

I. St. Pasierbiński.

Über neue Resonanzserien im Selendampf.¹⁾

Nowe serie rezonansowe w parze selenu.²⁾

Streszczenie.

Badania M. Moraczewskiej³⁾ nad widmami absorbcyjnymi w parze selenu wykazały, iż w dziedzinie od λ 4179 Å do λ 4638 Å występują w odpowiednich warunkach nowe pasma absorbcyjne, które stanowią dalszy ciąg seryj Rosena.

W celu stwierdzenia, czy światło o długości fali, leżącej w obszarze jednego z nowych pasm, wzbudza świecenie rezonansowe, zestawiono odpowiednią aparaturę, której zasadnicze części przedstawia rys. 1. Objasnienia poszczególnych części podano w tekście niemieckim.

Pobudzając parę selenu światłem iskry barowej, otrzymano prążki rezonansowe. Okazało się, iż prążki te należały do dwóch nakładających się seryj, wzbudzonych przez λ 4554 Å i λ 3892 Å. Niezależnie od nich wystąpiła wyraźnie trzecia serja, wzbudzona przez λ 4525 Å (rys. 2).

Obliczono długości fal prążków, posiłkując się danymi, otrzymanymi z bezpośrednich pomiarów klisz oraz ich mikrofotogramów (rys. 3 i 4) i ustalono dla nowych seryj wzory seryjne, przyczem okazało się, iż tylko serja, wzbudzona przez λ 3892 Å zgadza się ze wzorem, zawierającym stałe, podane przez Rosena. Dla pozostałych dwóch seryj ustalono wzory seryjne, w których stałą Rosena, wynoszącą 398,8⁴⁾ zastąpiono większą — 410,3 (Tabl. I, II i III).

Przerachowano ze stałą 410,3 serję rezonansową Roseną⁵⁾, wzbudzoną w parze selenu przez λ 4359 Å (4358,5) Hg I. Zmieniwszy

¹⁾ Vorgetragen bei der VI. Tagung der Polnischen Physiker in Warschau, Oktober 1932.

²⁾ Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, w październiku 1932.

³⁾ Sprawozd. i Prace Polsk. Tow. Fiz., t. V, 65, 1930.

⁴⁾ Patrz odnośnik 1 w tekście niemieckim, str. 507.

⁵⁾ Patrz odnośniki 1 i 2 w tekście niemieckim, str. 510.

w tej serii $v'' = 12$ na $v'' = 13$, na podstawie danych M. M o r a c z e w s k i e j, dotyczących pasm absorbcyjnych pary selenu, otrzymano większą zgodność wartości zmierzonych i obliczonych, jak to przedstawia tabl. IV.

Zmianę stałej we wzorach seryjnych prawdopodobnie należy przypisać izotopom selenu.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 15 listopada 1932.

Einleitung.

Die Untersuchungen von M. M o r a c z e w s k a ¹⁾ über das Absorptionsspektrum des Selendampfes haben u. a. erwiesen, dass im Gebiet von λ 4179—4638 Å bei entsprechenden Versuchsbedingungen neue Absorptionsbanden erscheinen, welche die Fortsetzung des von R o s e n ²⁾ untersuchten Seriensystems bilden.

In der vorliegenden Arbeit handelte es sich um die Auffindung von Resonanzserien, die mit in das Gebiet der neuen Absorptionsbanden fallenden Wellenlängen erregt werden.

Untersuchungsmethode.

Die Apparaturanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Ein sorgfältig durch mehrtätiges Erhitzen entgastetes Quarzgefäß (N) mit Ansatzrohr,

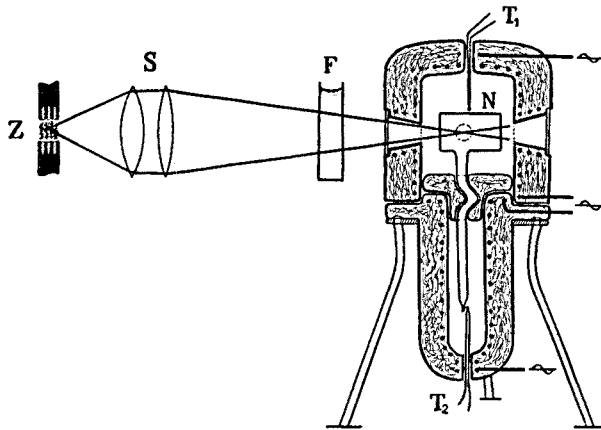


Fig. 1.

¹⁾ M. M o r a c z e w s k a, Comptes rendus des séances de la Soc. polonaise de Phys., V, 65, 1930. ZS. f. Phys., 62, 270, 1930.

²⁾ B. R o s e n, ZS. f. Phys., 43, 69, 1927.

in das chemisch reines Selen im Hochvakuum hineindestilliert wurde, befand sich in einem aus zwei Teilen bestehenden elektrischen Ofen, in dem die Temperaturen T_1 und T_2 , mit Thermoelementen gemessen, unabhängig voneinander variiert werden konnten.

Der obere Teil des Ofens hatte drei Fenster, von denen zwei zur Einstrahlung des erregenden Lichtes dienten, während durch das dritte, mit einem gestrichelten Kreis bezeichnete Fenster das Emissionslicht photographiert wurde.

Als Lichtquelle (Z) diente ein Bariumfunken (Bariumchlorid in Kohle), der eine starke, isolierte Linie λ 4554 Å aufweist.

Das mittels der Linse (S) gesammelte Licht fiel auf das Fluoreszenzgefäß und erregte dort ein ziemlich starkes Leuchten, welches am stärksten auftrat, wenn die Temperatur des unteren Ofens ca 330° C und des oberen — ungefähr 500° C betrug.

E r g e b n i s s e.

Bei Anwendung eines kleinen Glasspektrographen von Fuess wurde schon nach zweistündiger Expositionsdauer auf Gevaerts „SSS“-Platten ein typisches Resonanzspektrum erhalten, das jedoch aus ziemlich breiten und diffusen Linien bestand (Fig. 2 c).

Die Unschärfe der Linien verschwand bei einer Verminderung der Spaltbreite des Spektrographen nicht.

Da die Überlagerung des Ba -Funkens und der Resonanzserie erwies, dass ausser der Linien λ 4554 Å noch andere, im Violett gelegene Linien des Funkenspektrums mit der Resonanzserie zusammenfallen, so entstand der Verdacht, dass eine Deckung von mehren Resonanzserien möglich sei. Bei Anwendung eines blaugrünen Filters von Wratten, der das Violett vollständig absorbiert, wurde nach 20-stündiger Exposition die mit der Ba -Linie λ 4554 Å erregte Resonanzserie erhalten. Ausserdem trat deutlicher als auf der ersten Aufnahme eine andere Serie von schwächerer Intensität auf, die von der Linie $\lambda = 4525$ Å erregt wird (Fig. 2 b).

Alle auf der Aufnahme sichtbaren, mit der Linie λ 4554 Å erregten Resonanzlinien sind im Vergleich mit den auf der ersten Aufnahme auftretenden Linien etwas schmaler und nach langen Wellenlängen hin verschoben. Ohne Zweifel gehören also die in Fig. 2 c erscheinenden Linien zu mehr als einer Resonanzserie.

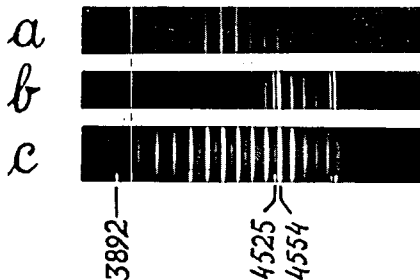


Fig. 2.

Um diese sich überlagernden Serien zu trennen, wurde weiter durch ein entsprechendes Filter auch der blaue Teil des erregenden Spektrums abgeblendet. Als Filter diente eine Methylviolettlösung in Wasser von entsprechender Konzentration, die in einem planparallelen Absorptionsgefäß aus Glas vor dem Ofenfenster angebracht wurde (Fig. I, *F*). Die Durchlässigkeit des Filters wurde mit einem kleinen Spektroskop kontrolliert.

Nach 20-stündiger Exposition wurde eine deutlich ausgeprägte Resonanzserie erhalten, die mit der Linie $\lambda 3892 \text{ \AA}$ erregt wird (Fig. 2 a).

Ein charakteristisches Merkmal der drei oben erwähnten Serien bildet ihr diffuser Charakter. Deshalb wurden möglichst kurze Expositionsdauern und ein Spektrograph von kleiner Dispersion angewendet. Zur Berechnung der Wellenlängen der einzelnen Linien wurden entweder die Photographien direkt ausgemessen oder die durch Photometrierung der Platten mit dem Mikrophotometer von Moll erhaltenen Kurven ausgenutzt. Die Genauigkeit der Messungen überschreitet nicht 2 \AA .

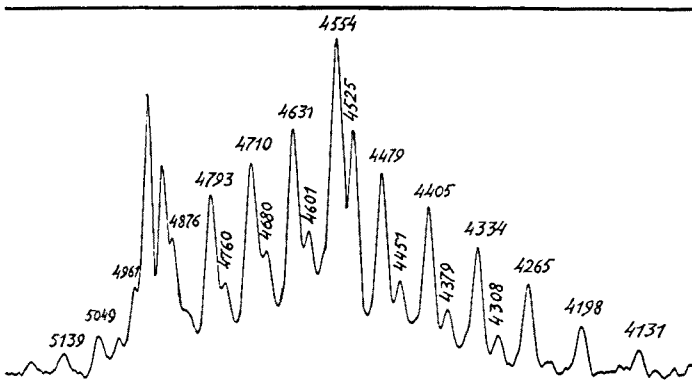


Fig. 3.

Die Mikrophotometerkurve der mit den Linien $\lambda 4554 \text{ \AA}$ und $\lambda 4525 \text{ \AA}$ erregten Resonanzserien stellt Fig. 3 dar. Die horizontal geschriebenen

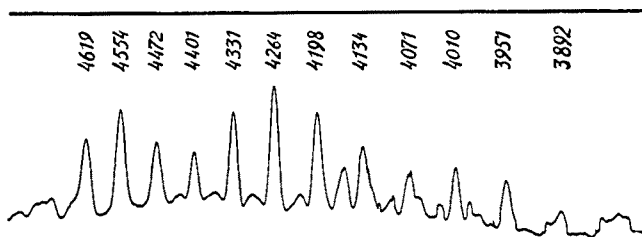


Fig. 4.

Zahlen bezeichnen die Linien der erstgenannten, die Vertikalzahlen die der zweiten Serie. Die Kurve in Fig. 4 umfasst die mit $\lambda = 3892 \text{ \AA}$ erregte Serie.

Wenn man beachtet, dass die Genauigkeit der Messungen von M. Moraczewska 2 Å beträgt, so kann man die Resonanzlinie λ 4554 Å der Absorptionsbande zuordnen, deren Kante die Wellenlänge λ 4556 Å hat. Dies würde dem Übergang vom Anfangszustand $v'' = 16$ zum Endzustand $v' = 3$ in Emission entsprechen.

Bei der Bestimmung der Serienformel für die mit λ 4554 Å und λ 4525 Å erregten Serien zeigte es sich, dass der von Rosen angegebene konstante Koeffizient des linearen Gliedes nicht anwendbar ist. Die Zahl 398,8¹⁾ wurde durch den Wert 410,3 ersetzt, so dass die Formel für die erstgenannte Serie lautet:

$$v = 28369,6 - 410,3 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + 1,32 \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2.$$

Einen Vergleich der gemessenen und berechneten Werte gestattet Tab. I.

Tabelle I.

<i>m</i>	v''	λ gemess.	ν gemess.	ν berechn.	$\Delta \nu$
-6	10	4 131 Å	24 207 cm ⁻¹	24 207 cm ⁻¹	386 cm ⁻¹
-5	11	4 198	23 821	23 825	374
-4	12	4 265	23 447	23 447	374
-3	13	4 334	23 073	23 071	372
-2	14	4 405	22 701	22 698	375
-1	15	4 479	22 326	22 327	367
0	16	4 554	21 959	21 959	365
1	17	4 631	21 594	21 594	363
2	18	4 710	21 231	21 231	367
3	19	4 793	20 866	20 871	355
4	20	4 876	20 509	20 513	352
5	21	4 961	20 157	20 158	351
6	22	5 049	19 806	19 806	347
7	23	5 139	19 459	19 457	

¹⁾ In der oben zitierten Arbeit von Rosen ist dieser Koeffizient etwas kleiner und beträgt 397,5; den Wert 398,8 gibt J. Genard in seiner Arbeit an (siehe Anmerkung 2, S. 510).

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. I (1932) Fasc. 4

Anstatt 16 antistokesscher Glieder, die zu erwarten waren, wurden nur 6 beobachtet. Von 14 positiven Seriengliedern konnten 7 ausgemessen werden.

Die Resonanzlinie $\lambda 4525 \text{ \AA}$ der zweiten Serie wurde der zur Absorptionskante $\lambda 4513 \text{ \AA}$ gehörenden Bande von M. M o r a c z e w s k a zugeordnet. Die Linie entspricht einem Übergang von $v'' = 16$ zu $v' = 4$.

Die Serienglieder lassen sich durch die Formel ausdrücken:

$$\nu = 28510 - 410,3 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + 1,32 \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2.$$

Die den stärksten Linien entsprechenden Werte sind in Tab. II zusammengestellt.

T a b e l l e II.

m	v''	λ gemess.	ν gemess.	ν berechnet	$\Delta \nu$
-3	13	4 308 Å	23 213 cm ⁻¹	23 212 cm ⁻¹	377 cm ⁻¹
-2	14	4 379	22 836	22 838	
-1	15	4 451	22 467	22 467	369
0	16	4 525	22 099	22 099	368
1	17	4 601	21 734	21 734	365
2	18	4 680	21 368	21 371	366
3	19	4 760	21 008	21 011	360

Die Resonanzlinie $\lambda 3892 \text{ \AA}$ der dritten Serie wurde der Bande von R o s e n mit der Absorptionskante $\lambda 3886 \text{ \AA}$ zugeordnet, wonach diese Serie durch den Übergang von $v'' = 6$ zu $v' = 3$ zustande kommt.

Für diese Serie wurde die Formel mit R o s e n s Koeffizient aufgefunden:

$$\nu = 28230,4 - 398,8 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + 1,32 \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2.$$

Die Zahlenwerte sind in Tab. III zusammengestellt.

Die Linien $\lambda 4554 \text{ \AA}$ und $\lambda 4525 \text{ \AA}$ von B a II sind die langwelligsten der bisher bekannten, Resonanz erregenden Linien. Da für diese, im Absorptionsgebiet der neuen Banden von M o r a c z e w s k a liegenden Linien, der konstante Koeffizient von R o s e n s Formeln nicht

Tabelle III.

m	ν''	λ gemess.	ν gemess.	ν berechnet	$\Delta \nu$
0	6	3 892 Å	25 694 cm ⁻¹	25 694 cm ⁻¹	384 cm ⁻¹
1	7	3 951	25 310	25 314	373
2	8	4 010	24 937	24 936	374
3	9	4 071	24 563	24 561	373
4	10	4 131	24 190	24 189	370
5	11	4 198	23 820	23 819	368
6	12	4 264	23 452	23 452	363
7	13	4 331	23 089	23 087	367
8	14	4 401	22 722	22 725	359
9	15	4 472	22 363	22 366	356
10	16	4 544	22 007	22 010	357
11	17	4 619	21 650	21 656	

anwendbar ist, wurden die Formeln für zwei andere, ebenfalls in dieses Gebiet fallende Resonanzserien geprüft und zwar für die von B. Schmidt¹⁾ aufgefundene, mit der Linie $\lambda 4481 \text{ \AA}$ Mg II und die von Rosen²⁾ untersuchte, mit der Linie $\lambda 4359 \text{ \AA}$ Hg I erregte Serie.

Beide Serien wiesen grosse Abweichungen der gemessenen und berechneten ν auf; es war interessant zu sehen, ob sie nicht auf Grund der neuen Formel mit dem Koeffizient 410,3 berechnet werden könnten.

Die mit $\lambda 4481 \text{ \AA}$ erregte Serie wurde vom Verfasser neu aufgenommen. Die erhaltenen Photographien und Mikrophotometerkurven scheinen darauf hinzuweisen, dass die erhaltenen Linien das Resultat der Überlagerung von mehreren Serien sind, so dass die Frage der Koeffizientenwahl erst nach genauere Analyse mit einem Spektralapparat von grosser Dispersion entschieden werden kann.

¹⁾ B. Schmidt, Bull. Acad. Polonaise, série A, 279, 1928.

²⁾ S. Anmerkung 2, S. 504.

Die mit λ 4359 Å (λ 4358,5 Å) von *Rosen* erregte Serie von *Rosen* wurde mit grosser Dispersion von *W. Kessel*¹⁾ untersucht (Tab. IV, die mit Sternchen bezeichneten Werte). Im grün-gelben Spektralgebiet wurden die Wellenlängen von *J. Genard*²⁾ gemessen, der die grossen Abweichungen der gemessenen und berechneten Werte betont.

Für die Entstehung dieser Serie wird von *Rosen* der Übergang vom Zustand $v''=12$ zum $v'=1$ angegeben, während man aus dem Absorptionskantenschema von *M. Moraczewska* einen Übergang von $v''=13$ zum $v'=3$ annehmen müsste. Wenn man sich auf diese Annahme stützt und den neuen Koeffizienten 410,3 anwendet, so erhält man die Serienformel:

$$\nu = 28242,5 - 410,3 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + 1,32 \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2.$$

Diese Formel weist bei weitem bessere Übereinstimmung mit den gemessenen Zahlenwerten auf, als die Formel von *Rosen*. Einen Vergleich ermöglicht Tab. IV.

Tabelle IV.

m	v'' Rosen	ν berechn. Rosen	ν gemess.	ν berechnet mit dem neuen Koeffizienten	v'' (die ver- besserten Niveaus)
—1	11	23 312 cm ⁻¹	23 319* cm ⁻¹	23 320 cm ⁻¹	12
0	12	22 944	22 944*	22 944	13
1	13	22 580	22 572*	22 571	14
2	14	22 218	22 202*	22 200	15
3	15	21 859	21 834*	21 832	16
4	16	21 502	—	21 467	17
5	17	21 148	21 097	21 104	18
6	18	20 797	20 768	20 744	19
7	19	20 448	—	20 386	20
8	20	20 103	20 028	20 031	21
9	21	19 759	19 685	19 679	22
10	22	19 418	19 338	19 330	23
11	23	19 080	18 982	18 983	24
12	24	18 744	18 646	18 638	25

1) *W. Kessel*, *C. R. Soc. pol. de Phys.*, *V*, 413, 1931.

2) *J. Genard*, *Bull. Acad. roy. de Belgique, Cl. des Sc.*, 5e série, *XVII*, nr. 10, 1931.

Die Änderung des konstanten Koeffizienten in den Serienformeln des Resonanzspektrums des *Se*-Dampfes ist wahrscheinlich den *Se*-Isotopen zuzuschreiben. Jedoch vor einer eingehenden Diskussion dieses Themas ist es erforderlich, ein grösseres experimentelles Tatsachenmaterial zu sammeln.¹⁾

Herrn Prof. Dr. S. P i e ń k o w s k i spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus für seine wertvollen Ratschläge und zahlreichen Weisungen, die er mir während der Ausführung dieser Arbeit erteilt hat.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Eingegangen am 15. November 1932.

¹⁾ *Anmerkung bei der Korrektur.* Nach dem Abschluss dieser Arbeit erschien eine Notiz von Herrn J. G e n a r d (Bull. Soc. Roy. Sc. Liège, 176, 1932) der auf Grund meiner ihm mitgeteilten Ergebnisse versucht, diese Frage zu deuten.