

Janina Parysówna.

## O serjach rezonansowych pary bizmutu.

Über die Resonanzserien des Wismutdampfes.

### Zusammenfassung.

Die Bandenfluorescenz des *Bi*-Dampfes wurde von R. Rao und A. L. Narrajan beobachtet<sup>1)</sup>. M. c. Lennan erhielt ein Fluorescenzspektrum des *Bi*-Dampfes, das aus 18 scharfen Linien bestand<sup>2)</sup>. Die Frage nach der Entstehung dieses Spektrums wurde keiner näheren Diskussion unterworfen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Resonanzfluorescenz des *Bi*-Dampfes näher untersucht<sup>3)</sup>.

Gesättigter *Bi*-Dampf, in einem Quarzgefäss (*N*, Abb. 1.) enthalten, wurde bis zur Temperatur von 800°C erhitzt und durch eine Quecksilberlampe von grosser Leistung (*L*, Abb. 1.) erregt. Beim Vorbereiten des Quarzgefässes wurden die üblichen Vorsichtsmassregeln getroffen.

Es wurden zwei Resonanzserien erhalten: eine Triplet- und eine Dublettserie; die erste durch die Linie 4358 Å, die zweite durch die Linie 5461 Å erregt. Die experimentelle Untersuchung lässt darauf schliessen, dass wir im Falle der ersten Serie mit einer scheinbaren, durch Überlagerung von zwei Dublettserien entstandenen, Tripletserie zu tun haben.

Sie besteht aus 12 positiven Gliedern, deren mittlere Linien aus zwei unaufgelösten Linien zusammengesetzt sind. Diese Deutung wird durch folgende Tatsachen bekräftigt:

1<sup>o</sup>. Die Intensität der Triplet-Mittellinie ist grösser als die der Seitenlinien.

2<sup>o</sup>. Die erregende Linie liegt auf dem Zweige mittleren Linien der Funktion:  $\nu = f(p)$ , wobei  $p$  die Kernschwingungszahl bedeutet.

1) Siehe Fussnoten S. 95.

2) Siehe Fussnoten S. 95.

3) Eine kurze Notiz über die vorliegende Arbeit erschien in der Zeitschrift „Wszechświat“ 2, 1931. (Februar).

<sup>30</sup> Die Annahme, dass wir hier mit einer Rotations-Triplettserie zu tun haben, führt zu dem Ergebnis, dass die Rotationsquantenzahl  $m = 437$  ist, was als unwahrscheinlich angesehen werden muss.

Die Struktur der Triplets aller Serienglieder weist keine Unterschiede auf. Im zweiten, siebenten und zehnten Glied fehlen gleichzeitig beide Rotationsdubletts; es wurde daher angenommen, dass beide Serien 4358 sich nur durch verschiedene Stufen der Molekülrotationsenergie unterscheiden, der Elektronensprung jedoch, sowie die Änderung der Kernschwingungsenergie des Moleküls in beiden Serien dieselben sind. Die Anwesenheit von antistokeschen Gliedern wurde nicht festgestellt, was zur Annahme führt, die Linie 4358 Å sei vom Molekül im schwingungslosen Zustand absorbiert. Auf Grund dieser Annahme wurde für die beiden Serien folgende Formel abgeleitet:

$$\nu = 23092,0 - 309,16 \left( p + \frac{I}{2} \right) + 1,408 \left( p + \frac{I}{2} \right)^2 - 0,0304 \left( p + \frac{I}{2} \right)^3, \\ p = 0, 1, 2, \dots \quad (1)$$

Die Dublettserie, die durch die Linie 5461 Å erregt wird, erstreckt sich von etwa 5170 Å bis zur Grenze der Empfindlichkeit der Platte nach der Richtung der langen Wellen hin. Sie besteht aus fünf positiven und sechs negativen Gliedern. Es ist unwahrscheinlich, dass die Serie noch weitere, auf der Platte unsichtbare, antistokesche Glieder enthält, da die ersten Glieder eine bedeutende Intensität aufweisen. Indem wir annehmen, dass die Absorption der Linie 5461 Å dem Molekülprung vom sechsten Energieniveau der Kernschwingung als Anfangszustand entspricht, erhalten wir folgende Serienformel:

$$\nu = 19422,4 - 173,30 \left( p + \frac{I}{2} \right) + 0,324 \left( p + \frac{I}{2} \right)^2 - 0,0075 \left( p + \frac{I}{2} \right)^3, \\ p = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

Der Vergleich der beiden Serienformeln liefert uns den Beweis, dass die Quanten der Kernschwingungsenergie in den Endzuständen des Moleküls für die Serien 4358 und für die Serie 5461 bedeutende Differenzen aufweisen. Die Erklärung dieser Erscheinung erfordert weitere experimentelle Forschung.

Vom Dublettastand ( $\Delta \nu$ ) ausgehend wurde die Rotationsquantenzahl, gemäss der Beziehung

$$\Delta \nu = \frac{h}{2\pi^2 J} \left( m' + \frac{I}{2} \right) \quad (3)$$

berechnet, wobei  $h$  die Plancksche konstante,  $J$  das Trägheitsmoment des Moleküls und  $m'$  die Rotationsquantenzahl des erregten

Moleküls darstellt. Der berechnete Wert der Rotationsquantenzahl kann nur als angenähert betrachtet werden, da das Trägheitsmoment des *Bi*-Moleküls nicht genau bekannt ist. Für die Serien die durch die Linie 4358 Å erregt werden ist  $m' \doteq 241$  (die langwellige Serie), resp. 196 (die kurzwellige Serie); für die Serie 5461 ist  $m' \doteq 144$ . Die Dublettabstände der Serie 5461 sind in allen Gliedern konstant (unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen); in den Serien 4358 wird dagegen eine Abnahme der Dublettabstände mit wachsender Ordnungszahl der Glieder beobachtet. Diese Abnahme sowie der hohe Wert des Koeffizienten bei  $p^3$  zeigen darauf, dass die intramolekulare Bindung bei Molekülen, die die Serie 4358 emitieren, als anharmonisch zu betrachten sei.

Neben den oben erwähnten Resonanzserien und der Atomlinie 4723 Å enthält das Fluoreszenzspektrum des *Bi*-Dampfes noch eine Reihe von schwachen Linien, sowie auch eine schmale Bande, deren Entstehungsart unbekannt ist.

*Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau.*

Eingegangen am 21. Juli 1931.

Wstęp. Fluorescencję pary bizmutu obserwowali pierwsi K. R. Rao i A. L. Narayan<sup>1)</sup>. Wzbudzając światłem białym parę nasyconą bizmutu w temperaturze od 1300° do 1600° C otrzymali oni w obszarze od 5050 Å do 6600 Å widmo pasmowe, składające się z dwudziestu kilku pasm, gasnących w stronę czerwieni. Mc. Lennan<sup>2)</sup>, naświetlając lampą rtęciową nasyconą parę bizmutu w temperaturze 500° C, otrzymał widmo prążkowe, złożone z 18 ostrych prążków o długościach fal od 4417 Å do 4890 Å, wzbudzone przypuszczalnie przez prążek 4358 Å. Powstawania tego widma autor nie tłumaczy.

W pracy tej postawiono sobie za zadanie bliższe zbadanie fluorescencji pary bizmutu<sup>3)</sup>.

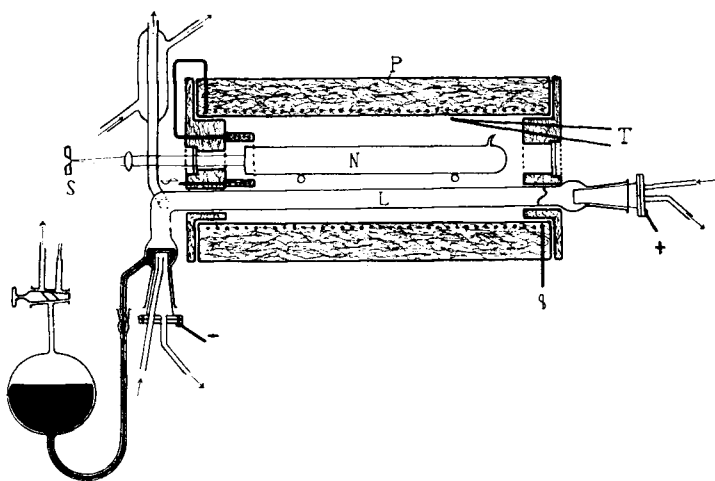
Metoda doświadczalna. Prężności pary bizmutu są stosunkowo niskie, aby więc otrzymać dostatecznie jasną fluorescencję, należy wzbudzać silnem światłem parę bizmutu w wysokiej temperaturze. W tym celu posługiwano się aparaturą przedstawioną na ry-

1) R. Rao, Proc. Roy. Soc. London A. 107, 760, 1926. A. L. Narayan, a. K. R. Rao, Phys. Ber. 6, 736, 1925.

2) J. C. Mc. Lennan, J. Walerstein a. H. Grayson Smith. Phil. Mag. VII. 3, 390, 1927.

3) Komunikat wstępny ukazał się we „Wszechświecie”, z. 2, 1931, (Luty).

sunku 1. Naczynie kwarcowe *N*, zawierające bizmut, miało postać cylindra długości 30 cm, średnicy 3 cm, zamkniętego z jednej strony płasko-równoległym okienkiem kwarcowym. Przygotowano je z zachowaniem zwykłych środków ostrożności. Bizmut (Hilgera) wdestylowano do naczynia z małego bocznego zbiornika. Naczynie, zawierające bizmut wraz z równoległą do niego poziomą lampą rtęciową *L*, zostało umieszczone w piecu elektrycznym *P*. Używano lampy rtęciowej



Rys. 1.

typu stosowanego zwykle w Zakładzie. Natężenie prądu w lampie wynosiło 10 do 12 A, dzielność około 800 watów. Temperaturę wnętrza pieca wyznaczano zapomocą termoogniwa *T*. Posługiwano się spektrografem o dyspersji: 19 Å na mm przy 4358 Å, 50 Å na mm przy 5790 Å. Jako widma porównawcze służyły widma rtęci i helu; długości fali otrzymanych prążków wyznaczano zapomocą wzoru Hartmanna. Parę nasyconą bizmutu w temperaturze 800°C (ciśnienie 0,18 mm Hg) wzbudzano lampą rtęciową i fotografowano widmo fluorescencji 8 do 10 godzin. Przy dłuższem naświetlaniu ostrość prążków na kliszy malała.

Wyniki. Otrzymano trzy serje rezonansowe dwójkowe, dwie wzbudzone przez prążek 4358 Å, jedną przez prążek 5461 Å, oraz szereg bardzo słabych prążków i wąskie, równozaczerzone pasemko.

1. Prążek 4358 Å wzbudza pozorną serję trójkową, złożoną z dwunastu wyrazów stokesowskich. Długości fal tych prążków i ich liczby falowe są podane w tablicy 1. Natężenie wyrazów serji, oceniane wzrokowo, maleje naogół, chociaż nieregularnie, w stronę fal dłuższych. Nie-

które wyrazy, t. j. drugi, siódmy i dziesiąty nie występują na kliszy, inne, np. czwarty, są znacznie słabsze niż następne. Ostatnie wyrazy serji, jedenasty i dwunasty, są tak słabe, że podane dla nich wartości liczbowe należy uważać za przybliżone.

Serja trójek wzbudzona przez prążek 4358 Å powstaje przypuszczalnie przez nałożenie się dwóch seryj dwójek rotacyjnych. Dwa, leżące bardzo blisko siebie, prążki dwójek, pozostając nierozszczepione, stanowią wyraz środkowy trójki. Prążek środkowy trójki jest emitowany przez cząsteczki, które zarówno w stanie początkowym, przed wzbudzeniem, jak i końcowym, znajdują się na tych samych poziomach rotacyjnych. Jeden z prążków skrajnych trójki, krótkofalowy, odpowiada zmniejszeniu liczby rotacyjnej o jedność, drugi, długofalowy — wzrostowi. Za tem tłumaczeniem powstawania serji trójkowej przemawia:

1<sup>o</sup>. Natężenie prążków środkowych. w trójkach jest większe niż skrajnych.

2<sup>o</sup>. Przedstawiając graficznie funkcję  $v=f(p)$ , ( $p$  jest to liczba kwantowa oscylacyjna), stwierdzono, że prążek wzbudzający leży na gałęzi prążków środkowych.

3<sup>o</sup>. Założenie, że mamy tutaj jedną serję rezonansową trójkową, której prążki leżą na dodatniej, zerowej i ujemnej gałęzi paraboli  $F o r t r a t a$ , prowadzi do wniosku, że dla cząsteczek bizmutu liczba kwantowa rotacyjna  $m = 437$ , co nie jest prawdopodobne. Zależność odległości między prążkami w dwójkach od liczby rotacyjnej będzie jeszcze omówiona niżej.

Budowa trójek we wszystkich wyrazach serji jest jednakowa, w wyrazach: drugim, siódmym i dziewiątym wypadają równocześnie obie dwójki rotacyjne, należy więc przyjąć, że dla obu seryj wzbudzonych przez prążek 4358 Å cząsteczka bizmutu znajduje się w stanie początkowym i końcowym na tych samych poziomach elektronowych i oscylacyjnych, różne są tylko poziomy rotacyjne. Ponieważ w serjach 4358 otrzymano tylko wyrazy stokesowskie, wyznaczono wzór seryjny:

$$v = 23092,0 - 309,16 \left( p + \frac{1}{2} \right) + 1,408 \left( p + \frac{1}{2} \right)^2 - 0,0304 \left( p + \frac{1}{2} \right)^3,$$

$$p = 0, 1, 2, \dots \quad (1)$$

w założeniu, że prążek 4358 Å zostaje pochłonięty przez cząsteczkę w stanie oscylacyjnym zerowym. Obliczone według wzoru (1) liczby falowe są podane w kolumnie 5 tablicy 1 (p. str. 100). Zgodność liczb falowych wyznaczonych i obliczonych jest zadowalająca.

2. Serja rezonansowa dwójek rotacyjnych, wzbudzona przez prążek 5461 Å, rozciąga się w obszarze od 5170 Å do granicy czułości kliszy, w stronę fal długich. Składa się ona z pięciu wyrazów stokesowskich

i sześciu antistokesowskich. Długości fal i liczby falowe dla serji 5461 są podane w tablicy 2 (str. 101). Natężenie poszczególnych wyrazów, oceniane również tylko wzrokowo, ulega mniejszym wahaniom niż w serjach poprzednich; wyrazów brakujących niema. Z wykresu  $r = f(p)$  stwierdzono, że cząsteczki emitujące składowe krótkofalowe dwójki znajdują się przed wzbudzeniem i po emisji na tym samym poziomie rotacyjnym. W piątym i w siódmym wyrazie serji występuje tylko składowa krótkofalowa. Być może, iż składowa długofalowa jest niewidoczna z powodu silnego zaczernienia tła kliszy w okolicy prążka wzbudzającego. Natężenie pierwszych wyrazów serji jest znaczne, jest więc mało prawdopodobne, aby istniały dalsze, niewidoczne na kliszy, wyrazy antistokesowskie. Przyjęto więc, że pochłonięcie prążka 5461 Å odpowiada skokowi cząsteczki z szóstego poziomu oscylacyjnego. Przy tem założeniu wyznaczono wzór seryjny:

$$r = 19422,4 - 173,30 \left( p + \frac{1}{2} \right) + 0,324 \left( p + \frac{1}{2} \right)^2 - 0,0075 \left( p + \frac{1}{2} \right)^3, \\ p = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

Dla serji 5461, tak jak i dla poprzednich, różnice pomiędzy wyznaczonymi wartościami na liczby falowe i obliczonymi według wzoru (2) nie przekraczają granicy błędów doświadczalnych (tabl. 1, kolumny 3 i 5).

3. Z porównania wzorów seryjnych (1) i (2) jest rzeczą widoczną, że odległości pomiędzy poziomami oscylacyjnymi cząsteczki w stanach końcowych dla seryj 4358 i dla serji 5461 różnią się znacznie. Wytłumaczenie tego zjawiska wymaga dalszego opracowania doświadczalnego. Z odległości między prążkami w dwójkach wyznaczono liczbę kwantową rotacyjną dla wszystkich trzech seryj. Jak wiadomo, odległość w dwójkach rotacyjnych  $\Delta v$ , wynosi:

$$\Delta v = \frac{h}{2\pi^2 J} \left( m' + \frac{1}{2} \right); \quad (3)$$

$h$  oznacza tu stałą Plancka,  $J$  moment bezwładności cząsteczki,  $m'$  liczbę kwantową rotacyjną cząsteczki wzbudzonej. Moment bezwładności cząsteczki bizmutu nie jest dotychczas znany, obliczono go w przybliżeniu zakładając, że cząsteczki bizmutu w stanie pary, w temperaturze 800° C są dwuatomowe, a odległość między atomami w cząsteczce jest około 10% mniejsza od najmniejszej odległości między atomami w kryształach<sup>1)</sup>, wynosi więc  $2,8 \cdot 10^{-8}$  cm. Dla seryj wzbudzonych przez prążek 4358 Å  $m' \doteq 241$  (serja długofalowa) i  $m' \doteq 196$  (serja krótkofalowa), dla serji 5461  $m' \doteq 144$ . Z zasady ekwipartycji energii wynika, że w temperaturze 800° C liczba rotacyjna  $m \doteq 190$ . Znalezione w obu przypadkach wartości są więc tego samego rzędu.

<sup>1)</sup> R. W. James, Phil. Mag. VI. 42, 193, 1921.

Odległości w dwójkach rotacyjnych w serii 546I są, w granicach błędów, wielkością stałą dla wszystkich wyrazów serii (tabl. 2, kol. 4), natomiast w serjach 4358 (tabl. 1, kol. 4) maleją one ze wzrostem numeru porządkowego wyrazu. Ze spadku  $\Delta \nu$  i dużego współczynnika przy  $\nu^3$  możnaby wnioskować, że więzy międzyatomowe w cząsteczkach, posiadających wielką energię rotacyjną (emitujących serje 4358) są anharmoniczne.

4. Oprócz trzech seryj rezonansowych i prążka atomowego 4723 Å występuje we fluorescencji bizmutu, w warunkach wyżej opisanych, pomiędzy wyrazami serii 546I szereg bardzo słabych, w regularnych odstępach, prążków i wąskie, równozaczernione pasemko, przylegające do ósmego wyrazu serii. Pochodzenie tych prążków i pasma nie jest znane.

Fotografowano również widmo fluorescencji pary bizmutu w temperaturach 600° i 900° C. Odpowiednie ciśnienia pary nasyconej wynoszą:  $1,5 \cdot 10^{-1}$  mm i 1,1 mm. Otrzymane fotografie różniły się od poprzednich tylko natężeniem; przy 600° C widmo było znacznie słabsze, przy 900° silniejsze niż przy 800° C.

5. Błędy popełniane przy wyznaczaniu długości fali zależały od położenia danego prążka, jego natężenia i ostrości. Dla seryj 4358 błąd nie przekraczał 1 Å, dla serii 546I wynosił do 2 Å, za wyjątkiem ostatnich wyrazów, które wyznaczono mniej dokładnie. Błąd popełniany przy wyznaczaniu  $\Delta \nu$  nie przekraczał  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Z e s t a w i e n i e w y n i k ó w.

Znaleziono trzy serje rezonansowe dwójek rotacyjnych pary bizmutu: dwie wzbudzone przez prążek 4358 Å, jedną przez prążek 546I Å i wyznaczono dla nich wzory seryjne.

Stwierdzono, że kwanty oscylacyjne w stanach końcowych cząsteczek dla seryj 4358 i serii 546I są różne.

Wyznaczono odległości w dwójkach rotacyjnych i obliczono w przybliżeniu, odpowiadające badanym serjom, liczby kwantowe rotacyjne.

Stwierdzono, że w serjach 4358 odległości między prążkami w dwójkach maleją ze wzrostem liczby porządkowej wyrazu serii. Jest to przypuszczalnie wynikiem anharmoniczności więzów międzyatomowych w cząsteczkach, posiadających dużą energię ruchu obrotowego. We wzorze seryjnym wyraża się to dużym współczynnikiem przy  $\nu^3$ .

Oprócz seryj rezonansowych otrzymano we fluorescencji bizmutu prążek atomowy 4723 Å, szereg bardzo słabych prążków i wąskie pasmo.

Panu Profesorowi Dr. S. P i e ń k o w s k i e m u składam serdeczne podziękowanie za wskazanie mi tematu tej pracy i za cenne wskazówki, udzielone mi podczas jej wykonywania.

Tablica I.

Serje rezonansowe wzbudzone przez prążek rtęciowy 4358,34 Å.

Numer porz.	$\lambda_{\text{pow.}} \text{ \AA}$	$\nu_{\text{próż.}} \text{ cm}^{-1}$ wyznaczone	$\Delta \nu \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{próż.}} \text{ cm}^{-1}$ obliczone
1	4414,16	22647,6	16,3 20,1	22631,3
	4417,34	22631,3		
	4421,28	22611,2		
2				22327,4
	4535,43	22042,1	15,7 20,0	
	4538,66	22026,4		
4542,78	22006,4			
3	4597,89	21742,7	16,1 19,5	21726,5
	4601,29	21726,6		
	4605,42	21707,1		
4	4661,61	21445,5	16,3 19,6	21429,2
	4665,15	21429,2		
	4669,43	21409,6		
5	4727,33	21147,3	14,3 18,2	21133,6
	4730,55	21133,0		
	4734,61	21114,8		
6				20839,7
	4861,86	20562,2	14,8 19,2	
	4865,42	20547,4		
4869,90	20528,2			
7	4931,55	20271,6	15,5 17,4	20256,0
	4935,34	20256,1		
	4939,57	20238,7		
8				19965,8
	5076,5	19693	12 15	
	5079,6	19681		
5083,4	19666			
9	5149,7	19413	16 16	19388,1
	5153,9	19397		
	5158,1	19381		



Tablica 2.

Serja rezonansowa wzbudzona przez prążek rtęciowy 5460,74 Å.

Numer porz.	$\lambda$ pow. Å	$\nu_{\text{próż.}}$ cm <sup>-1</sup> wyznaczone	$\Delta \nu$ cm <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{próż.}}$ cm <sup>-1</sup> obliczone
0	5170,32	19335,1	11,4	19335,8
	5173,47	19327,7		
1	5216,46	19164,4	12,4	19163,2
	5219,87	19152,0		
2	5263,80	18992,1	11,3	18991,1
	5266,93	18980,8		
3	5312,46	18818,1	12,8	18819,5
	5316,10	18805,3		
4	5361,23	18646,9	13,0	18648,4
	5364,99	18633,9		
5	5410,01	18478,8		18477,9
Hg	5460,74	18309,0		18307,7
7	5511,81	18137,5		18137,8
8	5564,09	17967,1	14,3	17968,3
	5568,52	17952,8		
9	5616,57	17799,3	11,8	17799,1
	5620,26	17787,5		
10	5671,71	17626,2	12,7	17630,1
	5675,78	17613,5		
11	5722,67	17469,3	11,7	17461,4
	5726,50	17457,6		

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 21 lipca 1931.