SPIS AUTORÓW,

uwzględnionych w powyższej pracy.

Cyfry oznaczają stronice.

Alt 277—281, 290, 307—309, 312.
d'Arsonoal 306.
Baly 281.
Barschall 280—282, 284.
Beckmann 288.
Behn 285—291, 294, 295, 298, 299, 305—307.
Bernoulli 282, 283.
Berthelot 292.
Bettendorf 274.
Boltzmann 296
Bunsen 274, 275, 305.
Bunte 281.
Callendar 288.
Clapeyron 278, 306.
Curie M. 279.
Curie P. 279.
De la Rive 274
Dewar 276—281, 284, 289, 305, 306, 308—312.
Dulong 274, 278, 287, 295, 303, 309.
Einstein 295, 297, 299, 302.
Estreicher 281—283, 294, 295, 299, 307, 311, 312.
Eucken 297, 299, 302, 306, 313.
Favre 304—7, 313.
Fenner 307.
Forch 282—284.
Franklin 311, 312.
Gaede 300, 301.
Gannon 288.
Giebe 288, 299.
Haber 280.
Hampson 276.
Hess 290.
Holman 293.
Jackson 289—291, 293—295.
Jahn 274.
Joly 289.
Joule 294.
Keesom 279, 312.
Kopp 274, 288, 294.
Koref 282, 283, 286, 295, 297—299, 313.
Kraus 311, 312.
Laborde 279.
Laplace 273.
Larive 274.
Lavoisier 273.
Linde 276.
Lindemann 297, 299, 302.
Luginin 284.
Magnus 297.
Marcet 274.
Mathias 293, 307.
Nernst 280, 285, 296, 299, 300, 302—306, 310, 313.
Nordmeyer 282—284, 290, 294.
Pebal 274.
Person 289.
Petit 274, 278, 287, 295, 303, 309.
Petterson 290.
Pfaundler 293.
Place, de la, 273.
Planck 296, 302.
Pollitzer 313.
Regnault 273—275, 293, 295.
Richards 285, 286, 289—295.
Richarz 287.
Richtmyer 307.
Rive, de la, 274.
Schimpff 294.
Schmitz 285, 288—290, 294, 295.
Schnerr 311.
Schuster 288.
Schüz 274, 288.
Shearer 282, 306, 307.
Silbermann 304.
Staniewski 282—285, 294, 295, 299, 312.
Szukarew 284.
Thilorier 273.
Tilden 287, 288, 291, 294, 298.
Travers 281.
Trowbridge 285, 288, 294.
Weber 274, 275.
White 293.
Witkowski 275, 276, 285.
Wüllner 274.
Zakrzewski 275.

ZDZISŁAW THULLIE.

Pola molekularne i ich znaczenie w Teoryi Magnetyzmu i w Optyce.

(Les champs moléculaires et leur signification dans la Théorie du Magnétisme et dans l'Optique).

Panująca obecnie wszechwładnie w Fizyce teorya elektronowa, tak owocna w zastosowaniu do zjawisk elektrycznych i świetlnych, przez długi czas wydawała się zupełnie bezużyteczną w dziedzinie Magnetyzmu. Dopiero w r. 1905 zdołał Paweł Langevin na podstawie tej teoryi podać zadawalające wyjaśnienie zjawisk dia- i paramagnetyzmu, odpowiadające pomysłom Ampère'a i Webera.

Momenty magnetyczne cząsteczkowe są, według jego zapatrywań, wypadkowemi momentów prądów kołowych, powstających przez ruchy elektronów w atomie. Te prądy elementarne przy powstawaniu pola — dzięki indukcyi własnej — doznają pewnej modyfikacyi, która polega na zmniejszeniu się prędkości wycinkowej ruchu elektronów bez odkształcenia się ich torów. Powstała stąd zmiana momentu magnetycznego wypadkowego (bez względu na to, czy on istnieje, czy nie) jest zawsze ujemna. Gdy więc wypadkowa wszystkich momentów magnetycznych w atomie wskutek ich zupełnej symetryi jest zerem, występuje w chwili powstawania pola polaryzacya diamagnetyczna. Polaryzacya ta powstaje zresztą we wszystkich ciałach, tak dia-, jak i para- i ferromagnetycznych; diamagnetyzm jest więc ogólną własnością materyi. W ciałach, należących do dwu ostatnich typów, wypadkowy moment magnetyczny cząsteczki jest różny od zera, pole zewnętrzne wywiera więc na nią pewien moment obrotowy, zgodny z jego kierunkiem.

Langevin wypracował teoryę przedewszystkiem dla gazu paramagnetycznego. Pojedyńczym kierunkom momentów magnetycznych cząsteczko-

wych takiego gazu odpowiadają rozmaite wartości energii potencyalnej. Pole magnetyczne wywołuje zmianę energii kinetycznej pojedyńczych cząsteczek; wynikłe stąd zaburzenie równowagi cieplnej wywołuje oddziaływanie, które wyrównywa różnice w energii kinetycznej cząsteczek dla wszelkich kierunków, wytwarzając przez to polaryzacyę paramagnetyczną. Według teoryi gazów wynika bowiem z owego oddziaływania pewne uprzywilejowanie kierunku najmniejszej energii potencyalnej, t. j. zgodnego z polem zewnętrznem.

Paramagnetyzm nie występuje więc, w przeciwieństwie do diamagnetyzmu, bezpośrednio, lecz jest następstwem oddziaływań śródcząsteczkowych; te zaś objawiają się w gazach paramagnetycznych w postaci zderzeń, wynikłych z wywołanej przez pole magnetyczne zmiany równowagi cieplnej. Paramagnetyzm występuje więc dopiero po upływie t. zw. czasu relaksacyi. Początkowy moment diamagnetyczny niknie tu wobec przeważającego momentu dodatniego. Wymiana jednak energii między prądami cząstkowymi a polem zewnętrznem, a więc i ruch całości cząsteczek następuje zawsze w drodze modyfikacyi diamagnetycznej.

Z tego punktu widzenia diamagnetyzm jest własnością czysto atomową, a jako taki, nie zależy wcale od temperatury, co też istotnie okazuje doświadczenie dla wszystkich ciał diamagnetycznych z wyjątkiem bizmutu. Natomiast w ciałach paramagnetycznych oryentacya cząsteczek zależy równocześnie od pola i od ruchu cieplnego; iloczyn ze spółczynnika namagnesowania i temperatury bezwzględnej jest tu, zgodnie z prawem Curie'go, wielkością stałą C, zwaną stałą Curie'go.

Mechanizm zjawisk para- i diamagnetyzmu jest również — według Langevina — zasadniczo odmienny. Podczas gdy na polaryzacyę diamagnetyczną składa się wspólne działanie wszystkich elektronów w atomie, wypadkowy moment magnetyczny cząsteczkowy gazu paramagnetycznego (a prawdopodobnie także i żelaza) może pochodzić tylko od jednego lub kilku elektronów, odróżniających się wybitnie od reszty. Elektrony te zajmują — jak sądzi Langevin — miejsce na obwodzie cząsteczki, są to prawdopodobnie te elektrony, które odgrywają ważną rolę w działaniach chemicznych. Za tem przemawia wybitny wpływ własności molekularnych, fizycznych i chemicznych, na wielkość paramagnetyzmu [1].

Z tem jednak zapatrywaniem niełatwo można pogodzić fakt istnienia paramagnetycznego połączenia dwóch pierwiastków czysto diamagnetycznych (jak np. bromek miedzi, chlorek miedzi) [2]. Z dwóch części symetrycznych musiałaby bowiem powstać całość niesymetryczna.

---

[1]) Honda. Magnetische Eigenschaften der Materialien u. die molekulare Theorie. Physik Zeitschr. XI, str. 1078, 1910.

[2]) Honda, tamże.

O wiele większe trudności nastręczają się przy wyjaśnianiu rozlicznych własności ferromagnetyzmu. Hypotezę „rozdziału", opartą na analogii polaryzacyi magnetycznej do dielektrycznej, naszkicowaną przez Poissona, a rozwiniętą przez F. Neumanna, zastąpiła (wobec trudności przy wyjaśnieniu nasycenia magnetycznego) hypoteza „oryentacyi". Autor jej, Wilhelm Weber, wprowadził pierwszy do teoryi magnetyzmu magnesy cząsteczkowe o stałym momencie magnetycznym. Każdy z tych magnesów ma swoje położenie równowagi, które wynika z oddziaływań pozostałych magnesów. Pod wpływem tych oddziaływań i pola zewnętrznego magnes przybiera położenie, zależne od kierunku pola wypadkowego. Osi tych magnesów w stanie nasycenia są wszystkie równoległe; w ciałach nienamagnesowanych zaś oryentacya ich dla każdego kierunku jest jednakowo prawdopodobna. Według tych zapatrywań jednak podatność musiałaby być początkowo stała, dla silniejszych zaś pól stopniowo maleć aż do zera bez osiągnięcia, jak wymaga doświadczenie, pewnej największej wartości. Teorya ta nie zdołała nadto zdać sprawy ze zjawiska histerezy, tak charakterystycznego dla ciał silnie magnetycznych.

Pierwszą próbę bodaj jakościowego wyjaśnienia zjawisk histerezy podał J. Ewing. W hypotezie swej położył on nacisk na zależność pola molekularnego w danym punkcie od ugrupowania sąsiednich magnesów. Dzięki temu wpływowi, po przekroczeniu granicznego natężenia pola zewnętrznego, pierwotne ugrupowanie magnesów nie powraca, rozważany zaś magnes przybiera nowe położenie równowagi, podobnie jak cząsteczka trwale odkształconego ciała sprężystego.

Jeszcze korzystniejsze stanowisko przy rozważaniu danego zagadnienia zajął P. Curie. Doszedłszy do prawa zależności paramagnetyzmu od temperatury, uczony ten dostrzegł pierwszy uderzające podobieństwo związków, wyrażających tę zależność, do prawa ściśliwości gazów. Rozważania Ewinga zdołał on znacznie pogłębić przez porównanie między przejściem ze stanu słabego magnetyzmu do ferromagnetyzmu a przejściem ze stanu gazowego w stan ciekły, w którym główna rola przypada działaniom śródddrobinowym.

Silną podporą tej hypotezy stała się powyżej streszczona teorya Langevina, według której w stanie paramagnetyzmu, podobnie jak w stanie gazowym, każda cząsteczka z osobna reaguje energią ruchu przeciw zewnętrznym działaniom pola lub ciśnienia. Z drugiej strony niemożliwość osiągnięcia w ciałach paramagnetycznych takiego namagnesowania, do jakiego dochodzi się w ciałach ferromagnetycznych, utrwaliła Langevina w zapatrywaniu, że tylko oddziaływania między drobinami mogą być przyczyną wysokiego natężenia ferromagnetyzmu.

Myśl tę skrystalizował P. Weiss[1] i ujął w konkretne formy hypotezy. Wypowiada ją zasadnicze założenie jego teoryi ferromagnetyzmu, które przyjmuje proporcyonalność natężenia namagnesowania do jednorodnego pola molekularnego, będącego wynikiem łącznego działania na daną cząsteczkę ze strony molekuł sąsiednich. Poza tem przyjmuje Weiss jednakową swobodę ruchu obrotowego cząsteczek ciała ferromagnetycznego, jak w gazie. Tak co do energii ruchu postępowego drobin, jak wogóle co do natury pola molekularnego, Weiss nie wprowadza żadnych założeń.

Kierując się analogią, wskazaną przez Curie'go, możnaby nazwać to pole molekularne polem wewnętrznem, gdyż, podobnie jak ciśnienie wewnętrzne wśród cząstek gazu dodane do zewnętrznego, według Van der Waalsa, zdaje sprawę z wielkiej gęstości cieczy, tak pole molekularne, złożone z polem magnetycznem zewnętrznem, tłómaczy silne namagnesowanie ciał ferromagnetycznych.

Temperaturze krytycznej odpowiada w tem porównaniu temperatura utraty magnetyzmu stałego (punktowi Curieg'o). Przemiana ferromagnetyzmu w paramagnetyzm pochodzi od przejścia drobin magnetycznych ze stanu, w którym ulegają wzajemnemu przyciąganiu, w stan zupełnej niezależności; badanie przemiany płynów ze stanu ciekłego w gazowy wykazało podobnie, że ich cząsteczki wzajemnie się przyciągają, lecz równocześnie ich ruch cieplny spełnia funkcyę siły odpychającej, dzięki której mogą one zyskać swobodę ruchu.

Jak należy zapatrywać się na jednorodność pola molekularnego? Chcąc uniknąć zbyt sztucznych, osobno ad hoc wprowadzonych założeń, Weiss skłania się do przyjęcia założenia, że pole molekularne jest wypadkową działań, pochodzących od nieskończenie małych magnesów; albowiem moment magnetyczny, wywołany przez pola takich magnesów, jest taki sam, jak w polu magnetycznem jednorodnem.

Czy w ciałach słabo magnetycznych istnieje pole molekularne? Może nie istnieje, ale może też istnieć, lecz rozkład drobin uniemożliwia im swobodę oryentacyi. Że hypoteza ta jest prawdopodobna, świadczy o tem fakt, że dodanie pierwiastka obcego do żelaza obniża jego temperaturę utraty magnetyzmu. Za tem przemawia również wykrycie własności czysto ferromagnetycznych olignitu, którego natężenie namagnesowania przy nasyceniu jest blizko dwa tysiące razy słabsze, niż w żelazie.

Dlaczego to niezależne, trwałe namagnesowanie nie daje się spostrzedz w substancyach nienamagnesowanych w braku pola magnetycznego? Jak

[1]) Weiss. Über die rationalen Vorhältnisse der magn. Momente der Moleküle u. das Magneton. Phys. Zeitschr. XII, s. 935—952, 1911.

ciecz może istnieć ze swą wielką gęstością przy samem tylko ciśnieniu wewnętrznem, tak i to pole molekularne może istnieć niezależnie od pola zewnętrznego. Przyczyną zaś niewidoczności jest prawdopodobnie jego dowolna oryentacya; gdy bowiem pole molekularne w większej bryle materyalnej przybiera wszelkie możliwe kierunki, substancya wydaje się magnetycznie obojętną.

Istnienie pola molekularnego występuje więc na jaw tylko dzięki polu zewnętrznemu. W polach odpowiednio silnych następuje równoległe układanie się pól molekularnych we wszystkich częściach ciała magnetycznego. Występuje wtedy trwałe namagnesowanie, określone przez wielkość nasycenia przy danej temperaturze. Wielkość ta zależy oczywiście od temperatury; z zupełnem nasyceniem mielibyśmy do czynienia tylko w temperaturze bezwzględnego zera.

Stan nasycenia istnieje zatem tak w ciele namagnesowanem, jak w ciele silnie magnetycznem; w pierwszem namagnesowanie jest skierowane wszędzie równolegle, w ostatniem — bezładnie.

Rozważając zależność namagnesowania gazu paramagnetycznego od ruchu cieplnego, Langevin oparł się na prawie Maxwella i Boltzmanna, które tyczy się rozdziału oryentacyi drobinowych, odpowiadających rozmaitym wartościom energii potencyalnej. Na tej podstawie doszedł do następującego związku między „nasyceniem względnem", t. j. stosunkiem namagnesowania I i namagnesowania I_0 w stanie bezwzględnego nasycenia (w temperaturze $T=0$), a między polem H i temperaturą T:

(1) $$\frac{I}{I_0}=\frac{\operatorname{ch} a}{\operatorname{sh} a}-\frac{1}{a},$$

gdzie

(1') $$a=\frac{MH}{RT},$$

M oznacza tu moment magnetyczny cząsteczkowy, R stałą gazową.

Po wprowadzeniu obu hypotez zasadniczych Weiss rozszerzył ważność powyższego związku na ciała ferromagnetyczne. W braku pola zewnętrznego mamy do czynienia tylko z polem molekularnem; związek (1) pozwala zatem wyznaczyć wpływ temperatury na namagnesowanie trwałe. W ten sposób Weiss otrzymał ważny związek między temperaturą Curie'go Θ, stałą Curiego C_m (po przejściu substancyi ze stanu ferromagnetycznego w paramagnetyczny) i stałą ogólną N proporcyonalności pola molekularnego do natężenia namagnesowania ($H_m=NI$):

(2) $$\Theta=\frac{C_m}{m}\,ND$$

(m oznacza ciężar drobinowy, D gęstość).

Na podstawie (1), (1') i (2) doszedł on nadto do prawa „stanów magnetycznie sobie odpowiadających", określającego zależność namagnesowania trwałego od temperatury w postaci zupełnie ogólnej, niezależnej od natury substancyi. Prawo to wypowiadają dwa równania:

$$\frac{T}{\Theta} = \frac{3}{a}\,\frac{I}{I_0} \qquad \text{i równanie (1).} \tag{3}$$

Po usunięciu zmiennej pomocniczej a, otrzymamy związek między wielkościami $\frac{I}{I_0}$ i $\frac{T}{\Theta}$, charakteryzującemi owe stany odpowiadające sobie. Krzywa, przedstawiająca ten związek, ma przebieg zgodny z krzywą doświadczalną tylko dla magnetytu i pyrhotyny (jednakowoż i tu zachodzą znaczne różnice w temperaturach bardzo nizkich) oraz dla Fe_2Ni; natomiast dla żelaza, niklu i kobaltu okazują się zbyt wielkie odstępstwa, aby ta teorya mogła utrzymać się bez pewnego uzupełnienia (o czem będzie mowa poniżej).

O wiele szczęśliwsze są wyniki teoryi Weissa dla temperatur wyższych od punktu Curie'go. Wymagana przez teoryę stałość iloczynu ze spółczynnika namagnesowania i nadwyżki temperatury pomiaru ponad punkt Curie'go znajduje znakomite potwierdzenie w doświadczeniu [1]. Pewne odstępstwa natomiast okazuje żelazo ponad punktem Curie'go, nazwane przez Osmonda żelazem β w odróżnieniu od silnie magnetycznego α. Związek między dwiema powyżej podanemi wielkościami jest przedstawiony przez hyperbolę równoboczną tylko do temperatury 820° C, powyżej której spad namagnesowania jest nieco silniejszy; w temperaturze 920° żelazo występuje w nowym stanie, jako t. zw. żelazo γ, mające charakter substancyi czysto paramagnetycznej (spółczynnik namagnesowania jest tu, zgodnie z prawem Curie'go, odwrotnie proporcyonalny do temperatury bezwzględnej). Wielkość tego spółczynnika doznaje nagłego powiększenia w stosunku 3 : 2 w temperaturze 1280° przy przejściu w nową odmianę żelaza δ (również czysto paramagnetyczną). Założenia teoryi pól molekularnych doprowadzają do ciekawego wniosku, tyczącego się struktury cząstek drobin żelaza we wszystkich czterech odmianach. Z wartości stałej Curie'go wynika bowiem, że cząsteczki żelaza α, β i γ składają się z dwóch atomów, żelaza δ zaś z trzech atomów [2].

W myśl teoryi pola molekularnego należy uważać stan β za stan ferromagnetyzmu „warunkowego", t. j. wywołanego przez pole zewnętrzne. Tu jednak napotykamy na nowe trudności: z doświadczeń Le Chateliera wy-

[1] v. P. Weiss i G. Foex. Archives des Sciences phys. et natur. (4) 3 i 4. 1911.
[2] v. C. R., t. CXLIV, p. 25, 1907.

nika, że przejściu ze stanu β do stanu γ towarzyszy zmniejszenie objętości. Nasuwa się zatem pytanie: z jakiego powodu zbliżeniu się cząsteczek ma odpowiadać znikanie ich wzajemnych oddziaływań?

Niewyjaśnione są również spostrzeżenia, których dokonali du Bois i Honda nad słabym magnetyzmem, gdzie spółczynnik namagnesowania pozostaje stały lub zwiększa się z podnoszeniem się temperatury. Widzimy więc, że już w tym względzie teorya Weissa okazuje liczne braki, że więc nie obejdzie się bez zmian, nawet dość daleko idących.

Bardzo pomocnem przy wyjaśnieniu głównych cech ferromagnetyzmu okazało się badanie kryształu ferromagnetycznego, zwanego pyrhotyną. Kryształ ten posiada — jak okazały badania Weissa — pewien wyodrębniony kierunek, zwany kierunkiem łatwego namagnesowania, w którym natężenie namagnesowania ma wartość stałą I_0. Jeżeli jednak działa pole, rosnące w kierunku stałym, przeciwnym do kierunku I_0, to dla pewnej wartości pola H_c nastąpi nagła zmiana kierunku namagnesowania. H_c jest to pole koercytywne. Pas histerezy, odpowiadający temu kierunkowi, jest zatem prostokątem. Natężenie namagnesowania może tu przybrać tylko dwie wartości: nasycenie dodatnie i ujemne. Jeżeli zaś przybiera pozornie wartości pośrednie, pochodzi to stąd, że pewna część substancyi posiada namagnesowanie dodatnie, a powstała — ujemne, spostrzegamy zaś ich różnicę.

Ważną rolę odgrywa tu płaszczyzna podstawowa rombowego pryzmatu pyrhotyny czyli t. zw. płaszczyzna magnetyczna, w której leży wspomniany kierunek łatwego namagnesowania OX. Jeżeli pole nie działa w kierunku OX, namagnesowanie oddala się od XO, pozostając stałe w płaszczyznie magnetycznej, tak jak gdyby istniało w tej płaszczyznie w kierunku prostopadłym do OX pole molekularne odmagnetyzujące. By jednak wyjaśnić słabe namagnesowanie, występujące również w kierunku prostopadłym do płaszczyzny magnetycznej, przyjmujemy działanie w tym kierunku innego pola odmagnetyzującego, o wiele silniejszego od poprzedniego, a pochodzącego ze struktury kryształu. Pyrhotyna jest więc ferromagnetyczna w płaszczyznie magnetycznej, a paramagnetyczna w kierunku prostopadłym do niej.

Przyjąwszy, że pole molekularne ma tylko dla powyższych trzech kierunków oryentacyę zgodną z namagnesowaniem, a w nieobecności pola może przybrać tylko kierunek jednej z trzech osi (przyczem oryentacya w kierunku OX odpowiada równowadze stałej), otrzymujemy zależność namagnesowania w płaszczyznie magnetycznej od pola i kątów, które obie te wielkości tworzą z kierunkiem OX, zupełnie zgodną z wynikami doświadczeń.

Powyższe własności pyrhotyny przypisuje Weiss nietylko kryształom ferromagnetycznym (do których należy np. magnetyt), lecz także żelazu, opierając się na twierdzeniu, że jednorodność tej substancyi jest tylko pozorna.

Zdaniem Weissa żelazo składa się z wielkiej liczby kryształów elementarnych, mających podobne własności jak pyrhotyna; w żelazie zaś nienamagnesowanem wektory namagnesowania posiadają wszelkie możliwe kierunki. Rozumując więc podobnie jak poprzednio, Weiss tłómaczy stałość odwracalnej podatności, którą uwzględniając, otrzymuje dla słabych pól zbiór pasów histerezy o uderzającem podobieństwie do krzywych doświadczalnych Ewinga[1].

Badając własności magnetyczne warstw żelaza, osadzonych drogą elektrolizy w polu magnetycznem, Maurain otrzymał krzywę histerezy w kształcie zbliżonym do prostokąta, podobną zatem do krzywej pyrhotyny. Przeciw nasuwającemu się przypuszczeniu, że przy osadzaniu się żelaza w polu magnetycznem powstają drobne kryształy magnetyczne, jako też w ogóle przeciw hypotezie o anizotropii żelaza, wystąpili Kaufmann i Meier, a przedewszystkiem R. Gans, autor odmiennej teoryi ferromagnetyzmu.

Z drugiej strony wykazał J. Kunz[2], że praca histerezy, obliczona na podstawie założeń Weissa, w porównaniu do wyznaczonej na podstawie tablic Ewinga[3] dla wielkich pól jest za mała, dla słabych zaś za wielka. Mimo to uważa on Weissowską hypotezę ferromagnetyzmu żelaza za zbliżoną do rzeczywistości, przypuszczając, że pewne zmiany założeń zasadniczych sprowadzą zupełną zgodność teoryi z doświadczeniem.

O wiele sceptyczniej zapatruje się na powyższą teoryę Gans[4]. Powtórzywszy doświadczenia Kaufmanna i Meiera, przy użyciu odmiennej metody badania i znacznie silniejszych pól, doszedł on do przekonania, że, jeżeli pole magnetyczne wywołuje jaką anizotropię żelaza, to jest ona wielkością zupełnie innego rzędu, niż w pyrhotynie; że magnetyczne własności żelaza elektrolitycznego, obserwowane przez Mouraina, tak różne od własności zwykłego żelaza, nie pochodzą od grupowania się kompleksów krystalicznych, powstających pod wpływem pola magnetycznego, co musiałoby spowodować wybitną anizotropię, lecz mają inne przyczyny.

Powyższe wnioski Gansa, jak to okazał niedawno Vallauri[5], mogą się jednak odnosić tylko do bardzo silnych pól, gdyż tak różnica między

[1]) Pewien rozdźwięk między krzywemi w szczegółach drugorzędnych Weiss usuwa przez odpowiednie hypotezy dodatkowe, o czem patrz Journal de Physique 675. 1907.

[2]) J. Kunz. Zur Weiss'chen Theorie der Hysteresis der ferrom. Substanzen. Ph. Zeitschr. XIII, str. 591—594, 1912.

[3]) Magnetic Induction in Iron and other Metals. London, 1900, str. 107.

[4]) A. Gaus. Magnetisches Verhalten elektrolytischer Eisenschichten Ph. Zeitschr., 911—917, 1911.

[5]) G. Vallauri Magnetische Anisotropie des Eisens, Ph. Zeitschr. XIII, 314—316. 1912.

podatnością w kierunkach silniejszego i słabszego namagnesowania, jak i wielkość kąta, zawartego między polem zewnętrznem a namagnesowaniem, będące głównemi cechami anizotropii magnetycznej, maleją ze wzrostem pola. Dla słabych pól (około 4 gaussów) wykazał on całkiem wyraźną anizotropię; różnica podatności w obu wspomnianych kierunkach dosięgała tu 73% podatności większej. Ostatnie badania przemawiają zatem na korzyść hypotezy Weissa.

Na tem zakończmy omawianie powyższej hypotezy ferromagnetyzmu żelaza i powróćmy do ogólnej teoryi pól molekularnych.

Prócz wielu dotychczas okazanych zalet posiada ona jeszcze i tę, że tłómaczy w nadzwyczaj prosty sposób nagłe przeskoki ciepła właściwego, dostrzeżone w wysokich temperaturach w substancyach ferromagnetycznych. Dla żelaza, niklu i magnetytu, które dotychczas w tym względzie zbadano, temperatura nieciągłości ciepła właściwego okazała się identyczną z ich punktami Curie'go. Pozornym tym nieprawidłowościom odpowiada energia, pochłonięta przy „zniszczeniu" pól molekularnych, a obserwowana wielkość nieciągłości zgadza się z obliczoną na podstawie teoryi pól molekularnych.

Uwydatniwszy dodatnie strony tej teoryi, nie możemy pozostawić w ukryciu jej stron ujemnych. Niektóre z nich omówiliśmy już poprzednio, jak przedewszystkiem bezsilność teoryi wobec zagadnienia, które tyczy się malenia namagnesowania żelaza przy przejściu ze stanu β w stan γ, połączonem z kurczeniem się ciała.

Inna trudność wynika z porównania rzędu pola molekularnego w żelazie, wyznaczonego na podstawie „czystej" teoryi Langevina i na podstawie teoryi uzupełnionej. Ponieważ w zwykłej temperaturze mamy dla żelaza $\frac{I}{I_0} = 0{\cdot}91$, więc według (1) $a = 11{\cdot}3$, a stąd $NI = 8.10^7$ gaussów. Tymczasem Langevin okazał, że moment magnetyczny atomu tlenu można przypisać jednemu elektronowi, który wykonywa dokoła atomu ruchy kołowe z okresem fali świetlnej. Jeżeli zaś ten rachunek zastosujemy do atomu żelaza, otrzymamy natężenie przy bezwzględnem nasyceniu, bardzo zbliżone do rzeczywistego; natomiast pole w środku drogi elektronu ma wartość kilkaset razy mniejszą od powyższej.

Przedewszystkiem jednak uderza nas silny rozdźwięk między teoryą a doświadczeniem w sprawie zależności trwałego namagnesowania żelaza, niklu i kobaltu od temperatury. Najbardziej prawdopodobnem okazało się przypuszczenie, że przyczyną odstępstw od prawa stanów „magnetycznie odpowiednich" jest zmiana momentu magnetycznego molekularnego w zależności od temperatury.

Ponieważ według teoryi Weissa nasycenie bezwzględne I_0 jest proporcyonalne do pierwiastka kwadratowego ze stałej Curie'go, więc z obli-

czenia wartości tej stałej dla magnetytu w różnych odstępach temperatur, odpowiadających różnym wartościom stałej C, otrzymuje się odpowiednie wartości na I_0, wzrastające z temperaturą i, co najważniejsza, pozostające do siebie w stosunku liczb 4 : 5 : 6 : 8 i t. d. Wynik ten uprawnia do wniosku, że w pewnych temperaturach moment magnetyczny cząsteczki magnetytu zmienia się o wielokrotność czwartej części swej najmniejszej wartości.

Porównanie momentów magnetycznych gramoatomu niklu, kobaltu i żelaza, wyznaczonych w temperaturze ciekłego wodoru, okazało nadto, że wielkości te są całkowitemi wielokrotnościami (3, 10, 11) pewnej wielkości stałej, zapewne jednakowej dla wszystkich ciał, która nazwana została przez Weissa gramomagnetonem. Stała ta, wynosząca około 1123·5 jedn. abs., podzielona przez liczbę atomów w gramoatomie czyli liczbę Avogadry, daje wartość momentu magnesu elementarnego czyli magnetonu.

Tę hypotezę atomistycznej struktury magnetyzmu (magneton odgrywa bowiem w magnetyzmie tę samą rolę, jak elektron w teoryi elektryczności) popierają badania Pascala nad rozrzedzonymi roztworami soli paramagnetycznych. W sposób powyżej podany (z pomiarów stałej Curie'go) otrzymano dla 27 substancyj wartości nasyceń bezwzględnych I_0, które, porównane ze sobą, okazały się w przeważającej liczbie przypadków niemal zupełnie dokładnemi wielokrotnościami liczby 1122·1, więc bardzo zbliżonej do momentu magnetonu.

Wprowadziwszy uzupełniającą hypotezę co do ruchliwości cząsteczek połączeń chemicznych stałych, Weiss zastosował swą teoryę i do takich ciał. Sprawdzenie doświadczalne zostało tu o tyle uproszczone, że charakterystyczne własności ciał magnetycznych, jak histereza, podatność początkowa i t. d. znikają w polach bardzo silnych i przy nizkich temperaturach, wymaganych przy wyznaczeniu wielkości I_0. Uproszczenie to jest oczywiście dopuszczalne także powyżej punktu Curie'go.

Przy wyznaczaniu momentów magnetycznych drobinowych soli metali magnetycznych w stanie stałym opieramy się na badaniach p-ny E. Feytis[1]. Podzieliwszy obliczone z podanych przez nią stałych Curie'go nasycenia bezwzględne molekularne I_0 przez przypuszczalną wielkość magnetonu, otrzymujemy dla danej substancyi liczbę magnetonów w atomie, bardzo zbliżoną do liczby całkowitej. Największe odstępstwo od całkowitości tych liczb wynosi w jednej z jedenastu badanych substancyj 0·23, podczas gdy w razie zupełnej nieprawidłowości wynosiłaby ona średnio 0·25. Wyniki tych doświadczeń przemawiają zatem na korzyść hypotezy magnetonów.

Jak ważny jest wpływ otoczenia na wewnętrzną budowę magnetyczną atomu, wskazują badania natężenia nasycenia ciał ferromagnetycznych w temperaturach powyżej punktu Curie'go. Otrzymujemy tu w ten sam sposób, jak powyżej, dla niklu liczby magnetonów w atomie 8 i 9, więc całkiem różne od liczby 3 (obliczonej w temperaturze płynnego wodoru dla aliaży niklu i żelaza) i 16 (w roztworach soli niklowych). Dla kobaltu czystego i dla wartości granicznej aliaży nikln-kobaltu otrzymujemy tę samą liczbę 15.

[1]) C. R. 152, str. 708, 1911.

Jak bardzo pomocnym okazuje się w niektórych przypadkach magneton przy badaniu struktury cząsteczkowej, wskazują obliczenia dla wszystkich czterech odmian żelaza. Przyjmując, jak dotychczas, niezmienność momentu magnetycznego, dochodzimy do wyników sprzecznych z teoryą (liczby magnetonów różnią się znacznie od najbliższych liczb całkowitych). Trudności te znikają jednak po przyjęciu polimeryzacyi, a mianowicie gdy przyjmiemy, że żelazo β składa się ze sztywnych molekuł, zawierających każda po trzy atomy żelaza, gdy cząsteczkom żelaza γ przypiszemy po dwa atomy, a cząsteczkom żelaza δ — po jednym.

Nie przesądzając przyszłości teoryi magnetonów, uprzytomnijmy sobie raz jeszcze jej główne założenia. Jeden i ten sam atom może ze zmianą temperatury i połączenia chemicznego przybierać rozmaite momenty magnetyczne, mające jednak zawsze wspólną miarę, jednakową dla wszystkich atomów, zwaną magnetonem. Jest to, jak okazały dotychczasowe badania, wspólna cegiełka budowy atomów magnetycznych żelaza, niklu, kobaltu, chromu, manganu, wanadu, miedzi i uranu, prawdopodobnie jednak atomów wszystkich innych substancyj magnetycznych.

W formie obecnej hypoteza ta pozostawia jeszcze niejedno pytanie bez odpowiedzi. Zagadkowa jest sama istota zmian liczby magnetonów, to jedno tylko może nam służyć za pewną wskazówkę, że zmiana ta pociąga za sobą zmianę stałej pola molekularnego N, która wyraża wzajemne oddziaływania magnesów drobinowych. Dziwny jest również wymagany przez teoryę taki rozkład magnesów, że ich momenty dodają się algebraicznie, jak gdyby wszystkie układały się, jeśli nie wzdłuż tej samej prostej, to przynajmniej w jednakowym kierunku.

Mimo licznych dodatnich wyników teoryi magnetonów, trudno oprzeć się zresztą pewnemu ujemnemu wrażeniu, którego doznajemy przy rozważaniu jej genezy i łączności z innemi teoryami, powszechnie przyjętemi. Opierając się niemal wyłącznie na spekulacyach liczebnych, pozostaje ona, jak dotychczas, dość osamotniona. Pragnąc pogodzić ją np. z teoryą elektronów, wyobrażamy sobie magnes elementarny, jako elektron, krążący po torze zamkniętym. Jeżeli jednak wyrazimy energię kinetyczną takiego elektronu przez ilości elementarne Plancka, a do wyrażenia tego wprowadzimy moment magnesu elementarnego, wynika stąd wartość momentu magnetonu dziesięć razy większa od tej, którą otrzymał Weiss.

Zupełnie inaczej, niż Weiss, wyobraża sobie pola molekularne R. Gans, autor odmiennej teoryi ferromagnetyzmu[1]. Wyszedł on z założeń Webera i Ewinga, którzy przyjmowali, że położenie każdego magnesu cząstkowego, każdego magnetonu zależy od działania wszystkich innych magnetonów i pola zewnętrznego, histerezę zaś tłómaczyli, przyjmując kilka położeń równowagi systemów drobinowych. Magnetonem jest—zdaniem Gansa—naładowana elektrycznie cząsteczka, o kształcie różnym od kuli, wykonywająca ruch obrotowy dokoła osi symetryi. Taki utwór obrotowy ustawia się bowiem swą osią symetryi w kierunku pola i zachowuje stale ten sam moment, podczas gdy ruch dokoła innej osi zostaje szybko uśmierzony wskutek połączonego z nim promieniowania energii. Oryentacyę osi magnetonów czyni Gans zależną od praw rachunku prawdopodobieństwa.

Opierając się na tożsamości magnetonu z utworem magnetycznym dwubiegunowym, Gans przy rozwijaniu teoryi ferromagnetyzmu korzysta ze sposobu postępowania H. A. Lorentza, użytego przez tego uczonego przy opracowaniu teoryi dielektryków. Jak tam, tak i tu na polaryzacyę utworów elementarnych dwubiegunowych wpływają dwa czynniki: 1) działanie mas elektrycznych lub magnetycznych (zewnętrznych lub wywiązanych działaniem pola) i 2) oddziaływanie sąsiednich utworów elementarnych, które to działanie, wzięte sumarycznie, nie objawia się na zewnątrz. Siły te wywołują natomiast polaryzacyę utworu elementarnego, proporcyonalną u dielektryków do natężenia pola. Proporcyonalność ta nie istnieje jednak dla magnetonu, gdyż masy biegunów magnetycznych tego utworu, pojętego jak wyżej, znajdują się w stałej odległości od siebie. A zatem magnetony, których momenty nie są nigdy proporcyonalne do natężenia pola, przybierają poprostu jego kierunek.

Chcąc ocenić całkowity wpływ sąsiednich magnetonów, nie można przeto, jak w teoryi dielektryków, uwzględniać ich przeciętnej wartości, lecz trzeba znaleść prawo rozdziału ich kierunków działania. Po wprowadzeniu założenia, że działanie to jest dla każdego kierunku jednakowo wielkie i prawdopodobne, Gans otrzymał funkcyę, określającą rozkład tych wektorów, i wyznaczył przy pomocy tej funkcyi krzywę namagnesowania. Krzywa ta, po usunięciu tych jej składowych części, które odpowiadają równowadze chwiejnej, posiada kształt zbliżony do prostokąta.

Następnie rozwinął Gans teoryę kryształów ferromagnetycznych, poczyniwszy pewne założenia co do ich struktury. Cegiełką budowy tych kryształów jest, wedle niego, t. zw. kompleks elementarny, powstały z jednorodnego zbioru magnesów elementarnych. Np. dla pyrhotyny Gans wyobraża sobie owe kompleksy jakby umieszczone w punktach rombowej sieci przestrzennej. Na polaryzacyę magnetyczną wpływa tu obok czynnika, wymienionego w ogólnej teoryi ferromagnetyzmu, a mianowicie: $H + \frac{4\pi}{3} \cdot M$ (gdzie H oznacza natężenie pola w krysztale, M zaś wywołane przez to pole namagnesowanie kryształu), nadto czynnik, wynikający ze struktury rombowej kryształu, równy $\frac{Ms}{n}$ (gdzie s jest wyrażeniem rzędu cm^{-3}, n zaś oznacza liczbę kompleksów elementarnych w jednostce objętości), a prócz tego działanie pewnych pól molekularnych odmagnesujących równe $\frac{P \cdot M}{n V}$ (V objętość kryształu). Natężenie pola wewnątrz kryształu przedstawiają zatem wyrażenia:

$$H_x''' = H_x + N_1 M_x ,$$

$$H_y''' = H_y + N_2 M_y ,$$

$$H_z''' = H_z + N_3 M_z ,$$

gdzie:

$$N_1 = \frac{4\pi}{3} + \frac{s_x}{n} - \frac{P_x}{n V} ;$$

podobnież N_2 i N_3; zależą więc tylko od kształtu utworów elementarnych i ich rozmieszczenia przestrzennego; nadto $N_1 > N_2 > N_3$.

Uwzględniwszy następnie równoległość H''' do M, Gans otrzymuje ten sam wynik, jaki Weiss znajduje.

Wywody jego mają tę wyższość nad teoryą Weissa, że stała pola molekularnego N jest tu o wiele dokładniej scharakteryzowana. W żelazie jednorodnem kompleksy elementarne nie są rozmieszczone w tak prosty sposób, jak w pyrhotynie; natomiast dla warstw żelaza, otrzymanych w polu magnetycznem drogą elektrolizy, krzywa namagnesowania wskazuje podobne rozmieszczenie kompleksów elementarnych, ma bowiem niemal tę samą postać, jak dla pyrhotyny.

Teorya Gansa, rozwinięta dla zupełnie bezładnego zbioru magnesów elementarnych w przeciwstawieniu do teoryi Weissa, przyjmującej działanie jednorodnego pola molekularnego, różni się od niej w głównych wynikach. Obliczony na podstawie teoryi Gansa, przy uwzględnieniu pomiarów Kaufmanna i Meiera, moment magnetyczny molekularny μ wynosi $32 \cdot 10^{-16}$ jedn. bezwzgl., jest więc od magnetonu Weissa niemal $2 \cdot 10^6$ razy większy. Drobina żelaza elektrolitycznego zawierałaby zatem kilkanaście milionów magnetonów, podczas gdy według Weissa jest ich w każdym atomie zwykłego żelaza tylko jedenaście.

[1]) R. Gans. Zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus. Gött Nachr., str. 197—273. 1910.

Przeciwko tej olbrzymiej liczbie magnetonów przemawia następujące rozumowanie. Nasycenie namagnesowania żelaza wynosi według Kaufmanna i Meiera okrągło 1100; zatem $n\mu = 1100$, a więc liczba cząsteczek w 1 cm³ byłaby $n = 34 \,.\, 10^{16}$. Ponieważ zaś ciężar właściwy żelaza wynosi 7·8, więc w jednym gramoatomie żelaza byłoby $\frac{56}{3} \cdot \frac{34.10^{16}}{7{\cdot}8}$ cząsteczek, a trzy razy tyle czyli $2{\cdot}4 \,.\, 10^{18}$ atomów, podczas gdy według Perrina liczba ta (liczba Avogadry) wynosi $68{\cdot}5 \,.\, 10^{22}$.[1] Zarzut ten nie może oczywiście dotyczyć teoryi Weissa, gdzie wartość magnetonu oblicza się z nasycenia namagnesowania właśnie przy użyciu stałej Avogadry.

Najsilniejsze oparcie znalazła jednak teorya Weissa w teoryi linii widmowej pomysłu Ritza, którą ze względu na jej oryginalność i pomysłowość poniżej szerzej omówimy.

Pola molekularne a mechanizm emisyi linij widmowych.

Najcenniejsze wskazówki w sprawie budowy atomu mogą dać, prócz zjawisk magnetyzmu, zjawiska emisyi widm pierwiastków. One bowiem dają nam pewne wyobrażenie o sposobie drgań atomów, niezależnym od temperatury i innych wpływów zewnętrznych. Z wywołujących te zjawiska drgań naboi elektrycznych możnaby wnosić o siłach, pod których wpływem te drgania zachodzą, i o rozmieszczeniu i ruchach tych ładunków; w tem zaś leży rozwiązanie zagadnienia, tyczącego się budowy atomów i istoty sił molekularnych.

Prawa doświadczalne, wyrażające związki między liniami widmowemi, odznaczają się wielką prostotą. Pierwsze prawo, stosujące się z niezmierną dokładnością do 29 linij wodoru, podał Balmer (1885) w postaci wzoru:

$$\nu = N\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2}\right) \qquad m = 3,\ 4, \ldots \tag{1}$$

ν częstość drgań, N stała ogólna.

Ogólniejsza formuła Rydberga opiewa:

$$\nu = N\left[\frac{1}{a^2} - \frac{1}{(n+a')^2}\right]; \tag{2}$$

Ritz rozszerzył ją w sposób następujący:

[1]) R. Gans. Bemerkung zu dem Untersuchungen... Ph. Zeitschr. XII. 811—812. 1911.

$$\nu = N\left[\frac{1}{\left(n+a+\frac{b}{n}\right)^2} - \frac{1}{\left(m+a'+\frac{b'}{m}\right)^2}\right], \tag{3}$$

gdzie a, a', b, b' są to wielkości dla danego pierwiastka stałe, n i m dowolne liczby całkowite.

Wyjaśnienie tych związków napotykało do niedawna na trudności, jak się zdawało, nie do usunięcia. Założenie bowiem, jak to czyni np. elementarna teorya Lorentza, że drgania ładunków elektrycznych (elektronów) następują pod działaniem sił podobnych do sprężystych, prowadzi do wyrażeń, zawierających częstość drgań w drugiej potędze. Chcąc więc wyznaczyć częstość, należy wyciągnąć z danego wyrażenia pierwiastek kwadratowy, czego można dokonać tylko w wyjątkowych razach. Pochodzi to stąd, że równania ruchu drgającego zawierają czas pod postacią wyrażenia $\sin \nu t$; wskutek dwukrotnego różniczkowania wystąpi zatem czynnik ν^2.

Trudność tę usunął bardzo zręcznie Walter Ritz,[1]) który przypisał ruchy drgające elektronów w atomie działaniu sił magnetycznych, będących w związku z polami molekularnemi Weissa. Podstawą jego teoryi widm liniowych, zaledwie naszkicowanej z powodu przedwczesnej śmierci znakomitego badacza, jest następujące rozumowanie:

Wyobraźmy sobie magnes liniowy o długości l, na którego przedłużeniu znajduje się w stałej odległości r od najbliższego bieguna o masie magnetycznej μ elementarny ładunek elektryczny e. Natężenie pola w miejscu zajętem przez ten ładunek wynosi:

$$H = \mu\left[\frac{1}{r^2} - \frac{1}{(r+l)^2}\right]. \tag{5}$$

Gdy ruch elektronu następuje pod wpływem tego pola, równania ruchu doprowadzają (po przyjęciu znikomo drobnych sił jakby sprężystych, utrzymujących elektron w jednej płaszczyznie) do wyrażenia:

$$\nu = \frac{eH}{mv} \quad (m \text{ masa elektronu, } v \text{ prędkość światła}), \tag{6}$$

a więc do wyrażenia, które podaje częstość drgań w potędze pierwszej.

Łącząc równania (6) i (5) otrzymujemy związek, podobny do formuły Balmera:

$$\nu = \frac{e\mu}{mv}\left[\frac{1}{r^2} - \frac{1}{(r+l)^2}\right]. \tag{7}$$

[1]) W. Ritz. Oeuvres complétes VII, 98—136, XI, 170—181.

Przypuśćmy dalej, że rozważany magnes liniowy powstał przez ułożenie równolegle tuż obok siebie p magnesów elementarnych o długości s, wtedy $l = ps$; kładąc $r = as$, mamy:

$$\nu = \frac{\mu e}{m v s^2}\left[\frac{1}{a^2} - \frac{1}{(a+p)^2}\right]. \tag{8}$$

Związek ten jest identyczny z formułą Balmera, jeżeli magnes linijny zawiera $p = m - 2$ magnesów elementarnych o długości s i jest oddzielony od punktu drgającego przez dwa utwory elementarne niemagnetyczne, każdy o długości s. Wtedy bowiem $a = 2$, $a + p = m$.

Umieściwszy zatem elektron drgający w odległości, równej podwójnej długości magnesu elementarnego od jednego magnesu ($p = 1$, $m = 3$), otrzymujemy jednę z linij, określonych przez prawo Balmera, dajmy na to H_α. Dołączając jeden magnes otrzymujemy H_β, po połączeniu dwóch magnesów linię H_γ i t. d. Przyjmując więc pewien rodzaj polimeryzacyi atomu wodoru, polegającej na dołączaniu się doń pewnej liczby elementów magnetycznych stale ze sobą złączonych, dochodzi się do wyjaśnienia formuły Balmera i wszystkich zjawisk z nią związanych. Np. dla $p = \infty$ otrzymujemy wspólną granicę szeregu linij, będącą zasadniczą cechą drgań widmowych.

Takie uporządkowanie magnesów wobec niezmienności i subtelności linij widmowych musi być niezmiernie stałe. Warunkowi temu nie czyniłoby zadość sztywne połączenie elektronów drgających po torach zamkniętych. W zupełności natomiast stosuje się doń system kilku (n) ciał naładowanych, wykonywających ruchy obrotowe i uporządkowanych na wspólnej osi obrotu z kolejno przeciwnymi nabojami i z przeciwnymi kierunkami obrotu. Byłby on bowiem w zupełności równoważny magnesowi linijnemu, złożonemu z n magnesów elementarnych.

Do tego utworu — z uwagi na formułę Balmera — należałoby dołączyć jeszcze dwa podobne utwory, naładowane różnoimiennie, ale nie wykonywające ruchu obrotowego. Ładunek ostatniego utworu takiego szeregu dałby się sprowadzić do dwóch punktów naładowanych, z których jeden dalej leżący od magnesów, odgrywałby rolę punktu drgającego e, bliższy zaś doznawałby silnego przyciągania od przeciwnego ładunku najbliższego utworu obrotowego. Siły jakby sprężyste, wywarte na punkt drgający ze strony całości ładunku atomu, muszą być — jak powiedzieliśmy — znikomo drobne wobec sił magnytycznych.

Do wyjaśnienia znanej własności linij widmowych, polegającej na istnieniu stałych różnic długości fali odpowiednich linij z różnych grup, wystarczą modyfikacya długości pierwszego magnesu z s na $s + \varepsilon$, bez zmiany położenia ani też długości pozostałych magnesów. W tym przypadku równanie (5) przekształca się w formułę Rydberga (2), gdzie $n = 1, 2, 3 \ldots$, $a' = a + \varepsilon$.

Dając w tym wzorze dla danego ε liczbie n wartości coraz mniejsze, dojdziemy do ujemnej wartości na ν; tej linii w widmie nie zobaczymy zatem (gdyż liczba magnesów musi być większa od zera). Z tego samego powodu nie dostrzeżemy również — co się najzupełniej zgadza z wynikami badań nad helem, talem, kadmem i in. — linii, odpowiadającej liczbie magnesów równej zeru, co mogłoby nastąpić także dla ε większego od zera.

Wprowadzenie utworów elementarnych wirujących wynikło z żywionej przez Ritza chęci pogodzenia jego teoryi z zasadami teoryi elektronów. Pozostawało tu do wyboru przypisać istnienie magnesów elementarnych albo elektronom, krążącym po torach zamkniętych, albo ciałom naładowanym, których ruch obrotowy z prędkością stałą nie pociągałby za sobą żadnego promieniowania. Jak powiedzieliśmy, niezmierna stałość położenia linii przemawia raczej za ostatnią hypotezą.

Utwory te, połączone stale ze sobą dzięki przyciąganiu elektrostatycznemu, tworzą rodzaj łańcucha, złożonego z szeregu jakby pręcików magnetycznych i niemagnetycznych. Ostatnie różnią się tem od poprzednich, że nie posiadają żadnego ruchu obrotowego. Swobodny biegun elektryczny w ostatniem ogniwie łańcucha odgrywa rolę drgającego elektronu. Taki łańcuch pręcików magnetycznych, poddany napięciu, okazuje zdolność wykonywania ruchów drgających. Wzdłuż niego działa pole magnetyczne, a ładunki elektryczne są tu rozdzielone w równych odstępach. Ładunki te pod wpływem pola H i napięcia α^2 odbywają drgania kołowe z częstością, którą możemy wyznaczyć z równań ruchu:

$$\nu = \pm\frac{eH}{2\mu} \pm \frac{eH}{2\mu}\sqrt{1 + \frac{4\mu m^2 \pi^2}{\varepsilon^2 H^2 a^2}\alpha^2}; \tag{8}$$

μdx oznacza masę elementu łańcucha, $e dx$ jego ładunek, a odstęp dwóch sąsiednich węzłów na powstałej przez drgania fali stojącej, m liczbę całkowitą.

Ponieważ wpływ napięcia jest bardzo nieznaczny wobec wpływu pola H, zatem, kładąc $\frac{4\mu\pi^2\alpha^2}{\varepsilon^2 H^2 a^2} = \varkappa^2$, możemy przedstawić częstość drgań $\frac{\nu}{2\pi}$ w postaci:

$$\frac{\nu}{2\pi} = \frac{eH}{2\mu\pi}\left(1 + \frac{m^2\varkappa^2}{4} - \frac{m^4\varkappa^4}{16} + \ldots\right). \tag{9}$$

Dla $m = 0$ odnajdujemy częstości drgań ładunku, krążącego po kole w polu magnetycznem H, tak ważną w teoryi widma liniowego. Ograniczając zaś równanie (9) do drugiej potęgi R, otrzymujemy prawo Deslandres'a,

odnoszące się do widm wstęgowych. Przy uwzględnianiu dalszych wyrazów szeregu częstość wzrasta powolniej, jak to okazano przy pomiarach niektórych widm wstęgowych o bardzo licznych promieniach.

Pomysł ten, mający na celu wyjaśnienie emisyi widma wstęgowego przy pomocy tego samego mechanizmu, jak dla widma liniowego, może się spotkać z niejednym zarzutem. Sam autor ujrzał się zniewolonym do zmodyfikowania tej budowy atomu, zastępując łańcuch prostolinijny przez zamknięty pierścień. Ponieważ nadto głowa wstęgi znajduje się w części czerwonej, zatem dla otrzymania krótkich fal należałoby dać wielkości α^2 wartość ujemną czyli wprowadzić zamiast napięcia pewnego rodzaju ciśnienie, działające na pierścień w kierunku stycznym do jego obwodu.

Ogłaszając powyższą teoryę emisyi widm, Ritz podniósł kilkakrotnie, że wszelka hypoteza, mająca za zadanie wyjaśnienie wielkiej liczby linij widmowych, musi się wydać niepewną, choćby ze względu na fakt, że nawet wodór posiada kilka seryj widmowych. Nie zależało mu na tem, by jego teorya zdołała obejść się bez daleko idących zmian, na razie dążył on do wykrycia pewnych prostych stosunków geometrycznych i wprowadzenia sił, działających według jak najprostszych praw. Za zasadnicze założenie swej teoryi uważał Ritz ten tylko warunek, by drgania elektryczne odbywały się dzięki polu magnetycznemu, pochodzącemu od dwóch biegunów, mogących przybierać w atomie szereg położeń w równych odstępach na liniach prostych.

Ze składu wyrażenia na stałą ogólną N wynika ponadto, że nietylko elektron drgający, lecz i magnesy elementarne muszą być dla wszystkich ciał jednakowe. W tem miejscu łączy się ściśle teorya Ritza z Weissowską teoryą magnetonów. Trudno jednak utożsamiać element Ritza z magnetonem, a pole magnetyczne atomu, zbudowanego zgodnie z pomysłem Ritza, z polem molekularnem. Temu bowiem sprzeciwia się choćby ten fakt, że i ciała diamagnetyczne posiadają na równi z innemi ciałami widma seryowe. Ponadto rząd wielkości pola atomowego, wyznaczony dla linii H_α wodoru, jest znacznie większy od rzędu pola molekularnego dla żelaza. Chcąc złagodzić te sprzeczności, wyraża Weiss przypuszczenie, że pole molekularne jest wytworzoną przez ruch cieplny przeciętną wartością pól atomowych Ritza. Podczas gdy cząsteczce, mniej czułemu odpowiednikowi, przystępna jest tylko ta przeciętna wartość, drgający elektron linij seryowych może odtworzyć wszelkie odcienie pól atomowych. W ciałach słabo magnetycznych owa przeciętna wartość pól atomowych byłaby blizka zera.

Teoryi Ritza wytykają między innemi sztuczność jej założeń. Zarzut ten traci jednak na sile wobec faktu, że teorya ta jest jedyna, która podaje związek dla częstości drgań w postaci funkcyi pierwszego stopnia. Nie da się ona, co prawda, pogodzić z modelem atomu, obmyślonym przez J. J. Thomsona; jeszcze mniej szczęśliwe okazały się jednak usiłowania, podjęte

w tym względzie przez Wilsona[1], oparte właśnie na mechanizmie Thomsona i na założeniu Lorentza, że siły wywołujące drgania elektronu są proporcyonalne do jego wychyleń z położenia równowagi (energia potencyalna elektronu jest zatem funkcyą kwadratową odstępu od położenia równowagi). W celu wyjaśnienia seryj widmowych musiał bowiem Wilson przypuścić, że gęstość ładunku dodatniego w środku atomu zmienia się już wskutek łączenia się atomów, już też wskutek uwalniania się elektronów; należało nadto wprowadzić osobno w tym celu ułożoną funkcyę dla zależności pewnego rodzaju napięcia powierzchni w jądrze dodatniem atomu od gęstości ładunku i t. p. założenia o wiele sztuczniejsze od pomysłów Ritza. Pomimo tego wszystkiego teorya ta w wielu punktach nie odpowiada rzeczywistości.

Chcąc należycie ocenić teoryę Ritza, zważmy jej zastosowanie do zjawisk anormalnego efektu Zeemana.

Gdy do pola wewnętrznego dołącza się działanie pola zewnętrznego,— zbiór magnetycznych elementów, w myśl wywodów Ritza, wykonywa drgania peryodyczne, które możemy przedstawić przez szereg Fouriera.

Gdyby pole zewnętrzne H było stale równoległe do molekularnego H_i, wtedy częstość drgań przybrałaby zamiast $\nu = \frac{eH_i}{mv}$ wartość $\nu = \frac{e(H+H_i)}{mv}$. Linia widmowa byłaby spolaryzowana kołowo i przesunięta wobec pierwotnego położenia o długość $\frac{eH}{mv}$ na prawo i na lewo, gdyż tak kierunek pola H_i zgodny, jak i przeciwny do kierunku pola zewnętrznego są jednakowo prawdopodobne; dublet ten miałby dwa razy większą szerokość od szerokości wynikającej z teoryi Lorentza. Wchodzi tu jednak w grę ruch cieplny, który znacznie utrudnia rozważania. Dla uproszczenia Ritz przyjął, że system sztywnie połączonych magnesów drobinowych wykonywa dokoła kierunku H ruch obrotowy okresowy, co wyrażają związki:

$$(10)\quad \begin{cases} \cos\vartheta = a_0 + a_1 \cos\omega t + b_1 \sin\omega t + a_2 \cos 2\omega t + b_2 \sin 2\omega t + \dots \\ \psi = \psi_0 + \omega' t + \alpha_1 \cos\omega t + \beta_1 \sin\omega t + \dots, \end{cases}$$

gdzie ϑ oznacza dopełnienie szerokości geograficznej, ψ długość geograficzną, a stałe ω i ω', proporcyonalne do pola zewnętrznego, pozostają do siebie w stosunku wymiernym. Jeżeli więc ω jest okresem tego ruchu precesyjnego, to ω' musi być wielokrotnością stałej ω (gdyż inaczej ruch nie byłby okresowy).

[1]) H. A. Wilson. On the Theory of Spectral Series. Phil. Magazine VI ser., 2 t. n. 136, str. 660—663. 1912.

Dla drgań równoległych do pola wynika w razie okresowości ruchu precesyjnego częstość $\nu_0 \pm \varepsilon \pm m\omega$ ($m = 0, 1, 2 \ldots \infty$), a dla drgań prostopadłych częstość $\nu_0 \pm \varepsilon \pm n\omega \pm \omega'$ ($n = 0, 1 \ldots \infty$), przyczem ε jest wielkością bardzo małą wobec ω, tak, że różnica między $\nu_0 + \varepsilon$ a $\nu_0 - \varepsilon$ nie da się wykryć nawet przy użyciu przyrządów najsilniej rozdzielających. Otrzymujemy zatem wielką liczbę linij (o natężeniach malejących ze wzrostem m i n), których odstępy od pierwotnego położenia pozostają, zgodnie z prawem Rungego i Paschena, w stosunku wymiernym. Każde rozszczepienie linij, wywołane działaniem pola zewnętrznego, posiadałoby $3 . \infty$ linij składowych o natężeniach do tego stopnia różnych, że wiele z tych linij mogłyby być niewidoczne, co istotnie zachodzi dla bardzo licznych trypletów „czystych", które nie okazały na kliszy fotograficznej, nawet przez dłuższy czas naświetlanej, żadnych składowych pozostałych.

W porównaniu do teoryi Lorentza, zyskuje ta teorya nie tylko ze względu na wyjaśnienie szerokości rozszczepienia w tryplecie, która nie może przekroczyć podwójnej wartości zwyczajnej, lecz przedewszystkiem przez powiązanie, przy pomocy zręcznie obmyślonego modelu zjawisk, emisyi linij widmowych ze zjawiskiem Zeemana. Mimo to nie należy jej przyjmować bez zastrzeżeń, jak to okazał W. Voigt[1], poddawszy ją ścisłej krytyce. Między innemi wykazuje on sprzeczność tej teoryi z doświadczeniem przy wyjaśnieniu już najprostszego z zagadnień, odnoszących się do t. zw. odwrotnego zjawiska Zeemana (gdzie obserwujemy rozkład linij absorbcyjnych). Na wielkie trudności natrafia się również przy podaniu przyczyny ruchu precesyjnego. Ritz upatrywał ją w uderzeniach, jakich doznaje układ magnesów drobinowych od elektronów swobodnych wirujących pod wpływem pola zewnętrznego. Zjawisko takie, jak i każde inne, zależne od ruchów elektronów swobodnych, musiałoby jednak okazać pewien wpływ temperatury, co się nie zgadza z rzeczywistością. Pozatem podlegałoby ono prawom rachunku prawdopodobieństwa; tymczasem linie składowe w zjawisku Zeemana występują równie wyraźnie, jak linie nierozłożone, nie mogą zatem odpowiadać najbardziej prawdopodobnym tylko częstościom. A choćbyśmy przypuścili, że prędkości kątowe elektronów, wirujących pod wpływem pola magnetycznego dokoła jego kierunku, są te same, pozostają mimo to różnice w prędkościach ruchu postępowego, o wiele ważniejszych dla przebiegu zjawiska, polegającego na zderzeniach ruchomych cząsteczek.

Z proporcyonalnością prędkości ruchu precesyjnego ω i ω' do natężenia pola zewnętrznego powinna by się łączyć według teoryi Ritza ich zależność od liczby magnesów elementarnych w atomie, co jest wykluczone.

---

[1]) W. Voigt. Zur Theorie die komplizierteren Zeemaneffekte. Ann. d. Phys. IV. 36, 873—906. 1911.

Najżarliwsi zwolennicy teoryi Ritza, jak Cotton i inni, nie zdołali obronić jej przed powyższymi i wielu innymi zarzutami. Należy więc przyznać zupełną słuszność zastrzeżeniu Voigta przeciw bezwzględnemu przyjęciu i stosowaniu jej założeń. Jednak pomysłowa ta, śmiało obmyślona teorya posiada wielką zaletę; ukazała nam w nowem świetle ciągle jeszcze zagadkowy przebieg emisyi widm. Odpowiednio zmieniona i lepiej dostrojona do wyników doświadczeń, zawierać będzie zapewne wiele prawdy, co już teraz wskazuje jej świetna zgodność z wielu prawami doświadczalnemi, które długo czekały na jakiekolwiek wyjaśnienie.

We Lwowie, dnia 15 października 1912 r.