

# 1. Prapoczątek

Otwarcie gmachu Zakładu Fizycznego Uniwersytetu Warszawskiego przy ulicy Hożej 69 umożliwiło prof. Stefanowi Pieńkowskiemu rozpoczęcie na szeroką skalę badań w dziedzinie optyki atomowo-molekularnej, przede wszystkim spektroskopii i luminescencji. Pieńkowski po studiach na uniwersytecie w Liège, w latach 1911–1912 pracował na uniwersytecie w Heidelbergu, w laboratorium Philippa Lenarda, laureata Nagrody Nobla z roku 1905. Tu właśnie zapoznał się z problematyką fluorescencji i fosforescencji oraz badań widmowych. W tym czasie – zwłaszcza po opublikowaniu przez Nielsa Bohra modelu atomu wodoru i jego rozwinięciu przez Arnolda Sommerfelda w postaci tzw. starszej teorii kwantów – problematyka ta stała się niezwykle aktualna i ważna, gdyż badania doświadczalne widm atomowych dostarczały danych niezwykle istotnych dla sprawdzenia rozwijających się wówczas teorii. Z tego powodu decyzję Pieńkowskiego o wyborze spektroskopii i luminescencji jako głównych dziedzin badań należy uznać jako niezwykle trafną. Nadając ten kierunek badań, Pieńkowski wziął pod uwagę wielki przełom, jaki się dokonał na początku lat dwudziestych XX wieku w technikach badawczych spektroskopii, a więc to, że – oprócz stosowanego dotąd wzbudzenia elektrycznego za pomocą łuku elektrycznego lub wyładowań iskrowych – znakomite rezultaty można osiągnąć, stosując wzbudzenie optyczne, czyli fotoluminescencję. Co więcej, zdawał on sobie sprawę z tego, że prowadzenie prac badawczych w zakresie fotoluminescencji i absorpcji wiąże się z potrzebą opanowania nowoczesnej techniki wysokiej próżni i z niezwykle starannością podczas przygotowywania komórek fluorescencyjnych i absorpcyjnych oraz źródeł wzbudzających. Mając doświadczenie zdobyte w czasie pracy w Liège i Heidelbergu, Pieńkowski zdołał stworzyć od podstaw w Zakładzie przy Hożej kompetentny zespół badaczy, który w niedługim czasie w zakresie technik pracy laboratoryjnej osiągnął najwyższy światowy standard. Oprócz badań optycznych, w Zakładzie kierowanym przez Pieńkowskiego prowadzono także badania strukturalne przy użyciu promieni Röntgena, jednak te zagadnienia zostaną w niniejszym opracowaniu pominięte, gdyż jego przedmiotem jest wyłącznie optyka i spektroskopia.

## 2. Pierwsze publikacje

Zgromadzenie odpowiedniej aparatury do badań w zakresie spektroskopii atomowej i luminescencji trwało dość długo, gdyż wymagało zebrania środków finansowych niezbędnych do jej zakupu. Dlatego pierwsza praca opublikowana przez Pieńkowskiego w 1924 roku nie dotyczyła jeszcze tej tematyki, ale problemu rozkładu potencjału przy wyładowaniu iskrowym [1]. Została ona opublikowana w czasopiśmie „Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego” – w jednym z dwóch czasopism (drugim był „Biuletyn Polskiej Akademii Umiejętności”), w których w pierwszych latach po odzyskaniu niepodległości były w większości ogłaszane wyniki badań fizyków polskich. W tym samym czasopiśmie opublikowano pracę Marii Asterblum, która już dotyczyła problematyki luminescencyjnej [2]. W następnym roku Maria Asterblum opublikowała w „Biuletynie PAU” swoją drugą pracę z zakresu luminescencji, dotyczącą zmian trwałych przy fluorescencji cieczy [3]. Te dwie publikacje zawierały wyniki jej pracy doktorskiej, na podstawie której w roku 1925 otrzymała stopień doktora filozofii w zakresie fizyki. Była to pierwsza w historii praca doktorska wykonana w Zakładzie Fizycznym Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. Pieńkowskiego [4]. Po doktoracie Maria Asterblum pracowała na stanowisku starszego asystenta w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej UW<sup>1</sup>.

Sam Pieńkowski w tym czasie zainicjował badania dotyczące zjawisk świecenia w fazie gazowej, publikując na ten temat dwie prace w „Biuletynie PAU” [5, 6] oraz jedną w „Sprawozdaniach i Pracach PTF” [7]. Z perspektywy czasu możemy uznać, że były to prace prekursorskie, gdyż sygnalizowały zagadnienia dotyczące mechanizmu kaskadowych przejść w atomach, wywołanych przez ich zderzenia

---

<sup>1</sup> Maria Asterblum (1897–2009) po wyjściu za mąż za dr. farmacji Mieczysława Pronera używała jego nazwiska. W czasie wojny pozostała z córką po stronie aryjskiej. Uzyskała dokumenty na nazwisko Pogonowska, którym posługiwała się do końca życia. Jej mąż jako polski oficer został zamordowany przez NKWD w Charkowie. Po wojnie była związana z Domem dla Dzieci Chronicznie Chorych na Okęciu, prowadziła też zajęcia dydaktyczne w Zakładzie Fizyki Akademii Medycznej w Warszawie. W 1968 r. wyemigrowała do Izraela, gdzie zmarła w wieku 112 lat.

Sprawozdania i Praca PTF,  
tom 2 zeszyt 4, s. 7 (1925)

S. PIENKOWSKI

## Zanikanie świecenia zapóźnionego w parach rtęci.

*Extinction de la luminescence retardée dans la vapeur du mercure.*

Sommaire.

Au moyen d'un courant continu l'auteur a excité les vapeurs du mercure animées d'un mouvement rapide. La luminescence excitée se prolonge au delà de la ligne de décharge dans le sens du mouvement de la vapeur. La forte dissymétrie, ainsi que les observations faites au moyen d'un miroir tournant montrent que nous avons ici une luminescence retardée. Les photographies du spectre de cette luminescence mettent en évidence l'extinction graduelle des diverses raies. Les mesures photométriques faites le long des raies ont montré que l'extinction de chaque raie est représentée par une loi exponentielle. Ce fait prouve que le nombre d'atomes passant à un moment donné, pendant l'unité de temps, d'un état  $a$  à un état  $b$  est proportionnel au nombre total d'atomes se trouvant à l'état  $a$ .

**1. Wstęp.** Jeśli przez masę gazu przepuścimy prąd elektryczny, różniczkujemy początkowo jednakowe atomy czy cząsteczki i mamy wówczas zbiór bardzo wielu typów atomów. Odkształcone atomy znajdują się w stanie nietrwałym i będą dążyć do stanu normalnego w sposób bezpośredni, czy też przechodząc przez cały szereg pośrednich.

Jest jasnym, iż pewne stany są bardziej trwałe, inne mniej trwałe. W obecnym jednak stanie teorii nie jesteśmy w stanie wyznaczyć prawdopodobieństwa występowania różnych stanów przejściowych atomów.

W myśl nowoczesnych poglądów pobudzenie zewnętrzne, naprzykład przez zderzenie z elektronami czy jonami, tylko odkształca atomy, promieniowanie zaś tych ostatnich jest związane nie z bezpośrednim działaniem czynników pobudzających, lecz z powrotem atomów odkształconych do ich stanu normalnego.

z elektronami lub jonami pod wpływem wyładowań elektrycznych. W ślad za tymi pracami powstał artykuł Witolda Majewskiego o świeceniu par rtęci w wyładowaniu bezelektrodowym [8] oraz dwa artykuły Andrzeja Sołtana o widmach pasmowych rtęci i warunkach powstawania nośników pasm wodorowo-rtęciowych [9]. Ich wyniki weszły w skład rozprawy doktorskiej Sołtana, na podstawie której w 1926 roku otrzymał on stopień doktora filozofii w zakresie fizyki. Po doktoracie Sołtan pracował jako stypendysta w laboratorium Maurice'a de Broglie'a w Paryżu, gdzie zajmował się badaniami rentgenowskimi. Po powrocie do Zakładu Pieńkowskiego opracował nowy model kapilarnej lampy łukowej rtęciowej, która okazała się bardzo przydatna do badań optycznych i przez długi czas była używana w laboratoriach spektroskopowych [10].

Była to jego ostatnia publikacja z dziedziny optyki, gdyż później Sołtan jako stypendysta Fundacji Rockefellera wyjechał do Pasadeny, gdzie rozpoczął badania w zakresie fizyki jądrowej i tę dziedzinę po powrocie z USA zaczął rozwijać w Warszawie.

Wysoki poziom publikowanych prac Zakładu został zauważony przez międzynarodową społeczność, co ułatwiło Pieńkowskiemu zdobycie w Fundacji Rockefellera znacznych środków na zakup wysokiej klasy aparatury naukowej. Zakupiono wówczas dwie siatki dyfrakcyjne, w tym wielką siatkę o promieniu krzywizny 6 m i liczbie rys 174 000, wykonaną przez Roberta Wooda w Baltimore na aparaturze Rowlanda, a także dwa spektrografy (Hilgera i Zeissa) i mikrofotometr Molla, skraplarkę ciekłego powietrza, elektromagnes Oerlikona dający pole 6,5 Tesli oraz płytki Lummera-Gehrckego [11].

W swojej pracy doktorskiej Sołtan wykazał, że struktura widma obserwowanego przez niego podczas wyładowania elektrycznego w mieszaninie rtęci i wodoru jest związana z cząsteczką wodoru rtęci ( $\text{HgH}$ ). Dalsze szczegółowe badania w tym zakresie kontynuował Henryk Jeżewski, który w 1927 roku opublikował dwie prace – pierwsza zawierała wyniki badań wpływu rtęci na widmo ciągłe wodoru [12], w drugiej zaś przedstawiono analizę widm mieszaniny rtęci i wodoru w nadfiolecie [13]. Część badań Jeżewskiego miała charakter pionierski, gdyż oprócz problemów widmowych, dotyczących cząsteczki wodoru rtęci, przeprowadził on dodatkowe badania warunków powstawania linii widmowych atomu rtęci przy granicy serii widmowej. Udało mu się zarejestrować przejścia związane z bardzo silnie wzbudzonymi atomami – dziś nazywanymi *atomami rydbergowskimi* – aż do wartości liczby kwantowej głównej  $n = 27$ . Atomy takie mają szereg niezwyklej własności, wywołanych m.in. tym, że orbita bohrowska takiego atomu dla  $n = 27$  ma promień około 100 nm, co powoduje, że wewnątrz tej orbity – w zależności od ciśnienia – może znajdować się kilkaset obcych atomów. Na szeroką skalę badania atomów rydbergowskich zostały podjęte dopiero po II wojnie światowej – a więc trzy dekady po eksperymentach Jeżewskiego – po wejściu do spektroskopii technik laserowych.



Maria Asterblum Pronerowa

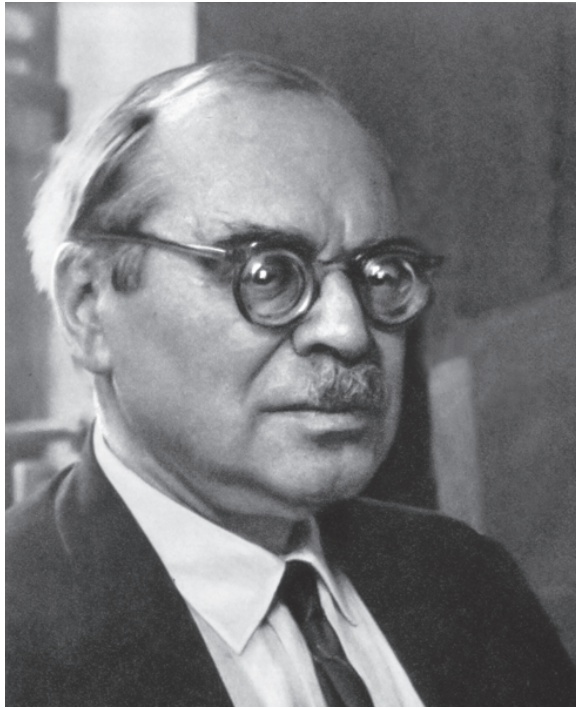
Należy dodać, że w roku 1927 zostały opublikowane jeszcze dwie prace Marii Asterblum, z których pierwsza była poświęcona badaniom czasu zaniku świecenia w parze rtęci [14], druga zaś dotyczyła pasm tła ciągłego widma pary rtęci [15].

Równoległe do badań świecenia fazy gazowej, w zespole Pieńkowskiego trwały od samego początku intensywne badania różnych form luminescencji roztworów ciekłych. W badaniach tych uczestniczyli studenci ostatniego roku studiów, czego przykładem jest Aleksander Jabłoński. W roku 1924, w ramach ćwiczeń w Pracowni Badań Fizycznych (odpowiednik późniejszej Pracowni Magisterskiej), opracował on nową metodę wyznaczenia współczynnika pochłaniania światła w ciałach fluoryzujących. Została ona szczegółowo opisana we wspólnej z Pieńkowskim pracy opublikowanej w „Sprawozdaniach i Pracach PTF” [16] oraz w innej wersji w czasopiśmie francuskim „Journal de Physique et le Radium” [17].

### 3. Grupa Pieńkowskiego na II Zjeździe Fizyków Polskich

W e wrześniu 1924 r. odbył się w Krakowie II Zjazd Fizyków Polskich, w którym uczestniczyła spora grupa fizyków z zespołu Pieńkowskiego. Warto nadmienić, że w sumie na tym Zjeździe wygłoszono 26 referatów, przy czym połowę stanowiły referaty wygłoszone przez fizyków warszawskich, z czego aż dziesięć z Zakładu Fizyki Doświadczalnej UW, kierowanego przez Pieńkowskiego. Sam Pieńkowski wygłosił dwa referaty poświęcone różnym aspektom świecenia opóźnionego w powietrzu i parach rtęci oraz jeden referat wspólnie z Jabłońskim na temat ich metody wyznaczania współczynnika absorpcji substancji fluoryzujących. Pozostałe siedem wygłosili współpracownicy Pieńkowskiego: Witold Bernhardt o zanikaniu świecenia zapóźnionego w powietrzu, Zofia Dębińska o nowoczesnych rentgenowskich aparatach laboratoryjnych, Władysław Majewski o świeceniu par rtęci w wyładowaniu bezelektrodowym, Jan Mazur o rozpylaniu katodowym stopów, Cezary Pawłowski o badaniach nad stałą dielektryczną ośrodków mętnych, Andrzej Sołtan o widmach pasmowych rtęci oraz Szczepan Szczeniowski o wydajności fluorescencji [18]. Tak liczny udział współpracowników Pieńkowskiego wśród prelegentów na II Zjeździe stanowił niewątpliwy dowód dominacji tematyki optycznej wśród fizyków polskich. Uczestnik tego wydarzenia, Aleksander Jabłoński, wspominał po latach, że:

każdy z ośrodków fizycznych starał się o wzięcie najliczniejszego i najaktywniejszego udziału w zjazdach. Aktywność ta była jednym z przejawów aktywności naukowej ośrodków. Najliczniejszy udział brała grupa fizyków (do której i ja należałem) z kierowanego przez prof. S. Pieńkowskiego Zakładu Fizyki Doświadczalnej UW. Grupę tę przewano żartobliwie „Cyrkiem Pieńkowskiego” [19].



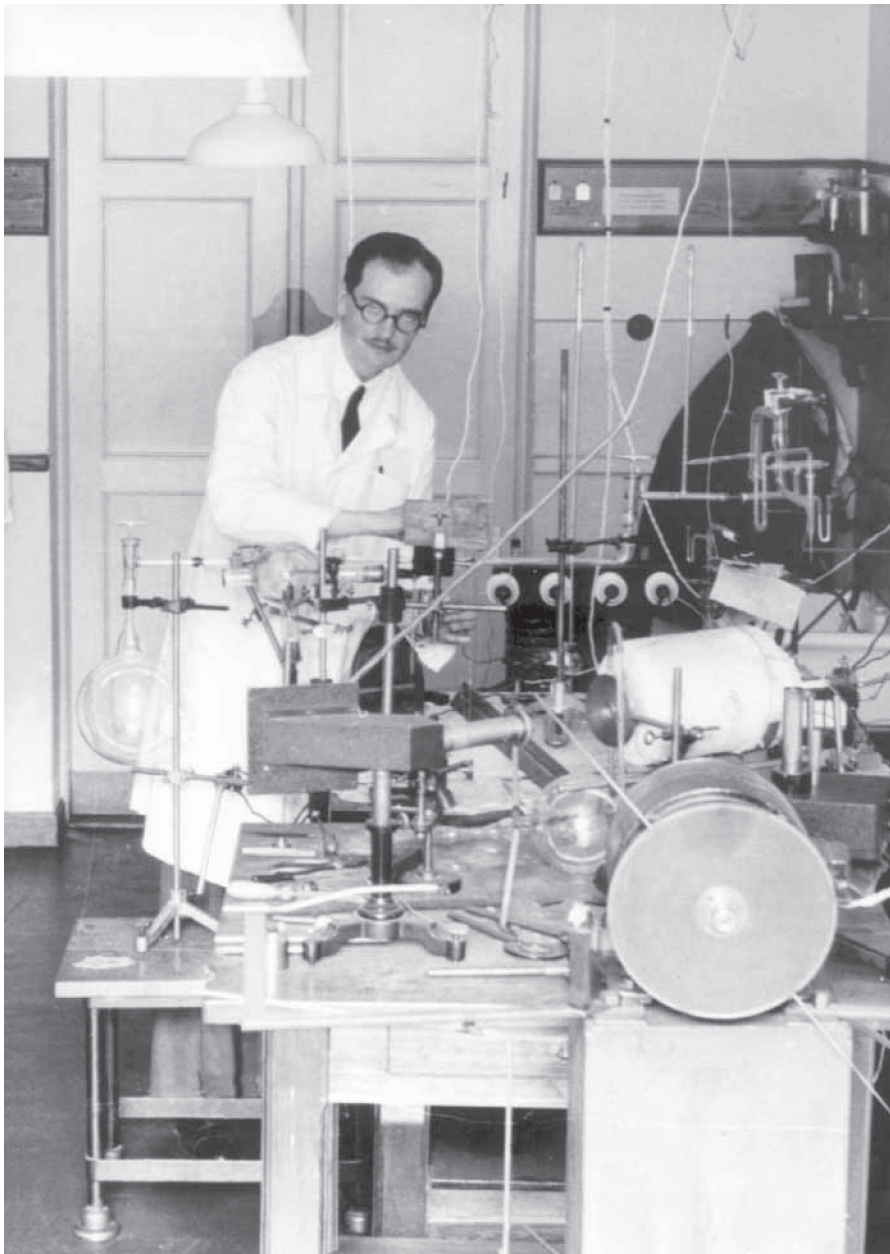
Szczepan Szczęśniowski



## 4. Luminescencja roztworów: Szczeniowski, Jabłoński, Starkiewicz

Przedstawione podczas II Zjazdu Fizyków Polskich przez Szczeniowskiego wyniki jego badań doświadczalnych dotyczących wydajności fluorescencji roztworów ciekłych miały charakter wstępny. Po Zjeździe Szczeniowski kontynuował te badania i ze względu na istniejące w literaturze kontrowersje przeprowadził krytyczną analizę otrzymanych wyników, które następnie opisał w dwóch artykułach ogłoszonych w latach 1927 [20] i 1928 [21]. W tym samym czasie Aleksander Jabłoński, zatrudniony na stanowisku młodszego asystenta w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej UW, prowadził w ramach swojej pracy doktorskiej badania nad wpływem długości fali światła wzbudzającego na rozkład natężeń w widmie fluorescencji roztworów barwników. Badania te, przeprowadzone dla roztworu fluoresceiny, wykazały, że rozkład natężeń fluorescencji roztworów nie zależy od długości fali wzbudzającej. Praca Jabłońskiego, w której te wyniki zostały opublikowane, rozstrzygnęła ostatecznie panujące wówczas kontrowersje na ten temat i wywarła istotny wpływ na dalszy rozwój badań nad luminescencją w Polsce i poza jej granicami [22]. Chociaż główny tekst pracy był w języku polskim, to miała ona obszerne streszczenie – ponad dwustronicowe – w języku francuskim, zawierające najważniejsze wyniki. To spowodowało, że szybko stała się znana w głównych ośrodkach na świecie zajmujących się tą problematyką. Dwie dekady później wyniki tej pracy zostały omówione w trzech najważniejszych monografiach poświęconych luminescencji: najpierw w książce Petera Pringsheima i Marcela Vogela *Luminescence of liquids and solids* [23], a następnie w monumentalnej monografii Petera Pringsheima *Fluorescence and phosphorescence*, nazywanej przez niektórych *biblią luminescencji* [24]. Wybitny znawca fizykochemii barwników, Theodor Förster, omówił wyniki tej pracy Jabłońskiego w swojej książce poświęconej fluorescencji związków organicznych [25]. Z perspektywy minionych dekad widać wyraźnie, że ta praca Jabłońskiego stanowiła jeden z kamieni milowych współczesnej fotofizyki i fotochemii.

Niezwykle ambitne badania prowadził w tym samym czasie Jerzy Starkiewicz, który skupił swoją uwagę na fotoluminescencji roztworów lepkich i stałych w niskich



Władysław Kapuściński w swej pracowni

temperaturach. Przedmiotem jego eksperymentów była eskulina, organiczny związek chemiczny wykazujący niebieską fluorescencję pod wpływem światła nadfioletowego. Wyniki tych badań ogłosił w „Biuletynie PAU” w 1928 roku [26]. W następnym roku opublikował dwie kolejne prace, z których pierwsza dotyczyła wpływu długości fali promieniowania wzbudzającego na widmo fluorescencji roztworów lepkich i stałych (szklitych) [27], druga zaś zawierała wyniki pomiarów widm fluorescencji benzolu w temperaturach bardzo niskich, około  $-180^{\circ}\text{C}$  [28]. Starkiewicz stwierdził, że w odróżnieniu od roztworów rozcieńczonych, które badał Jabłoński, dla roztworów lepkich i stałych widmo fluorescencji zależy od długości fali wzbudzającej, co wytłumaczono istnieniem różnych centrów fluorescencji i kilku różnych przejść elektronowych w cząsteczkach luminezujących.

Około roku 1930 Starkiewicz porzucił dziedzinę optyki i zajął się problematyką promieniotwórczości. Dzięki poparciu Pieńkowskiego uzyskał stypendium funduszu Carnegie-Curie i przez kilka lat pracował w laboratorium Marii Skłodowskiej-Curie w Paryżu [29]. W latach 1933–1934 współpracował z Ireną i Fryderykiem Joliot-Curie, prowadząc pomiary energii promieniowania gamma w przemianach jądrowych<sup>2</sup>. Wcześniej w laboratorium Marii Skłodowskiej-Curie pracował Cezary Pawłowski, który wprawdzie nie zajmował się problematyką optyczną, ale był przez wiele lat asystentem Pieńkowskiego i pod jego kierunkiem uzyskał doktorat w 1926 roku na podstawie badań dotyczących dielektryków. W latach późniejszych był on kierownikiem Pracowni Fizycznej w Instytucie Radowym w Warszawie.

---

<sup>2</sup> Po II wojnie światowej Starkiewicz pracował w Anglii, w Admiralty Research Laboratory w Teddington, gdzie wspólnie z Leonardem Sosnowskim i O. Simpsonem przeprowadził pionierskie badania z dziedziny fizyki półprzewodników, które przyczyniły się do zrozumienia efektów fizycznych zachodzących w złączu p-n („Nature” 1946, 158, s. 28; 1947; 159, s. 818). Profesor Sosnowski, twórca warszawskiej szkoły fizyki półprzewodników, wspominał po latach, że to prace wykonane wspólnie z Jerzym Starkiewiczem wprowadziły go w dziedzinę fizyki ciała stałego. W latach sześćdziesiątych XX wieku Starkiewicz wspólnie z Johnem W. Allenem pracował nad diodami elektroluminescencyjnymi na bazie fosforu galu aktywowanego cynkiem („J. Phys. Chem. Solids.” 1962, 23, s. 881).