. 2 S. 235) beobachtet und gedeutet worden.

Im Zusammenhang mit der Kontrolle der Reinigkeit der Gefässe und des Quecksilbers wurden zahlreiche Versuche über elektrodenlose Erregung des Quecksilberdampfes ausgeführt.

Das bei dieser Erregung entstehende Spektrum besteht bei niedrigen Temperaturen aus einer Reihe Bogen- und Funkenlinien; die letzteren verschwinden in der Nähe von 100° C; oberhalb dieser Temperatur treten allmählig kontinuierliche Banden auf.

Das Spektrum oberhalb 100° C ist dem der Triboluminescenz sehr ähnlich, besitzt aber keine Funkenlinien (z. B. λ 2848 Å).

Bemerkenswert ist dabei auch das Auftreten der kurzwelligen (*Steu b i n g*'schen) Bande; sie scheint bisher bei dieser Art Erregung nicht beobachtet worden zu sein.

Herrn Prof. Dr. W. *D z i e w u l s k i* bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für seine unermüdliche Hilfsbereitschaft zum wärmsten Dank verpflichtet.

Ebenso herzlich danke ich Herrn Dr. H. N i e w o d n i c z a ń s k i für seine dauernde Anteilnahme und wertvolle Ratschläge.

Physikalisches Institut der Universität, Wilno, Polen.

Eingegangen am 15. Januar 1932.

1. W s t ę p. Świecenie powstające przy wstrząsaniu rtęci w szklanym naczyniu wypróżnionem jest zjawiskiem spostrzeżonem bardzo dawno. Poraz pierwszy zaobserwował je przypadkowo Jean Picard już w roku 1675¹⁾. Zauważył on mianowicie, przenosząc ciemnym korytarzem barometr rtęciowy, występowanie słabego, migocącego świecenia w próżni Torricelli'ego w pobliżu kołyszającego się menisku rtęci.

We współczesnej praktyce laboratoryjnej luminescencję omawianego rodzaju obserwujemy bardzo często np. w rtęciowych lampach lub rtęciowych pompach dyfuzyjnych, gdy krople rtęci przebiegają po gorących ściankach wypróżnionych naczyń. Na to zjawisko zwraca uwagę w swych pracach szereg badaczy²⁾, zaś obszerniejszą pracę poświęcił mu niedawno Duffieux³⁾. Obserwacje jego dotyczyły głównie zmian tej luminescencji w zależności od temperatury (w zakresie 10⁰—200⁰ C) pod względem barwy, kształtów, intensywności świecenia. W niniejszej pracy starano się uzupełnić obserwacje Duffieux przez zbadanie triboluminescencji pod względem widmowym. Było rzeczą ciekawą, w jakim stopniu ewolucja jej widma w zależności od temperatury będzie odpowiadała ewolucji widma rtęci wzbudzonej na innych drogach. Chodziło przytem także o rozszerzenie obserwacji na zakres temperatur od 200⁰ C wzwyż ze względu na występowanie w tych warunkach widma pasmowego rtęci, będącego w ostatnich latach przedmiotem wielu prac i dyskusyj. W trakcie pracy nasunęła się również możliwość dokonania pewnych spostrzeżeń dotyczących mechanizmu samej elektryzacji, będącej przyczyną występowania luminescencji, jej zależności od podłoża elektryzującego, od obecności obcych gazów i t. d.

2. P r z y g o t o w y w a n i e n a c z y ń p r ó ż n i o w y c h. Natura badanego zjawiska, opierającego się na efekcie elektryzacji kontaktowej, wymagała zapewnienia jak najdoskonalszej czystości powierzchni naczyń,

¹⁾ Zob. Andrews W. S., The first electrically lighted vacuum tube. Gen. El. Review 19, 414, 1916.

²⁾ Kowalski J., Phys. ZS. 15, 249, 1914; Franck u. Grotrian, ZS. f. Phys. 4, 89, 1921; Rasetti, Atti Lincei 1, 223, 1925.

³⁾ Duffieux C. R. 184, 1434, 1927; Journ. de Phys. et Rad. 9, 61, 1928.

w których się rtęć elektryzowała, jak również i samej rtęci. W związku z tem naczynie, w którym zamierzano triboluminescencję obserwować, uprzednio starannie myte, po przyłączeniu do aparatury próżniowej wygrzewano pod próżnią w ciągu $1\frac{1}{2}$ —2 dób w temperaturze tak wysokiej, na jaką tylko pozwalał materiał naczyń, w celu usunięcia wszelkich śladów pary wodnej i ewentualnie innych gazów zaadsorbowanych na ściankach. Do przygotowanego w ten sposób naczyń wdestylowywano pod próżnią rtęć (używano najczystszej rtęci f. Schering-Kahlbaum).

Próżnię wytwarzano różnemi zespołami pomp dyfuzyjnych; ponadto dla polepszenia próżni¹⁾ przed ostatecznym odtopieniem naczyń doprowadzono rtęć, już w niem znajdującą się do silnego wrzenia, powodując przez to destylację powrotną rtęci w trakcie której naczynie odtapiano.

Stan próżni wykonanych w ten sposób naczyń próżniowych i ich czystości kontrolowano zapomocą badania widma silnych wyładowań bezelektrodowych, wzbudzanych w ich wnętrzu²⁾.

3. Wytwarzanie triboluminescencji. Do wytwarzania triboluminescencji zastosowano początkowo sposób użyty przez Duffieux³⁾. Rtęć znajdowała się w szklanej kuli wprowadzanej w szybki ruch obrotowy. Kulę ogrzewano przez częściowe jej zanurzenie w kąpeli lub przez umieszczenie jej w piecyku elektrycznym. Powstawała jednak przy tem trudność utrzymania stałej temperatury we wszystkich częściach naczyń; rtęć zawsze częściowo destylowała, prężność pary była zupełnie nieokreślona. Skłoniło to do zastosowania innej metody.

Naczynie mające kształt cylinderka o średnicy około 25 mm i długości ok. 60 mm, zawierające kilkanaście gramów rtęci umieszczano w zamkniętym cylindrycznym piecyku elektrycznym, zaopatrzonym z jednej strony w okienko kwarcowe. Długość piecyka przekraczała przeszło dwukrotnie długość naczyń dla zabezpieczenia jednostajności temperatury w jego wnętrzu. Naczynie razem z piecykiem wprawiano zapomocą prostego mechanizmu korbowodowego w szybki ruch drgający wzdłuż jego osi. Rtęć szarpana silnie w przeciwnych kierunkach przelewała się ustawnie wewnątrz naczyń wytwarzając potrzebne świecenie.

1) Por. np. Pringsheim u. Terenin, ZS. f. Phys. 47. 330, 1928.

2) Już po zakończeniu pracy, niektóre z tych naczyń zostały uprzejmie zbadane przez p. dr. H. Niewodniczańskiego zapomocą oscylacyj krótkofalowych; nie wykazały one przytem żadnych zanieczyszczeń.

3) L. c.

Ponieważ amplituda wahań piecyka była niewielka (około 7 cm), obraz świecącego w niem naczynka można było łatwo zogniskować przy pomocy soczewki na szparze spektrografu.

4. Triboluminescencja rtęci w zależności od temperatury i prężności. Porównyując obserwacje triboluminescencji dokonane z szeregiem naczyń wykonanych z 3-ech różnych materiałów (szkło zwykłe, szkło pyrexowe i kwarc topiony) stwierdzono przede wszystkim, że jeżeli triboluminescencja wogóle powstaje, to jej wygląd zewnętrzny i charakter widma nie zależą od rodzaju podłoża elektryzującego.

W temperaturze pokojowej zjawiska są bardzo nieregularne. Świecenie objawia się w postaci drobnych, słabych błysków („iskierek“) barwy niebiesko-białej. Jednocześnie obserwujemy wyraźną silną elektryzację rtęci (zawsze dodatnio) oraz wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni naczynia. Elektryzacja ta, szczególnie intensywna w naczyniach z kwarcu topionego, objawia się przede wszystkim w silnym odpychaniu się elektrostatycznym kropelek rtęci wewnątrz naczynia. Elektroskop zbliżony do naczynia z poruszającą się wewnątrz rtęcią reaguje silnymi wychyleniami świadczącymi o powstawaniu napięć rzędu kilku setek woltów. Wyładowania świecące wewnątrz naczynia są zależne od stanu jego zewnętrznej powierzchni; np. jeżeli naczynie okleimy cynfolją i ją uziemy, iskierki wewnątrz zupełnie znikają. W miarę ogrzewania naczynia objawy elektryzacji, występujące w temperaturze pokojowej tak silnie, słabną szybko. Przy temperaturze 40° — 50° C elektroskop nie odczuwa już zupełnie ruchów rtęci. Jednocześnie zmienia się charakter świecenia. Nie tworzy ono teraz (temp. 40° , dla kwarcu 50° C) ostrych nieregularnych błysków, lecz przedstawia niegasnące już płomyki o bardzo rozmazanych konturach barwy białawo-szarej. Uziemianie zewnętrznej powierzchni w tej i wszystkich wyższych temperaturach już nie gra żadnej roli. Poza głównym wyładowaniem mającym kształt płomyczka umiejscowionego niedaleko (a ze wzrostem temperatury — coraz bliżej) powierzchni rtęci, spostrzegamy słabe mdłe światło wypełniające niemal całe naczynie. Barwa tego światła zmienia się stopniowo (80 — 100° C); staje się ono coraz zieleńszem, podczas gdy główne wyładowanie — płomyczki pozostawiane przez biegnące krople za sobą — pozostaje żółtawo białe. Dalszy wzrost temperatury zwiększa zieloność zabarwienia nawet w samych płomyczkach. Jednocześnie wzrasta intensywność światła w nich i ostrość konturów; wymiary tych płomyczków zmniejszają się.

Gdy temperatura sięga 130° — 140° C, a triboluminescencję obserwujemy w naczyniu szklanem, świecenie zaczyna migotać i dosyć nagle gaśnie zupełnie. Droga wielokrotnych prób z różnymi naczyniami stwier-

dzono, że to wygaszanie luminescencji jest związane wyłącznie z własnościami samego szkła, a nie jest, jak sądzono pierwotnie, skutkiem jakichś ubocznych przyczyn (obecność pary wodnej, powietrza etc.). Po osiągnięciu pewnej temperatury szkło przestaje już rtęć elektryzować w dostatecznym dla wytworzenia wyładowania stopniu (lub zupełnie), wobec czego wyładowanie gaśnie.

W podobny sposób ustalono, że dla szkła pyrexowego taka krytyczna temperatura leży nieco wyżej $210^{\circ}C$, zaś dla kwarcu topionego powyżej $400^{\circ}C$.

Ewolucja luminescencji ze zmianą temperatury jest we wszystkich wypadkach taka sama, aż do osiągnięcia temperatury krytycznej dla danego materiału naczynia. Po przekroczeniu tej temperatury wyładowań już niema i wszystkie dalsze fazy rozwoju luminescencji zostają automatycznie ucięte.

Obserwując zmiany triboluminescencji w naczyniu kwarcowym, w którym, jak wspomniano, prześledzić je można aż do $400^{\circ}C$, widzimy w temperaturze 150 — $200^{\circ}C$ jaskrawo szmaragdową barwę już we wszystkich częściach wyładowania. Płomynek towarzyszący kropli redukuje się wprawdzie do coraz to węższej obwódki okalającej kroplę od strony odrywania się jej od kwarcu, ale blask tej obwódki się zwiększa.

Podniesienie się temperatury od 200 aż $400^{\circ}C$ nie jest związane z żadnymi wybitnymi zewnętrznymi zmianami. Triboluminescencja zachowuje wspaniałą zieloną barwę; wyładowanie lokalizuje się coraz bardziej. Po przekroczeniu $400^{\circ}C$ świecenie tworzące już tylko wąziutką jaskrawo-zieloną obwódkę zaczyna migotać i wreszcie gaśnie.

W wyższych temperaturach widoczną jest tylko słabe niebieskie świecenie kwarcu.

4. Mechanizm triboelektryzacji rtęci. Elektryzowanie się rtęci w zetknięciu z dielektrykami było badane przez wielu autorów¹⁾. Właściwie jednak dopiero prace Perucci²⁾, a przede wszystkim Coehna i jego współpracowników³⁾, którzy badali zachowanie się rtęci i innych metali w zetknięciu z dielektrykiem w wysokiej próżni po usunięciu gazów i pary wodnej okładowanych w nim, pozwoliły na odnalezienie regularności i praw rządzących temi zjawiskami.

1) Np. Christiansen. Ann. d. Phys. 53, 401, 1894; Shaw. Proc. Roy. Soc. 94, 16, 1918; 118, 97, 1928.

2) Perucca E. Effetto triboelettrico ed effetto Volta. Atti Congr. Intern. dei Fisici II, 159, 1927.

3) Coehn u. Lotz, ZS. f. Phys. 5, 242, 1921; Coehn u. Curs, ZS. f. Phys. 29, 186, 1924.

Idąc śladami C o e h n a ¹⁾ elektryzację metalu w zetknięciu z dielektrykiem można traktować jako wynik dwu nakładających się procesów. Jeden z nich, to dążność metalu do oddawania swych wolnych elektronów ciałom o mniejszej koncentracji elektronowej (w danym wypadku dielektrykowi); -- w wyniku tego działania sam metal elektryzuje się dodatnio. Drugi proces polega na oddawaniu dielektrykowi przez metal swych jonów dodatnich. Dielektryk przytem stanowi jak gdyby rozpuszczalnik dla metalu, a o koncentracji jonów metalu w dielektryku (ściślej na jego powierzchni) decyduje t. zw. „prężność roztwórcza“ (Lösungstension) danego metalu względem danego dielektryku. W związku z oddawaniem jonów dodatnich sam metal elektryzuje się ujemnie, zatem znak naelektryzowania obserwowany w rzeczywistości jest tylko wypadkową dwu zjawisk. Jest on dodatni, gdy przeważa oddawanie elektronów i ujemny, gdy przeważa oddawanie jonów.

Oba opisane procesy w odniesieniu do rtęci stwierdza doświadczenie. Rtęć tocząc się po powierzchni dielektryku zostawia na niej częściowo jony dodatnie rtęci, częściowo, i to w liczbie przeważającej, elektrony. Obecność w ładunku pozostawianym na ściance naczynia elektronów nie podlega dyskusji, ponieważ wypadkowy znak ładunku jest ujemny. Co zaś dotyczy obecności jonów rtęci, to ją łatwo stwierdzić obserwując ²⁾ skraplanie się rtęci na powierzchni po której się toczyła uprzednio rtęć (a więc obsadzonej jej jonami): — będzie ono miało charakter równomiernego szarego nalotu, podczas, gdy skraplanie się rtęci na powierzchni pozbawionej tych jonów (przez wygrzanie) będzie trudne, — nalot będzie utworzony z oddzielnych większych kropelek.

Rozdzielenie powierzchni rtęci i dielektryku jest dzięki istnieniu kontaktowej różnicy potencjałów w miejscu ich zetknięcia, w istocie swej równoważne z rozsunieniem okładek kondensatora o bardzo dużej pojemności. Powoduje ono narastanie napięcia, któremu kładzie wyładowanie przez parę rtęci względnie przewodzenie powierzchniowe dielektryku.

W temperaturze pokojowej, gdy prężność pary rtęci jest znikoma i wyładowanie jest utrudnione, napięcia osiągają wysoką wartość. Ścianki naczynia ulegają polaryzacji w całej swej masie; mamy elektryzację i na zewnętrznej powierzchni naczynia.

Jeżeli temperatura wzrośnie, wzrasta nader szybko prężność pary a przez to łatwość wyładowania przez nią. Wyładowanie takie rzeczywiście obserwujemy już przy 40⁰--50⁰ C; uniemożliwia ono, działając

1) L. cit. oraz referat: C o e h n, Kontaktpotential, Ergebnisse der exakt. Naturwiss., I, 1922.

2) D u f f i e u x, l. c.

jak odgromnik, powstawanie większych napięć, wskutek czego objawy elektryzacji nazewnątrz znikają.

Z tego punktu widzenia łatwo się tłumaczy zachowanie się naczyń niedostatecznie wypróżnionych. Nie okazują one nigdy, jak stwierdził już *Duffieux*¹⁾, elektryzacji powierzchni zewnętrznej; wyładowanie stałe powstaje w nich w temperaturze pokojowej. Obecność powietrza powiększa prężność wewnątrz naczynia, a przez to umożliwia powstanie wyładowania w odpowiednio niższej temperaturze.

Zanikanie luminescencji po osiągnięciu temperatury charakterystycznej dla każdego dielektryku jest związane zapewne nietylko ze wzrostem jego przewodnictwa powierzchniowego, a tem samym zmniejszeniem zdolności dielektryku do utrzymywania dostatecznych dla wytworzenia wyładowania napięć. Prawdopodobnie odgrywa tu ważną rolę również osłabienie się samego źródła elektryzacji, — zmniejszenie potencjału kontaktu. Zjawiska tego można się spodziewać, gdyż wzrost temperatury powoduje zmiany w strukturze wewnętrznej dielektryku, co się objawia przedewszystkiem we wzroście jego stałej dielektrycznej.

Kwarc np. ogrzany od 220° do 400° C powiększa swą stałą dielektryczną 2,8 razy²⁾. Zmiany te, świadczące o częściowej dysocjacji dielektryku, powinny zmniejszać jego zdolność do wiązania wolnych elektronów pochodzących z metalu a tem samym zmniejszać powstającą kontaktową różnicę potencjałów.

5. Widmo triboluminescencji rtęci. W celu zbadania rozwoju widm triboluminescencji dokonano szeregu zdjęć dla różnych temperatur. Przy fotografowaniu dziedziny widzialnej posługiwano się spektrografem szklanym *R. Fuessa* (typ mały); do badań w dziedzinie nadfioletowej służyły kolejno 2 spektrografy kwarcowe (*R. Fuess* — typ mały i średni).

Czas ekspozycji zmieniano w zakresie od jednej do 60 godzin zależnie od temperatury, w której luminescencja była fotografowana, jak również od tego, jakie szczegóły widma chciano wykryć. Ze względu na ogromną zmienność ogólnego natężenia luminescencji w zależności od temperatury porównywanie widm odpowiadających różnym temperaturom było niezmiernie utrudnione; obserwacje ograniczono głównie do badania względnych natężeń.

Próby sfotografowania wyładowań „iskierkowych“ obserwowanych w temperaturze pokojowej pomimo przedłużenia ekspozycji do 3-ch dni nie dały pomyślnych wyników. Przyczyna tego leżała nietylko w niezmiernie małym natężeniu luminescencji w tej temperaturze, lecz również

¹⁾ *L. c.*

²⁾ *Gagnebin*, Arch. sc. phys. et nat. 6, 161, 1924.

w pewnym zjawisku, które można nazwać „zmęczeniem triboluminescencji“. Polega ono na tem, że świecenie po kilku godzinach wstrząsania słabło lub znikало zupełnie; przerwa we wzbudzaniu przez jedną — dwie godziny przywracała zdolność świecenia ponownie. Wobec chwiejności i nieodtwarzalności w sposób regularny owego „zmęczenia“, nie udało się znaleźć dlań jakiegokolwiek ugruntowanego uzasadnienia.

W temperaturze niższej od 100°C widmo triboluminescencji składa się wyłącznie z prążków. W temperaturze 115°C dostrzegamy pierwsze ślady pasm ciągłych, jednak dopiero przy 140°C osiągają one znaczniejsze natężenie. Dalej już istnieją równoległe oba rodzaje widma. W temperaturach wyższych ($200\text{--}400^{\circ}\text{C}$) pasma ciągłe są już tak intensywne, że przesłaniają silnie widmo prążkowe.

a) Widmo prążkowe. Analiza prążków występujących w widmie triboluminescencji wykazała, iż występują w niem przedewszystkiem prążki łuku rtęci ($Hg\ I$) oraz, co było faktem zupełnie nieoczekiwanym, kilka prążków iskrowych ($Hg\ II$).

W tabeli I są zestawione wszystkie prążki łuku, które się dały zaobserwować na naszych spektrogramach; jednocześnie podano ich przyporządkowanie seryjne.

Tabela I.

L. p.	λ	Przynależność	L. p.	λ	Przynależność
1	5791 Å	$2^1P_1 - 3^1D_2$	17	2907 Å	$2^3P_2 - 3^3D_3$
2	5461	$2^3P_2 - 2^3S_1$	18	2925	$2^3P_2 - 4^3S_1$
3	4916	$2^1P_1 - 3^1S_0$	19	2894	$2^3P_1 - 3^3S_1$
4	4358	$2^3P_1 - 2^3S_1$	20	2857	$2^3P_0 - 3^1S_0$
5	4347	$2^1P_1 - 4^1D_2$	21	2803	$2^3P_2 - 5^3D$
6	4108	$2^1P_1 - 4^1S_0$	22	2753	$2^3P_0 - 3^3S_1$
7	4078	$2^3P_1 - 2^1S_0$	23	2699	$2^3P_2 - 6^3D$
8	4047	$2^3P_0 - 2^3S_1$	24	2653	$2^3P_2 - 4^3D$
9	3906	$2^1P_1 - 5^1D_2$	25	2640	$2^3P_2 - 7^3D_3$
10	3663	$2^3P_2 - 3^3D_1, 2^3P_2 - 3^1D_2$	26	2576	$2^3P_1 - 4^3S_1$
11	3654	$2^3P_2 - 3^3D_2$	27	2537	$1^1S_0 - 2^3P_1$
12	3650	$2^3P_2 - 3^3D_3$	28	2482	$2^3P_1 - 5^3D$
13	3341	$2^3P_2 - 3^3S_1$	29	2464	$2^3P_0 - 4^3S_1$
14	3132	$2^3P_1 - 3^3D_1$	30	2399	$2^3P_1 - 6^3D_2$
15	3126	$2^3P_1 - 3^3D_2$	31	2378	$2^3P_0 - 5^3D_1$
16	3023	$2^3P_2 - 4^3D$	32	2345	$2^3P_0 - 5^3S_1$

Widmo prążkowe jest najbogatsze w niskich temperaturach, a więc przy małych prężnościach pary. Ze wzrostem prężności niektóre prążki zanikają; np. prążek 4916 Å ($2^1P_1 - 3^1S_0$) dobrze widoczny w temperaturze

150° C w wyższych temperaturach znika zupełnie. Podobnie zachowują się prążki 5791 ($2^1P_1-3^1D_1$), 4347 ($2^1P_1-4^1D_1$), 4108 ($2^1P_1-4^1S_0$) oraz 3906 ($2^1P_1-5^1D$). Dwa ostatnie prążki znikają najszybciej; już w temperaturze 150° C niema z nich ani śladu. Prążek 5791 Å najsilniejszy z wymienionych zanika najwolniej; w temperaturze 260° C jest on jeszcze dobrze widoczny. Zwraca tu uwagę okoliczność, że wszystkie te prążki należą do systemu singletowego widma łuku rtęci i ich stanem końcowym jest poziom 2^1P_1 . Z osłabiania się tych prążków wnioskować można, że ilość przeskoków elektronowych na ten poziom od strony poziomów wyższych ze wzrostem gęstości pary znacznie maleje. Rośnie natomiast liczba przeskoków na poziomy $2^3P_{0,1,2}$, o czym świadczy przede wszystkim silny wzrost intensywności trypletu widzialnego (5461, 4359, 4047 Å).

Analizując omawianą tabelę prążków łukowych widzimy, że są to naogół tylko niskie człony seryj o poziomach końcowych 2^1P_1 , 2^3P_0 , 2^3P_1 , 2^1P_2 oraz prążek rezonansowy 2536,7 Å ($2^3P_1-1^1S_0$). Jeżeli chodzi o względne natężenie prążków określonej serji, to zdaje się istnieć tendencja wzmacniania się niższych członów serji ze wzrostem gęstości pary. Dla przykładu można porównać względne natężenie prążków 3023 ($2^3P_2-4^3D_3$) i 2967 ($2^3P_2-3^3D_3$). Ostatni z wymienionych prążków powiększa swe natężenie względem pierwszego znacznie. Podobnie zachowują się prążki 2576 ($2^3P_1-4^3S_1$) i 2894 ($2^3P_1-3^3S_1$); stosunek ich natężeń ulega ze wzrostem temperatury niemal odwróceniu.

Interesującym jest zestawienie zachowania się prążka rezonansowego 2537 Å z zachowaniem się trypletu widzialnego, a w szczególności prążka 4358 ($2^3P_1-2^3S_1$). Prążek 2537 przez cały czas wzrostu gęstości pary systematycznie słabnie, podczas gdy prążki trypletu wybitnie zwiększają swe natężenie. Wielka intensywność prążka 4358 Å, a więc zagęszczanie się atomów w stanie 2^3P_1 przy równoczesnym zaniku prążka 2537 Å, odpowiadającego jedynie możliwemu kwantowo powrotowi do stanu normalnego, trudnoby uzasadnić jedynie reabsorbcją prążka rezonansowego w parze rtęci. Odgrywają tu zapewne, zwłaszcza w temperaturach wyższych (250°—300° C), główną rolę zderzenia nieelastyczne atomów rtęci pomiędzy sobą, które, jak wiadomo¹⁾, przeprowadzają najczęściej atomy wzbudzone ze stanu 2^3P_1 do stanu metatrwałego 2^3P_0 . Obserwowany równoczesny silny wzrost emisji pasm ciągłych (o czym będzie mowa niżej) każe przypuszczać, że część tych nieelastycznych zderzeń prowadzi do powstania drobin wzbudzonych, które swą energję zużytkowują na emisję pasm ciągłych.

¹⁾ Por. Pringsheim P., Phosphorescenz u. Fluorescenz, wyd. III, str. 115, 1928.

Zupełnie niezrozumiałem na tle ogólnego charakteru widma składającego się, jak widzieliśmy, z nielicznych prążków odpowiadających niskim członom seryj (oraz pasm ciągłych) jest, wspomniane już, występowanie kilku prążków iskrowych. Jest to przede wszystkim prążek 2848 Å ($Hg II 2^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{3/2}$) i znacznie słabsze prążki 2260 i 2225 Å.

Przy zastosowaniu dłuższych ekspozycji w temperaturach rzędu 250°—300° C dostrzegamy jeszcze szereg innych prążków. Niektóre z nich przypadają na obszar pasm ciągłych i są silnie rozmyte. Ich długości fal z tego względu, jak również z powodu słabości natężeń, było trudno wyznaczyć dzięki temu ich przyporządkowanie nie jest całkiem pewne. W rubryce λ tabeli II mamy zestawienie długości fal prążków zmierzonych przez autora; w rubryce λ' porównawczo są podane długości fal prążków obserwowanych przez Blochów¹⁾ w widmie iskrowym pary rtęci wzbudzonej bezelektrodowo. E_1 , E_2 , E_3 oznaczają odpowiednio widmo iskrowe 1, 2, 3-rzędu według tychże autorów.

Tabela II.

λ Zmierzone Gemessen vom Verf.	Przyporządkow. Zuordnung	λ' W/g Blo- chów nach Blochs	Przyporządkow. Zuordnung nach Blochs	λ Zmierzone Gemessen vom Verf.	Przyporządkow. Zuordnung	λ' W/g Blo- chów nach Blochs	Przyporządkow. Zuordnung nach Blochs
4376 Å	?	4376 Å	E_2	3096 Å	?	3096 Å	E_3
4300	?	4297	E_3	3064	?	3065	E_1
4128	?			2947	<i>Hg II</i>	2947	E_1
4122	?	4122	E_2	2848	<i>Hg II</i>	2848	E_1
4063	?			2492	?	2492	E_1
3984	<i>Hg III</i>	3984	E_1	2260	<i>Hg II</i>	2260	E_1
3916	?	3916	E_2	2225	<i>Hg II</i>	2225	E_1

W naszych doświadczeniach trudno się spodziewać rtęci aż 2 lub 3-krotnie zjonizowanej, jak to wynikałoby z obecności niektórych prążków (z pośród oznaczonych znakiem zapytania). Zapewne więc mamy tu do czynienia z przypadkową zgodnością długości fali (jeżeli wykluczmy możliwość niewłaściwego określenia rzędu jonizacji przez Blochów). W każdym razie zidentyfikowanie prążków oznaczonych grubszym drukiem wydaje się zupełnie pewnym. Przypuszczenie, że pozostałe prążki nie należą wogóle do rtęci jest nieprawdopodobne ze względu na opisany

¹⁾ Bloch L. et E. Journal de Phys. et Rad. 4. 333. 1923.

w § 2 sposób przygotowania naczyń i ich kontrolę oraz z tego powodu, że przy tak znacznych gęstościach pary wpływ ewentualnych zanieczyszczeń mógłby być znikomy.

b) Pasma ciągłe. Jak wspomniano, pasma ciągłe, już dosyć silnie zaznaczone przy $140^{\circ}C$, ze wzrostem prężności pary powiększają swe natężenie i zasięg. Są to dobrze znane (np. ze zjawiska fluorescencji) pasma: w dziedzinie widzialnej z maximum przy 4850 \AA , drugie w bliskim nadfiolecie z maximum przy 3300 \AA . Następnie po stronie długofalowej prążka 2537 \AA widzimy asymetryczne pasmo z maximum przy 2540 \AA . Znacznie słabiej jest zaznaczone maximum przy 2650 \AA . Ze wzrostem gęstości pary pasma te stopniowo rozszerzają się, tworząc wreszcie (ok. $280^{\circ}C$) jednolite tło ciągłe z pewnymi tylko maximami natężenia, które rozciąga się od dalekiej czerwieni aż do prążka rezonansowego, przy którym nagle się urywa. Ten charakter zachowuje widmo aż do najwyższych temperatur, przy których triboluminescencja dała się zaobserwować (ok. $400^{\circ}C$).

Prócz opisanych wyżej pasm udało się po zastosowaniu dłuższych ekspozycji uzyskać pasmo krótkofalowe z maximum w pobliżu 2345 \AA wykryte we fluorescencji przez Steubinga¹⁾. Występuje ono dopiero w temperaturach wyższych od $200^{\circ}C$ i ze wzrostem temperatury powiększa swą intensywność, zmniejszając jednak swój zasięg od strony krótkofalowej zapewne wskutek reabsorbcji w pasmach pochłaniania. Podobny przebieg zmian w tem pasmie obserwował Niewodniczański²⁾ we fluorescencji.

Analogia, zresztą, między rozwojem widma pasmowego we fluorescencji a rozwojem tego widma w triboluminescencji jest uderzająca i w odniesieniu do wszystkich innych pasm.

6. Wyładowanie bezelektrodowe w parze rtęci. Próby wzbudzania bezelektrodowego pary rtęci podjęte w celu zbadania jej czystości ujawniły ściśle pokrewieństwo charakteru widma uzyskiwanego na tej drodze i widma triboluminescencji.

Obwód pierwotny transformatora rezonancyjnego Boasa zasilano prądem zmiennym o napięciu 150 V ($f=50 \text{ sek}^{-1}$) i natężeniu $10-12 \text{ \AA}$. Obwód wtórny zawierał metę iskrową (długości $10-20 \text{ mm}$) oraz soleoid o kilku zwojach ($7-10$) w którym umieszczano naczynie z rtęcią; w odgałęzieniu równoległym znajdował się kondensator o pojemności 2500 cm .

W zależności od temperatury (gęstości) pary rtęci można było wyróżnić trzy fazy w rozwoju wyładowań. Wyładowanie udawało się wzbu-

¹⁾ Steubing, Phys. ZS. 10. 787, 1909.

²⁾ Niewodniczański, ZS. f. Phys. 49, 59, 1928.

dzić dopiero w temperaturze ok. $50^{\circ}C$. Jest ono wówczas oślepiająco białe i składa się z bardzo licznych prążków widma łukowego i iskrowego rtęci. W pobliżu $100^{\circ}C$ charakter wyładowania dosyć nagle się zmienia. Traci ono swój blask, staje się szaro-białe. Spektrogramy wykazują w niem tylko widmo łuku odpowiadające niskim członom seryj wychodzących z poziomów $2^3P_{0,1,2}$. Powyżej $100^{\circ}C$ w wyładowaniu ukazuje się stopniowo widmo ciągle rtęci. W miarę wzrostu temperatury widmo to zyskuje na intensywności i zasięgu, by stać się stopniowo dominującą częścią emisji.

Właśnie druga i trzecia fazy w rozwoju widma wzbudzonego bez-elektrodowo wykazują dużą analogję w zestawieniu z widmem triboluminescencji. Nie wdając się w szczegółowe porównywanie tych widm podkreślimy jednak niektóre rzeczy charakterystyczne. Rzuci się tu w oczy brak prążków iskrowych (przedewszystkiem prążka 2848 \AA), których obecność w widmie triboluminescencji jest trudna do uzasadnienia. Ciekawymi są też dwa prążki λ 3096, 3064 \AA występujące przy obu omawianych sposobach wzbudzania¹⁾ (w wyładowaniu bezelektrodowym prążek 3096 b. słaby); należą one najprawdopodobniej do widma łuku rtęci, lecz nie są dotąd, jak się zdaje, dokładniej zmierzone i przy-
porządkowane.

W tle ciąglem zwraca uwagę obszar $3000\text{---}2650 \text{ \AA}$, w którym dostrzegamy słabą strukturę prążkową, najwyraźniejszą pomiędzy prążkami $2803\text{---}2752 \text{ \AA}$; jest to przypuszczalnie to samo pasmo o strukturze prążkowej, które dostrzegł R a y l e i g h²⁾ w widmie pary rtęci destylującej z łuku.

Godnem podkreślenia jest również występowanie pasma krótkofalowego w pobliżu $\lambda = 2345 \text{ \AA}$. Jak się zdaje, nie było ono dotąd w widmie wzbudzonem bezelektrodowo obserwowane.

Kończąc, dziękuję serdecznie p. Prof. W. D z i e w u l s k i e m u za powierzenie mi tematu pracy i cenne wskazówki w jej toku.

Dziękuję również szczerze p. dr. H. N i e w o d n i c z a ń s k i e m u, którego życzliwym uwagom i radom dużo zawdzięczam.

Zakład Fizyczny USB w Wilnie.

Rękopis otrzymany dn. 15 stycznia 1932.

¹⁾ Prążki te zauważono również na reprodukcjach widm wzbudzanych bez-elektrodowo w pracy V a n d e r L i n g e n a (ZS. f. Phys. 8, 145, 1922); — autor ten w swej pracy o ich obecności nie wspomina.

²⁾ R a y l e i g h, Proc. Roy. Soc. 116, 702, 1927.